UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

AVALIAÇÃO DE CÂMARA DE DESSORÇÃO DE METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS EM EFLUENTES DE REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO

Belinazir Costa do Espirito Santo

Belo Horizonte
2017

AVALIAÇÃO DE CÂMARA DE DESSORÇÃO DE METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS EM EFLUENTES DE REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO

Belinazir Costa do Espirito Santo

Belinazir Costa do Espirito Santo

AVALIAÇÃO DE CÂMARA DE DESSORÇÃO DE METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS EM EFLUENTES DE REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Saneamento

Linha de pesquisa: Tratamento de Águas Residuárias

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Leite de Souza

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2017

Santo, Belinazir Costa do Espirito.
S237a Avaliação de câmara de dessorção de metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos em efluentes de reatores UASB tratando esgoto doméstico [manuscrito] / Belinazir Costa do Espirito Santo – 2017.
viii, 131 f., enc.: il.

Orientador: Cláudio Leite de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 103-113.

1. Engenharia Sanitária - Teses. 2. Saneamento - Teses. 3. Metano - Teses. 4. Sulfeto de hidrogênio - Teses. 5. Reator UASB - Teses. 6. Esgotos - Teses. 7. Câmara de dessorção - Teses. I. Souza, Cláudio Leite de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos
Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte – BRASIL
Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br
http://www.smarh.eng.ufmg.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DE CÂMARA DE DESSORÇÃO DE METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS EM EFLUENTES DE REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO

BELINAZIR COSTA DO ESPIRITO SANTO

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. CLÁUDIO LEITE DE SOUZA - Orientador

Prof. MARCOS VON SPERLING

Prof. GUSTAVO RAFAEL COLLERE POSSETTI

Prof. JACKSON DE OLIVEIRA PEREIRA

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Prof. Nilo de Oliveira Nascimento
Coordenador

Versão Final aprovada por

Prof. Cláudio Leite de Souza
Orientador

Belo Horizonte, 28 de junho de 2017.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é dedicado:

A Deus, pela força e a luz que iluminou mais esta caminhada deveras importante na minha vida,

A minha família, meu tesouro, minha fortaleza, por todos os apoios, suporte, palavras e gestos de incentivo ao longo de toda a batalha,

Sem vocês, sem a pegada que vocês deixaram tão bem calcada em mim, nada disso seria possível,

Esta conquista é mais vossa do que minha,

Digo, a minha querida avó Maria Elisa,

Aos meus tios Carlos Afonso, Jerónima, Alexandre, Atanásio e Danilo,

E ao meu irmão Carlos Célio, pela amizade e companheirismo que demonstrou desde o início desta caminhada.

A minha senhorita, minha namorada Sandra Monteiro, por todo amor e carinho recebido, e pelos gestos de apoio e sinceridade que me deu argumentos para continuar na peleja.

Um agradecimento especial precisa constar nesta, aos padrinhos desta conquista: Gilmar Peixoto e Soraya Maria Freire da Silva, bem como à equipe da QualityData Consultoria Ltda.

Ao ilustre e competente grupo de pesquisa "Câmara de Dessorção", Roberto Glória, Lucas Machado e o nosso mestre Cláudio de Souza, saibam que foi uma honra aprender convosco.

Obrigado pelas contribuições, obrigado pelo profissionalismo, obrigado pela amizade. Eis que presenteio o resultado do trabalho de vocês. Esta conquista é nossa.

RESUMO

A presença dos gases metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente líquido de reatores UASB tratando esgoto doméstico tem sido uma problemática recorrente a preocupação de aproveitamento dos gases de potencial energético (metano em altas concentrações), o controle dos gases de efeito estufa (metano fugitivo em baixas concentrações) e os odorantes (sulfeto de hidrogênio). Este trabalho teve como objetivo realizar experimentos com aprimoramentos na técnica de câmara de desorção (CD) para controle desses gases dissolvidos no efluente. Tal unidade foi testada em escala piloto, com as características de altura útil de 1,0 e 1,5 m, para avaliar: os efeitos da variação de carga hidráulica superficial (CHS), efeitos da altura de queda, e efeitos de preenchimento na remoção dos gases metano e sulfeto de hidrogênio. Variando-se as relações entre vazões ar/líquido (rQ) em fluxo contracorrente na CD simples de 1,0 m, obtiveram-se eficiências de 50% de remoção de metano e 51% de sulfeto de hidrogênio nas condições de CHS de 1,0 m^3/m^2.min e rQ de 8,0. Em cargas baixas (CHS de 0,1 m^3/m^2.min) a CD simples de 1,0 m indicou que elevações da relação rQ não melhoram o desempenho do sistema. Os melhores resultados para esta fase operacional ocorreram no experimento de rQ de 54,7, alcançando eficiências de 61% de remoção do metano e 68% para sulfeto de hidrogênio, aquém dos 73% de remoção do metano observados anteriormente, quando se trabalhou com uma relação rQ de apenas 1,6. Não obstante, a câmara de dessorção de 1,5m de altura, operada em uma carga hidráulica intermediária, indicou que o aumento da altura de queda melhorou a eficiência de remoção do metano dissolvido para valores médios de 64% na rQ de 12,5, mas não houve incrementos para o sulfeto de hidrogênio dissolvido. Os resultados indicaram ainda que as melhores eficiências de controle desses gases conjugaram em determinadas dosagens de ar, cujas melhores relações rQ foram encontradas nas proporções de rQ de 8,0 para cargas altas e 1,6 para cargas baixas de efluente, e diluição do gás residual na ordem de 1,0% de metano e 300 ppm de sulfeto de hidrogênio. Utilizando a CD com preenchimento de anéis de plástico como meio de suporte, tais eficiências alcançaram 89% e 86%, respectivamente para os compostos metano e sulfeto de hidrogênio. Nesses casos, avaliou-se que o mecanismo de dessorção foi responsável pela remoção dos gases, e na condição de rQ muito baixa (0,1), houve recuperação do gás metano a 22%, e a oxidação foi o mecanismo predominante para a remoção de sulfeto de hidrogênio, e cerca de 3% do fluxo precipitou como enxofre elementar.

Palavras-chave: metano dissolvido, sulfeto de hidrogênio dissolvido, câmara de dessorção, reator UASB, esgoto doméstico.

ABSTRACT

The presence of methane gases and hydrogen sulfide dissolved in the liquid effluent of UASB reactors is a problem that has been recurrent the concern of recovery of the gases of potential energy (methane in high concentrations), control of greenhouse gases (fugitive methane in low concentrations) and odorants (hydrogen sulfide.). This work conducte experiments on the evolution of the desorption chamber (CD) technique to control these gases dissolved in the effluent. This chamber was tested in a pilot scale, with the useful height characteristics of 1.0 and 1.5 m, to evaluate: the effects of surface hydraulic load variation (CHS), fall height effects, and packed effects in the removal of methane and hydrogen sulfide. By varying the rQ ratio in the DC of 1.0 m, result in efficiencies of 50% for methane removal and 51% for hydrogen sulfide, under conditions of CHS of 1.0 m^3 / m^2.min and rQ at 8.0. At low affluent (CHS of 0.1 m^3 / m^2.min) the high rQ ratios did not improve system performance. The best results for this operational phase occurred in the rQ 54.7, with 61% removal efficiencies of methane and 68% of hydrogen sulfide. However, the 1.5 m high desorption chamber operated on an intermediate hydraulic load indicated that increasing the drop height improve the removal efficiency of the dissolved methane at mean values of 64% in the rQ 12.5. However, there were no increments for the dissolved sulfide gas. The results also indicated that the best control efficiencies were found in rQ 8.0 and 1.6 respectively. In these cases, the experiments shown high dilution of the residual (1.0% of methane and 300 ppm of hydrogen sulfide). When the DC was packed, such efficiencies reached 89% and 86% respectively for methane and hydrogen sulfide compounds. In these cases, it was possible to evaluate that the desorption mechanism was responsible for the recovery methane gas with 22%, and the oxidation, in turn, was the predominant mechanism for the removal of hydrogen and 3% was precipitated as elemental sulfur.

Keywords: dissolved methane, dissolved hydrogen sulfide, desorption chamber, UASB reactor, domestic wastewater.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ..... **vi**
LISTA DE TABELAS ..... **viii**
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS ..... **x**
1 INTRODUÇÃO **1**
2 OBJETIVOS **4**
2.1 Objetivo geral 4
2.2 Objetivos específicos 4
3 REVISÃO DA LITERATURA **5**
3.1 Reatores UASB para tratamento de esgoto doméstico 5
3.1.1 Características técnicas gerais *6*
3.1.2 Vantagens e limitações dos reatores UASB *11*
3.1.3 Previsão da formação de metano e sulfeto de hidrogênio em reatores UASB *13*
3.1.4 Desafios relacionados com a formação e controle de emissões de gases *16*
3.2 Transferência de massa líquido-gás 20
3.2.1 Equilíbrio líquido-gás *20*
3.2.2 Teoria de dois filmes *23*
3.3 Técnicas gerais de controle de gases dissolvidos 25
3.3.1 Aerador por gravidade *27*
3.3.2 Colunas de pratos *29*
3.3.3 Colunas de preenchimento *30*
3.3.4 Torres de "spray" *32*
3.4 Iniciativas de controle de emissões de gases em efluentes de UASB 33
3.4.1 Remoção e recuperação de metano *33*
3.4.2 Remoção e recuperação de sulfeto de hidrogênio *35*
3.4.3 Câmara de desorção de gases dissolvidos *37*
4 MATERIAL E MÉTODOS **44**
4.1 Área experimental e esgoto bruto 44
4.2 Aparato experimental 45
4.2.1 Reator UASB *45*
4.2.2 Câmara de dessorção (CD) *46*
4.3 Configurações experimentais 48
4.4 Plano de amostragens 50
4.5 Protocolos das análises laboratoriais 51
4.6 Cálculo do balanço de massa 52
4.7 Análises estatísticas 53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO **55**
5.1 Avaliação da variação da carga hidráulica superficial 56
5.1.1 Cargas altas *56*

5.1.2 Cargas baixas *66*
5.2 Síntese da avaliação da variação da CHS 75
5.3 Avaliação do aumento da altura de queda d'água 76
5.3.1 Controle de metano *77*
5.3.2 Controle de sulfeto de hidrogênio *81*
5.4 Avaliação do preenchimento com meio de suporte 84
5.4.1 Controle de metano *85*
5.4.2 Controle de sulfeto de hidrogênio *88*
5.5 Síntese da avaliação do aumento de altura e preenchimento 91
5.6 Balanço de massa 93
5.6.1 Balanço de massa de metano *93*
5.6.2 Balanço de massa de sulfeto de hidrogênio *94*
5.6.3 Oxidação de sulfeto a sulfato *95*
5.6.4 Oxidação de sulfeto a enxofre elementar *97*
6 CONCLUSÕES 100
7 RECOMENDAÇÕES 102
8 REFERÊNCIAS 103

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Desenho esquemático de um reator UASB. 7

Figura 3.2: Diagrama esquemático das rotas metabólicas da digestão anaeróbia. 14

Figura 3.3: Diagrama ternário da faixa explosiva de misturas de metano/ar/gás inerte. 19

Figura 3.4: Representação esquemática da teoria dos dois filmes. 24

Figura 3.5: Diagrama esquemático para seleção do processo de aeração. 26

Figura 3.6: Desenho esquemático de coluna de pratos perfurados. 30

Figura 3.7: Desenho esquemático de coluna de preenchimento (detalhe: meio de suporte). 31

Figura 3.8: Desenho esquemático de torre de "spray". 32

Figura 3.9: Desenho esquemático de estrutura de queda. 38

Figura 3.10: Desenho esquemático de uma CD. 40

Figura 4.1: Localização do CePTS na ETE Arrudas. 44

Figura 4.2: Diagrama esquemático do aparato experimental UASB + CD. 46

Figura 4.3: Desenho esquemática de um módulo da CD de acrílico. 47

Figura 4.4: Diagrama esquemático do aparato experimental UASB + CD e pontos de coletas (Detalhe: foto de CD modular de H de 1,5 m utilizado nos experimentos). 50

Figura 4.5: Desenho esquemático de fluxos de massas. 53

Figura 5.1: Concentrações de metano dissolvido na CD em condições de alta carga. 58

Figura 5.2: Box-Whiskers de eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de alta carga. 59

Figura 5.3: Box-Whiskers de concentração de metano no gás residual da CD em condições de alta carga. 61

Figura 5.4: Concentrações de sulfeto de hidrogênio na CD em condições de alta carga. 63

Figura 5.5: Box-Whiskers de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de alta carga. 64

Figura 5.6: Box-Whiskers de concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de alta carga 66

Figura 5.7: Concentrações de metano dissolvido na CD em condição de baixa carga. 68

Figura 5.8: Box-Whiskers de eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de baixa carga. 69

Figura 5.9: Box-Whiskers de concentração de metano no gás residual da CD em condições de baixa carga. 70

Figura 5.10: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condição de baixa carga. 72

Figura 5.11: Box-Whiskers de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de baixa carga. 73

Figura 5.12: Box-Whiskers de concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de baixa carga. 74

Figura 5.13: Curvas de eficiências de remoção de metano dissolvido na CD, em condições de alta e baixa carga. 75

Figura 5.14: Curvas de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD, em condições de alta e baixa carga. 76

Figura 5.15: Concentrações de metano dissolvido na CD em condição de aumento de altura. 78

Figura 5.16: Box-Whiskers de eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condição de aumento de altura. 79

Figura 5.17: Box-Whiskers de concentração de metano no gás residual da CD em condição de aumento de altura. 80

Figura 5.18: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condição de aumento de altura. 81

Figura 5.19: Box-Whiskers de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condição de aumento de altura. 82

Figura 5.20: Box-Whiskers de concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condição de aumento de altura. 83

Figura 5.21: Concentrações de metano dissolvido na CD em condições de preenchimento. 85

Figura 5.22: Box-Whiskers de concentração de metano no gás residual da CD em condições de preenchimento. 86

Figura 5.23: Box-Whiskers de concentração de metano no gás residual da CD em condições de preenchimento. 87

Figura 5.24: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de preenchimento. 89

Figura 5.25: Box-Whiskers de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de preenchimento. 90

Figura 5.26: Box-Whiskers de concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de preenchimento. 91

Figura 5.27: Curvas de eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de aumento de altura de queda e preenchimento.....91

Figura 5.28: Curvas de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de aumento de altura de queda e preenchimento. 92

Figura 5.29: Gráficos de distribuição de frequência de sulfetos na CD em condições de preenchimento (Fase F.1). 96

Figura 5.30: Gráficos de distribuição de frequência de sulfetos na CD em condições de preenchimento (Fase F.2). 97

Figura 5.31: Fotografias da vista frontal da (a) configuração experimental “Fase F.2” e (b) detalhe da parede da unidade CD. 98

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Tempos de detenção hidráulica em reatores UASB. 10
Tabela 3.2: Vantagens e desvantagens do tratamento de esgotos por reatores UASB. 12
Tabela 3.3: Principais efeitos de gases H_2S ao ser humano. 13
Tabela 3.4: Limites de explosão para o metano no ar e as concentrações de segurança. 18
Tabela 3.5: Valores das constantes da lei Henry para CH_4 em H_2S dissolvidos em água. 21
Tabela 3.6: Características de sistemas de separação líquido-gás. 27
Tabela 3.7: Experiências de unidades de pós-tratamento de metano. 34
Tabela 3.8: Dados de parâmetros e principais resultados de sistemas de CD e correlatos. 42
Tabela 4.1: Dados de projeto dos reatores UASB. 45
Tabela 4.2: Características dos módulos da CD. 47
Tabela 4.3: Etapas experimentais com a CD. 48
Tabela 4.4: Especificações dos equipamentos CD utilizados nos experimentos. 48
Tabela 4.5: Especificações dos equipamentos de exaustão utilizados nos experimentos. 49
Tabela 4.6: Especificações do meio de enchimento/suporte utilizados nos experimentos. 49
Tabela 4.7: Dados de operação e monitoramento das fases experimentais. 49
Tabela 4.8: Rotinas de coletas e análises nos experimentos com a CD. 51
Tabela 4.9: Métodos analíticos utilizados no plano de ensaios. 51
Tabela 4.10: Variáveis independentes utilizadas nos cálculos de balanço de massa de experimentos de recuperação. 52
Tabela 5.1: Características de esgoto e efluente do reator UASB. 55
Tabela 5.2: Parâmetros operacionais de experimentos de alta carga. 56
Tabela 5.3: Concentrações de metano na CD em condições de alta carga. 57
Tabela 5.4: Eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de alta carga. 59
Tabela 5.5: Concentração de metano no gás residual da CD em condições de alta carga. 60
Tabela 5.6: Concentrações de sulfeto de hidrogênio na CD em condições de alta carga. 62
Tabela 5.7: Eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de alta carga. 63
Tabela 5.8: Concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de alta carga. 65
Tabela 5.9: Parâmetros operacionais de experimentos de baixa carga. 66
Tabela 5.10: Concentrações de metano dissolvido na CD em condição de baixa carga. 67
Tabela 5.11: Eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de baixa carga. 68
Tabela 5.12: Concentração de metano no gás residual da CD em condições de baixa carga. 69
Tabela 5.13: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condição de baixa carga. 71
Tabela 5.14: Eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de baixa carga. 72
Tabela 5.15: Concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de baixa carga. 73
Tabela 5.16: Parâmetros operacionais de experimentos para CD com aumento da altura de queda. 77
Tabela 5.17: Concentrações de metano dissolvido na CD em condição de aumento de altura. 77
Tabela 5.18: Eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condição de aumento de altura. 78

Tabela 5.19: Concentração de metano no gás residual da CD em condição de aumento de altura. 80

Tabela 5.20: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condição de aumento de altura.....81

Tabela 5.21: Eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido em CD na condição de aumento de altura. 82

Tabela 5.22: Concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condição de aumento de altura. 83

Tabela 5.23: Parâmetros operacionais de experimentos para CD com preenchimento.....84

Tabela 5.24: Concentrações de metano dissolvido na CD em condições de preenchimento. 85

Tabela 5.25: Eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de preenchimento. 86

Tabela 5.26: Concentração de metano no gás residual da CD em condições de preenchimento. 87

Tabela 5.27: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de preenchimento. 88

Tabela 5.28: Eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de preenchimento. 89

Tabela 5.29: Concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de preenchimento. ...90

Tabela 5.30: Dados de balanço de massa de metano na CD em condições de preenchimento. 93

Tabela 5.31: Dados de balanço de massa de sulfeto de hidrogênio na CD em condições de preenchimento. 94

Tabela 5.32: Concentrações de sulfato na CD em condições de preenchimento. 95

Tabela 5.33: Resultados das análises de sulfeto de hidrogênio dissolvido de experimentos de recuperação. 98

Tabela 5.34: Dados de balanço de massa para sulfato e enxofre elementar na CD do experimento de recuperação. 99

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Área transversal
As	Área superficial
AMBR	Reator anaeróbio com membrana
Atm	Atmosfera (unidade de medida de pressão)
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CD	Câmara de dessorção
CePTS	Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento
C_{eq}	Concentração de equilíbrio
C_A	Concentração de composto no líquido
C_G	Concentração de composto no gás
CHS	Carga hidráulica superficial
CHV	Carga hidráulica volumétrica
CH_4	Metano
CO	Monóxido de carbono
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
COT	Carga orgânica total
COV	Carga orgânica volumétrica
CO_2	Dióxido de carbono
ºC	Graus Celsius (unidade de medida de temperatura)
D	Dia (unidade de medida de tempo)
D	Diâmetro
DAFA	Digestor anaeróbio de fluxo ascendente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DQO	Demanda química de oxigênio
Dr.	Doutor
E	Eficiência
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (sigla em inglês, *United States Environmental Protection Agency*)
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FA	Filtro anaeróbio
Fe	Ferro
FUNASA	Fundação Nacional da Saúde
G	Grama (unidade de medida de massa)
G	Aceleração da gravidade
G_y	Carga (taxa) de massa de gás residual
G_y	Carga (taxa) de massa de líquido (inicial)
h	Hora (unidade de medida de tempo)

H	Altura
HS^-	Íon sulfeto de hidrogênio
h^{-1}	Inverso de hora (unidade de medida de renovação)
H’	Altura de coluna de líquido
H*	Altura de empacotamento (preenchimento)
H_2	Gás hidrogênio
H_2O	Água
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
K	Kelvin (unidade de medida de temperatura)
Kg	Quilograma (unidade de medida de massa)
K_G	Coeficiente de transferência parcial de massa para a fase gasosa
K_H	Constante da lei de Henry em termos de pressão parcial
K_{Hap}	Constante da lei de Henry aparente
K_H’	Constante da lei de Henry em termos de fração molar
k_L	Coeficiente de transferência parcial de massa para a fase líquida
K_L	Coeficiente de transferência global de massa
L	Litro (unidade de medida de volume)
LE	Lagoa de estabilização
LIE	Limite inferior de explosão
LSE	Limite superior de explosão
M	Metro (unidade de medida de distância)
M	Peso molecular
máx.	Máximo
Mg	Miligrama (unidade de medida de massa)
MG	Minas Gerais (Estado Brasileiro)
Min	Minuto (unidade de medida de tempo)
Mn	Manganês
MOD.	Modelo
Mol	Mol (unidade de medida de quantidade de matéria)
MW	Megawhatt (unidade de medida de potência)
m^2	Metro quadrado (unidade de medida de área)
m^3	Metro cúbico (unidade de medida de volume)
N	Número de renovações da atmosfera da câmara
NA	Número de Avogadro
Nº	Número
N_2	Gás nitrogênio
OD	Oxigênio dissolvido
O_2	Gás oxigênio
P	Pressão total
P_g	Pressão parcial de gás

pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Constante de acidez
Ppm	Partes por milhão (unidade de medidas concentração)
Prof.	Professor
PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
PVC	Policloreto de vinila (material de plástico)
p.	Página
Q	Vazão de líquido
Qg	Vazão de gás
rQ	Relação de vazões ar/líquido
rQs	Relações de vazões ar/líquido (plural do parâmetro rQ)
R	Constante universal dos gases perfeitos
RAFA	Reator anaeróbio de fluxo ascendente
RAFAALL	Reator anaeróbio de fluxo ascendente através do leito de lodo
RALF	Reator anaeróbio de leito fluidizado
ReNTED	Rede Nacional de Tratamento de Esgotos Descentralizados
Rv	taxa de transferência de massa
S	Concentração na fase líquida
S_g	Concentração na fase gasosa
SMARH	Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos
SO_4^{2-}	Íon de sulfato
SS	Sólidos suspensos
SSed	Sólidos sedimentáveis
S_2O_3	Tiossulfato
S^0	Enxofre elementar
S^{2-}	Íon de enxofre
t_c	Tempo de contato ar/líquido
T	Temperatura
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TS	Tanque séptico
TWh	Terrawatt-hora (unidade de medida de energia)
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (sigla em inglês, *Upflow Anaerobic Sludge Blanker*)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
V	Volume
Va	Velocidade ascencional
Xa	Fração molar de um composto
Y_b	Concentração de gás soluto no ar
Δ	Delta (símbolo de diferença linear entre duas variáveis)
ΔH	Diferença de altura (altura do módulo da câmara)
ΔH^o_{diss}	Entalpia padrão de dissociação de um composto

Γ	Coeficiente de atividade
A	Constante empírica na eficiência de reator UASB em termos de DQO
δ	Espessura de filme em teoria de transferência de massa

1 INTRODUÇÃO

Dentre as tecnologias de tratamento de esgoto doméstico, destacam-se os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo - UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). O reator UASB, desenvolvido pelo Prof. Gatze Lettinga e sua equipe na década de 70, na Universidade Wageningen – Holanda, é uma unidade de tratamento de esgoto em fluxo ascendente, que possibilita o transporte dos efluentes através de uma região que contém uma elevada concentração de microrganismos anaeróbios (leito de lodo). Recebendo uma carga orgânica, a digestão anaeróbia tem como subprodutos: o lodo, contendo agregados de microrganismos, nutrientes e patógenos; a camada de materiais flutuantes na superfície líquida, denominada escuma; o biogás contendo constituintes como metano, sulfeto de hidrogênio, gás carbônico e nitrogênio; e o efluente clarificado (CHERNICHARO, 2007).

Com a vantagem do clima tropical, a partir dos anos 80, iniciou-se na América Latina o estudo e a aplicação desse processo anaeróbio para o tratamento de esgotos, que tiveram por base os trabalhos do Prof. Lettinga e colegas (HEERTJES & VAN DER MEER; 1978; LETTINGA & VINKEN, 1980; LETTINGA *et al.*, 1980; LETTINGA *et al.*, 1983), o reator UASB tornou-se familiar entre os projetistas e pesquisadores brasileiros. Tal popularidade e aplicação no Brasil levou a configurações adaptadas e várias denominações, mas consagrou-se no mundo todo pela nomenclatura inglesa original dada por Lettinga: UASB.

Os reatores UASB permitiram a ampla aceitação mundial da tecnologia anaeróbia como alternativa viável para sistemas de tratamento de esgoto doméstico, por apresentarem boa eficiência na remoção da carga orgânica, reduzida demanda por área e simplicidade operacional. Como consequência, houve redução dos custos e melhoria do processo de estabilização, com tempo de detenção bastante baixo, tornando competitivo o processo anaeróbio com os processos aeróbios, e viabilizando o seu uso em larga escala.

Apesar de tais vantagens fundamentais, o reator UASB traz consigo certos aspectos desfavoráveis ou que ainda precisam de aprimoramentos técnicos, tais como a produção de escuma, a quantificação do metano no biogás e a remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás e também dissolvido no efluente líquido.

Tendo em vista que esses gases podem conter características poluentes ao meio ambiente ou danosas às estruturas dos sistemas de esgoto, tem sido recorrente a preocupação com a recuperação desses gases de potencial energético (metano em altas concentrações), o controle dos gases de efeito estufa (metano fugitivo) e os odorantes (sulfetos, mercaptanas, etc).

Verifica-se, portanto, que os gases sulfeto de hidrogênio e metano são as maiores preocupações nos sistemas de esgotos. O sulfeto (H_2S), caracterizado por cheiro característico de "ovo podre", é um dos principais responsáveis pelos maus odores causados em estações de tratamento de esgoto (ETEs), causando incômodos e danos à saúde humana. Além disso, esse mesmo gás traz um dos principais desafios para as empresas de saneamento, devido ao seu alto poder de corrosão de concretos e metais utilizados nas estruturas das ETEs e nas próprias redes de conduto. O metano (CH_4), a seu turno, é um gás de efeito estufa e que apresenta risco de explosão, e requer instalações seguras e monitoradas.

Devido ao fenômeno de solubilidade, parcelas desses constituintes gasosos tendem a permanecer dissolvidas no líquido, e assim sair com o efluente tratado e/ou encontrar outra rota de desprendimento (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994; NOYOLA *et al.*, 2006). Por essa via, esses poluentes podem desencadear preocupantes questões ambientais como as de desprendimento para a atmosfera. Portanto, o controle dos componentes gasosos dissolvidos no efluente líquido do reator é necessário, e as técnicas aportam-se como metodologias de remoção e recuperação, através de processos de inibição, seletividade de formação de compostos e unidades de pós-tratamento.

Em termos de controle de compostos odorantes, as técnicas mais atraentes têm sido os biofiltros (ARNESEN & SAMPAIO, 2013), a microaeração (KRAYZELOVA *et al.*, 2014) e a aplicação de oxidantes seletivos (MARIN *et al.*, 2013).

Para remoção de metano, verificam-se estudos com reatores anaeróbios com membrana (YEO *et al.* (2015), reatores de migração de lodo entre camadas, microaeração com injeção do biogás recirculado (HARTLEY & LANT, 2006) e alguns relatos apontavam que a solução teria suporte na técnica de *stripping* (KELLER & HARTLEY, 2003).

Recentemente, as técnicas básicas de separação de fases líquido-gás, prevalecidas pelo contato ar/líquido, vêm sendo testadas em unidades de pós-tratamento. Em sua maioria, propõem o controle desses gases aplicando meios de suporte para promover a remoção tanto por desprendimento como pela oxidação bioquímica (HATAMOTO *et al*., 2010; MATSUURA *et al., 2015*).

Portanto, as soluções apontadas para a melhoria da qualidade do tratamento com a remoção de gases dissolvidos apresentam-se ainda em fase experimental inicial, pouco desenvolvidas, com evidentes lacunas e parâmetros de dimensionamento e operação pouco definidos e otimizados.

Na linha de pesquisa de sistemas de pós-tratamento de separação das fases líquido/gás, um estudo de Chernicharo *et al.* (2015) aponta um tipo de experimento que utiliza uma câmara de dessorção (CD) de gases dissolvidos, como um sistema com funcionamento e operação simplificados que podem responder com robustez e eficiências no tratamento, sem perder de vista as premissas colocadas por Lettinga (1995) e Von Sperling (1995) de soluções adaptadas ao perfil socioeconômico das comunidades de países em desenvolvimento. Assim, a proposta de grande interesse seria uma unidade compacta, de atmosfera controlada, praticando a remoção de metano e sulfeto de hidrogênio, por meio da queda de líquido e agitação em seu interior, com baixa introdução de energia.

Nesse sentido, a partir de resultados inicias verificando eficiências de remoção de 73% para metano e 57% para sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente de reator UASB (GLÓRIA *et al*., 2016), o presente trabalho de pesquisa buscou evoluções experimentais na técnica de Câmara de Dessorção de modo a avaliar as faixas operacionais de eficiência de remoção e, eventualmente, recuperação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o uso da técnica de Câmara de Dessorção para remoção de metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente de reatores UASB tratando de esgoto doméstico.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito de diferentes relações de vazões ar/líquido no desempenho de uma Câmara de Dessorção Simples piloto;
- Avaliar o efeito de diferentes cargas hidráulicas superficiais no desempenho de uma Câmara de Dessorção Simples piloto;
- Avaliar o efeito da altura de queda no desempenho de uma Câmara de Dessorção Simples piloto;
- Avaliar uma Câmara de Dessorção com Preenchimento na remoção e recuperação dos gases dissolvidos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

As tecnologias anaeróbias de tratamento de águas residuárias têm ganhado grande popularidade com o passar dos anos visto suas vantagens, tais como: custo de implantação e operacional reduzidos, baixos requisitos de área e baixa produção de lodo (CHERNICHARO, 2007).

Dentre essas tecnologias, destacam-se os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket - UASB*), os quais são largamente utilizados principalmente em países de clima tropical, visto a sua elevada eficiência na remoção de matéria carbonácea e reduzida produção de lodo se comparado com tecnologias aeróbias como, por exemplo, o sistema de lodos ativados (LETTINGA & HULSHOFF, 1991).

A tecnologia de reatores UASB é o sistema de tratamento anaeróbio com maior aplicabilidade no Brasil para o tratamento de esgotos domésticos. Tal popularização se deve a vantagens adicionais, tais como: pequeno consumo energético, produção do gás metano que pode ser reaproveitado energeticamente, preservação da biomassa sem que haja a alimentação do reator por vários meses, tolerância a elevadas cargas orgânicas, aplicação em pequena e grande escala (CHERNICHARO, 2007).

3.1 Reatores UASB para tratamento de esgoto doméstico

O tratamento anaeróbio de esgoto doméstico em décadas passadas era pouco utilizado em relação ao tratamento aeróbio. Um sistema convencional de lodos ativados pode promover remoções de 90 a 95% da DBO (demanda bioquímica de oxigênio) do esgoto bruto, quando operado corretamente. Por outro lado, um sistema de tanque séptico para tratamento primário chega à faixa de 30 a 50% de eficiência de remoção de DBO (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 2007; METCALF & EDDY, 2016).

Conforme registram Van Haandel & Lettinga (1994), o primeiro sistema de tratamento anaeróbio que demonstrou a viabilidade técnica de se aplicar a cargas elevadas foi o filtro anaeróbio. Demonstrado em primeiros trabalhos do final da década de sessenta, atualmente considerada uma tecnologia consolidada para o tratamento de esgotos domésticos e de inúmeros esgotos industriais.

Lima (1998) descreve que a fim de adaptar a baixa taxa de crescimento das bactérias metanogênicas, que exigem longos tempos de retenção celular, foram necessários longos tempos de detenção hidráulica, necessitando unidades de grandes volumes, tendo assim, um alto custo de implantação dos sistemas anaeróbios.

Portanto, os reatores UASB, nos quais o tempo de detenção hidráulica está dissociado do tempo de retenção de sólidos, permitiram a ampla aceitação mundial dessa tecnologia anaeróbia como alternativa viável para sistemas de tratamento de esgoto doméstico, com ótima eficiência na remoção da carga orgânica presente, sendo pequena a demanda por área e simples a operação (VAN LIER *et al*., 2001). Como consequência, houve redução dos custos e melhoria do processo de estabilização, com tempo de detenção reduzidos, tornando competitivo o processo anaeróbio com os processos aeróbios, e viabilizando o seu uso em larga escala.

A popularidade e aplicação no Brasil, levou a configurações adaptadas e várias denominações (RAFA, DAFA, RAFAALL, RALF, entre outros), mas consagrou-se no mundo todo pela nomenclatura original inglesa dada por Lettinga: UASB. Jordão & Pessoa (2009) relatam que no início da sua concepção o reator UASB era aplicado exclusivamente a esgotos com alta concentração de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) ou demanda química de oxigênio (DQO), como é o caso de despejos industriais específicos. Esgotos domésticos com baixa concentração de matéria orgânica só vieram a ter este processo aplicado com êxito a partir da metade dos anos 90. Relatam ainda que devido à sua operação extremamente simples e econômica este processo tem sido estudado e aprimorado, principalmente, em países em desenvolvimento, como o Brasil, Colômbia, México e Índia.

3.1.1 Características técnicas gerais

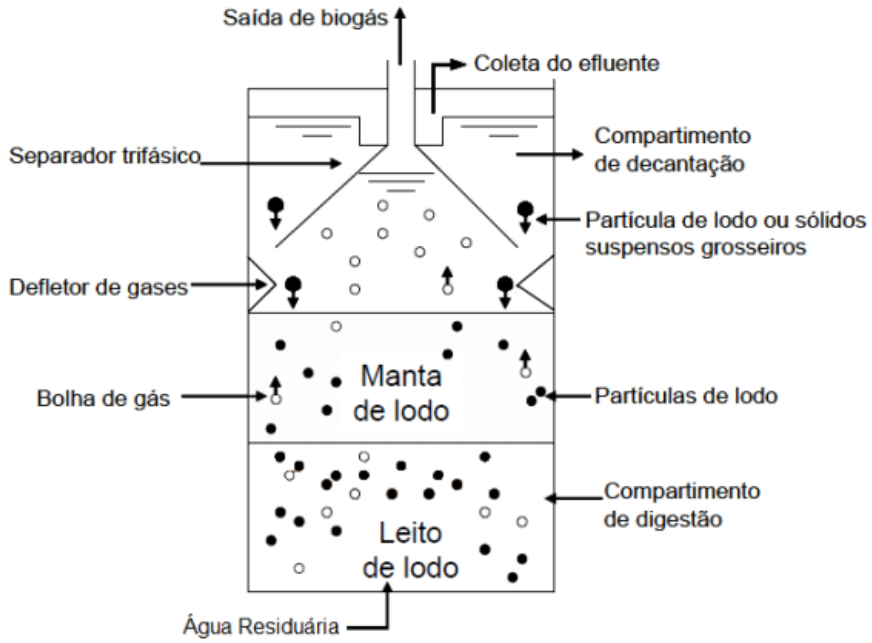
O reator UASB, desenvolvido pelo Prof. Gatze Lettinga e sua equipe na década de 70, na Universidade Wageningen – Holanda, é uma unidade de tratamento de fluxo ascendente, possibilitando o transporte das águas residuárias através de uma região que apresenta elevada concentração de microrganismos anaeróbios. Este tratamento em manta de lodo consiste basicamente de um tanque Imhoff[1] de fluxo vertical, apresentando câmaras de

[1] Tanque Imhoff: considerado um melhoramento em relação ao funcionamento do tanque séptico, pois é um tanque desenvolvido em dois compartimentos, um decantador na parte superior, na qual os sólidos sedimentam e passam para uma câmara separada onde ocorre a digestão anaeróbia, evitando assim, a volta

sedimentação e digestão anaeróbia sobrepostas, com diferenças fundamentais no esquema de distribuição de esgoto afluente, coleta de gases, gerenciamento do lodo e, sobretudo, nos ganhos de TDH e eficiência. Fisicamente, o sistema é bastante simples e consiste de uma entrada, onde o afluente é, em geral, uniformemente distribuído, localizado no fundo do reator, e passa por um separador de fases enquanto escoa em direção à superfície.

Conforme representado no desenho esquemático da Figura 3.1, o reator de manta de lodo é um digestor biológico, de fluxo ascendente com separação física e retenção/recirculação de lodo dentro da própria unidade.

Figura 3.1: Desenho esquemático de um reator UASB.



Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

Em termos do processo de tratamento, ao receber um afluente de suficiente carga orgânica, a digestão anaeróbia em reatores UASB tem como subprodutos: o lodo, contendo agregados de microrganismos, nutrientes e patógenos; a camada de materiais flutuantes na superfície líquida, denominada escuma; o biogás contendo elementos como metano, sulfeto de hidrogênio e gás carbônico; e o efluente contendo compostos dissolvidos (por exemplo, metano e sulfeto) e particulados (CHERNICHARO, 2007).

de sólidos para a zona de sedimentação (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994). O tempo de residência do líquido é em torno de algumas horas, o lodo é removido em geral no período de 20-30 dias; unidade de tratamento para pequenas comunidades, simples construção e manutenção (LIMA, 2006).

3.1.1.1 Princípios de funcionamento

O esgoto afluente após entrar e ser distribuído, pelo fundo do reator UASB, flui pela zona de digestão, onde se encontra o leito de lodo biológico denso e de elevada atividade metabólica anaeróbia, ocorrendo a mistura do material orgânico nela presente com o lodo. O perfil de sólidos no reator varia de muito denso e com partículas maiores de elevada capacidade de sedimentação próximas ao fundo (leito de lodo), até um lodo mais disperso e leve, próximo ao topo do reator (manta de lodo). Um dos princípios fundamentais do processo é a sua capacidade em desenvolver uma biomassa de grande atividade no reator. Essa biomassa pode se apresentar em flocos ou em grânulos (1 a 5mm de tamanho) (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

Os sólidos orgânicos suspensos e dissolvidos são hidrolisados, biodegradados e digeridos através de uma transformação anaeróbia, resultando na produção de biogás e no crescimento da biomassa bacteriana. O biogás segue em trajetória ascendente com o líquido, após este ultrapassar a camada de lodo, em direção ao separador de fases.

Na parte superior do separador de fases, por sua vez, ocorre uma tranquila favorável a sedimentação dos sólidos. Os flocos de lodo que eventualmente são arrastados para a parte superior do reator entram nesta zona que proporciona uma diminuição da velocidade do líquido, devido à área disponível para o escoamento ascensional aumentar gradativamente, tornando possível que, a uma determinada altura, a velocidade de arraste se torne menor que a velocidade de sedimentação do floco de lodo. Isto possibilita que este material sólido que passa pelas aberturas no separador de fases, alcançando a zona superior do reator, possa se sedimentar sobre a superfície inclinada do separador de fases.

Assim, o acúmulo sucessivo de sólidos implicará consequentemente, no aumento contínuo do peso desse material, o qual, em um dado momento, quando o acúmulo dos flocos for relativamente grande, então, deslizarão, voltando para a zona de digestão, na parte inferior do reator, e assegurando tempo de detenção e altas concentrações do lodo ativo no reator. O fluxo em movimento descendente do lodo desgaseificado opera em contracorrente ao fluxo hidráulico dentro do digestor e serve para promover a mistura necessária para um contato eficiente entre bactérias e o esgoto homogeneamente distribuído.

Na zona de digestão, há a formação e liberação das bolhas de biogás para a parte superior do reator até encontrarem uma interface líquido/gás abaixo do separador de fases, onde se desprendem, formando uma fase gasosa. As bolhas de gás, uma vez separadas do lodo, são direcionadas pelas placas defletoras até a canalização de saída.

Mais abaixo do perfil do reator, os defletores de gás abaixo das aberturas têm como principal função servir como obstáculos a fim de desviar a trajetória das bolhas de biogás que se formam verticalmente abaixo das aberturas do separador de fases, evitando que passem pelas aberturas criando turbulência na zona de sedimentação. A fração líquida ou esgoto tratado continua em fluxo ascendente através do decantador, sendo retirada do reator mediante dispositivos de coleta do efluente (calhas coletoras).

3.1.1.2 Critérios de forma

A adaptação dos reatores UASB para tratamento de águas residuárias de baixa concentração (como os esgotos domésticos) tem levado a diferentes configurações em relação às concepções de estruturas cilíndricas e prismático-retangulares, utilizadas inicialmente para degradação de efluentes industriais.

Em relação à forma dos reatores em planta, estes podem ser circulares ou retangulares. Os reatores de seção circular são mais econômicos do ponto de vista estrutural, sendo mais utilizados para atendimento a pequenas populações, usualmente com uma unidade única. Para atendimento a populações maiores, quando a modulação se torna necessária, os reatores retangulares passam a ser mais indicados, uma vez que uma parede pode servir a dois módulos contíguos (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

3.1.1.3 Critérios de projeto

No projeto do reator tipo UASB, é utilizado o critério de carga hidráulica, tornando-se de fundamental importância os parâmetros TDH (tempo de detenção hidráulica) e V_a (velocidade ascensional) nos compartimentos de digestão e de decantação.

A conjugação da altura do reator e sua seção transversal deve ser tal que seja garantida a manutenção das velocidades ascensionais dentro das faixas adequadas. Assim, o volume do reator é relacionado à quantidade de esgotos aplicada diariamente, através de uma carga hidráulica volumétrica (CHV) que não deve ultrapassar o valor de 5,0 m^3/m^2.dia

para esgotos domésticos. Portanto, entendendo-se que o TDH é o inverso da CHV, o TDH mínimo de 4,8 horas (1/5 x 24 horas) deve ser respeitado (CHERNICHARO, 2007).

Por outro lado, o projeto do reator UASB deve considerar o fator ambiental de temperatura. A estabilização da atividade biológica é intimamente dependente da temperatura da massa líquida no interior do sistema. A influência da temperatura no processo de digestão neste tipo de reator pode ser contornada relacionando com o tempo de detenção do esgoto no interior do sistema, conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Tempos de detenção hidráulica em reatores UASB.

Temperatura do esgoto (ºC)	**TDH (h)**	
	Média diária	**Mínimo (picos de vazão – 4 a 6 h)**
15 – 17	10	7 – 8
18 – 21	8	8 – 9
22 – 25	7	4 – 6
> 25	6	4

Fonte: Adaptado de Lettinga & Hulshoff (1991) e ABNT (2011).

3.1.1.4 Critérios de eficiência

O sucesso do processo anaeróbio depende fundamentalmente da manutenção dentro dos reatores, de uma biomassa adaptada com elevada atividade microbiológica e resistência a choques. Portanto, o cultivo de um lodo anaeróbio de boa qualidade é conseguido por meio de um processo cuidadoso de partida, durante o qual a seleção da biomassa é imposta, permitindo que o lodo mais leve, de má qualidade, seja arrastado para fora do sistema, ao mesmo tempo que o lodo de boa qualidade é retido. O lodo mais denso, normalmente, se desenvolve junto ao fundo do reator e apresenta uma concentração de sólidos totais da ordem de 40 g a 100 g SST/L. Usualmente, não se utiliza qualquer dispositivo mecânico de mistura, uma vez que estes parecem ter um efeito adverso na agregação do lodo, e, consequentemente, na formação de flocos (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

A previsão da eficiência de remoção do material orgânico por reatores UASB ainda vem sendo feita por meio de relações empíricas, obtidas em função do tempo de detenção hidráulica (Equação 3.1).

$$E_{DQO} = 100 \cdot (1 - 0{,}68 \times TDH^{-\propto}) \qquad \text{Equação (3.1)}$$

Em que, E_{DQO} é a eficiência do reator UASB em termos de remoção de DQO (%), TDH é o tempo de detenção hidráulica (h), α é constante empírica 0,68 (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994) e 0,35 (CHERNICHARO, 2007).

Portanto, a partir de experiências desenvolvidas na utilização de reatores UASB para tratamento de esgotos domésticos, com utilização dos procedimentos de operação já difundidos, Chernicharo (2007) registrou que, de fato, as eficiências de remoção de DQO (e DBO – demanda bioquímica de oxigênio) são afetadas de forma significativa, pelo tempo de detenção hidráulica do sistema, observando valores de 40 a 80% para a remoção de DQO, e de 40 a 90% para a remoção de DBO, em uma faixa de 2,5 a 30 horas, respectivamente. Além disso, outras correlações de eficiências levantadas por Aisse *et al.* (2000) atestam que informações seguras de parâmetros como DBO e COT (carga orgânica total) também podem ser previstas em sistemas operando em escala real.

3.1.2 Vantagens e limitações dos reatores UASB

Os sistemas UASB como reatores anaeróbios de alta taxa encontraram grande aplicabilidade no Brasil devido às suas amplas vantagens, principalmente no que diz respeito a requisitos de área, simplicidade de operação, projeto e manutenção e redução média de matéria orgânica. Ademais, conforme cravaram Chernicharo *et al.* (2001), são diversas características favoráveis desses sistemas como o baixo custo, e baixa produção de lodo se comparado principalmente aos processos aeróbios convencionais, baixa demanda de energia e a conversão de parte da matéria orgânica biodegradável a biogás.

O reator UASB apesar de tais vantagens fundamentais, traz consigo certos aspectos como a escuma, o metano do biogás, gás sulfídrico e siloxanos que podem ter efeitos danosos, caso não sejam devidamente gerenciados.

A Tabela 3.2 lista as principais vantagens e desvantagens desse tipo de sistema anaeróbio. Conforme se verifica, os subprodutos gasosos dos processos oxidativos e fermentativos que ocorrem durante a estabilização do material orgânico na digestão anaeróbia, tanto podem se configurar como fontes de aproveitamentos vantajosos, por um lado, como, por outro, constituem-se em fatores limitantes dos sistemas UASB.

Tabela 3.2: Vantagens e desvantagens do tratamento de esgotos por reatores UASB.

Vantagens	Desvantagens
▪ Comparado com processos aeróbios convencionais	
o baixa produção de lodo	o possibilidade de exalar maus odores
o baixa demanda de área	o operação mais complexa
o baixo custo de implantação e operação	o partida pode ser lenta, necessita de inoculo
o baixo consumo de energia (estação elevatória)	o possibilidade de inibição bacteriana por um grade número de compostos
o produção de biogás metano (combustível de elevado poder calorífico)	o a bioquímica e microbiologia da digestão é complexa e ainda precisam ser estudadas
o boa desidratação de lodo	o possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável
o reinício de operação relativamente rápido	o remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos insatisfatória
o elevada concentração de lodo excedente	o necessita de pós-tratamento
o tolerância a elevadas cargas orgânicas	
o aplicabilidade em pequena e grande escala	
▪ comparado com processos anaeróbios: lagoa de estabilização (LE), tanque séptico (TS) e filtro anaeróbio (FA)	
o menor TDH que LE e TS	o maior interferência de flutuações de vazões que LE
o maior facilidade no controle de mau odor que LE	o operação mais complexa
o maior eficiência que LE e TS	o maior período de partida
o não necessita de suporte para microrganismos como os FA	

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

Tendo em vista que esses gases podem conter características poluentes ao meio ambiente ou danosas às estruturas dos sistemas de esgotos, assim, tem sido recorrente a preocupação com a recuperação dos gases de potencial energético (CH_4), o controle dos gases de efeito estufa (CH_4, CO_2, etc.) e os odorantes (H_2S, mercaptanas, etc.).

O gás sulfídrico (H_2S) caracterizado por forte cheiro de "ovo podre", é um dos principais responsáveis pelos maus odores causados em ETEs, causando incomodo e danos à saúde humana, podendo levar à morte se inalado em altas concentrações e se o mesmo se acumular em locais fechados (Tabela 3.3). Além disso, esse gás (H_2S) tem um dos principais desafios das empresas de saneamento, devido ao seu alto poder de corrosão de concretos e aços utilizados nas estações de tratamento de efluentes e nas redes de esgoto.

Tabela 3.3: Principais efeitos de gases H_2S ao ser humano.

Reação humana	Concentração de H_2S no ar (ppm)
Odor incomodo	0,1 – 3
Odor ofensivo	3 – 10
Náusea	10 – 50
Enjoo	50 – 100
Irritação respiratória	100 – 300
Edema pulmonar	300 – 500
Sistema nervoso atacado	500 – 1000
Letalidade	1000 – 2000

Fonte: Adaptado de Bonin *et al.* (1993).

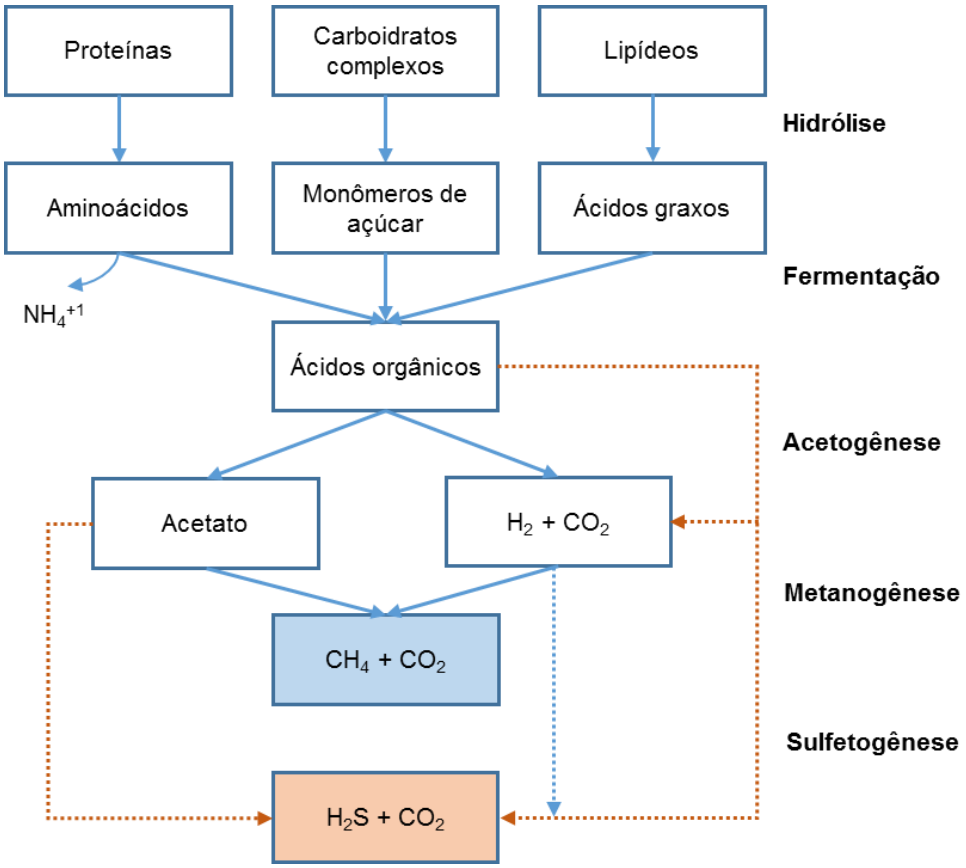
Quanto à geração do gás metano (CH_4), estão envolvidas questões de controle das emissões desse poluente causador de efeito estufa, porém, a produção deste composto é positiva devido ao seu potencial energético. Por outro lado, devido aos riscos de explosividade do CH_4 em contato com o ar, os sistemas para aproveitamento do seu potencial energético requerem instalações seguras e monitoradas.

3.1.3 Previsão da formação de metano e sulfeto de hidrogênio em reatores UASB

A decomposição anaeróbia no meio líquido em si, em função da atividade microbiana de conversão da matéria orgânica dos esgotos, tem como os produtos gasosos típicos CH_4 e CO_2.

Conforme sumariza o diagrama da Figura 3.2, o processo de digestão anaeróbia pode ser dividido em quatro fases fundamentais e sequenciais: hidrólise, acidogênese (fermentação), acetogênese e metanogênese (METCALF & EDDY, 2016). Normalmente, também em função de compostos oxidados de enxofre, especialmente dos sulfatos nas águas residuárias, podem estar presentes com frequência diferentes formas de sulfetos (H_2S, HS^-, etc), produtos da reação bioquímica da rota alternativa da sulfetogênese (CHERNICHARO, 2007). Portanto, a transformação da matéria orgânica hidrolisada em diversas substâncias químicas, no decurso da fermentação, processa-se através de uma cadeia de degradações sucessivas, devido a diferentes tipos de bactérias e arqueias. Essencialmente, distinguem-se duas fases nos processos de fermentação.

Figura 3.2: Diagrama esquemático das rotas metabólicas da digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

A primeira fase, a etapa acidogênese, é uma transformação das moléculas orgânicas em ácidos graxos, sais e gases, através do metabolismo fermentativo, e degradados em principalmente, ácidos orgânicos.

Em sequência, a etapa de acetogênese os produtos da fermentação são transformados em uma mistura gasosa, essencialmente, constituída por CH_4 e CO_2. A etapa posterior, a metanogênese, os microrganismos metanogênicos realizam a conversão de compostos orgânicos em metano dióxido de carbono. A metanogênese ocorre através de duas reações catabólicas, uma na qual o metano é produzindo a partir do ácido acético, e a outra a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. A seguir são definidos os mecanismos quais os processos de metanogênese ocorrem:

- metanogênese acetoclástica – segundo Chernicharo (2007), é o mecanismo responsável pela produção de 60 a 70% da produção de metano. A formação é dada a partir decomposição do acetato (Equação 3.1):

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad \text{Equação (3.1)}$$

- metanogênese hidrogenotrófica – segundo Chernicharo (2007), o metano é produzido pela reação do gás dióxido com o hidrogênio (Equação 3.2):

$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \text{Equação (3.2)}$$

A fase paralela da sulfetogênese ocorre quando bactérias sulfatorredutoras utilizam substratos como o hidrogênio e acetato converter sulfatos e outros compostos a base de enxofre presentes no ambiente anaeróbio a sulfeto de hidrogênio. Dessa forma, passam a competir com as aqueias metanogênicas pelos mesmos substratos, reduzindo a produção de metano. O fator limitante para a ocorrência deste processo é a presença de enxofre no meio, que pode estar como íons sulfato (SO_4^{2-}) e sulfito (SO_3^{2-}) (CHERNICHARO, 2007).

A competição é influenciada por alguns fatores, como o pH e a relação DQO/SO_4^{-2} na água residuária. A inibição das metanogênicas é maior quando a relação DQO/SO_4^{-2} é menor que 7. Já, quando é superior a 10, ocorre uma maior produção de biogás, e, assim, grande parte do H_2S produzido é removida da fase líquida (CHERNICHARO, 2007).

Dentro do reator o H_2S pode estar presente em três formas: H_2S gasoso, H_2S na forma diluída em água, e na forma dissociada (HS^-, S^{-2}). A redução do sulfato em sulfeto de hidrogênio se dá pelas Equações 3.3 a 3.5 (SAWYER *et al.*, 2003).

$$SO_4^{2-} + \text{Matéria orgânica} \rightarrow S^{2-} + H_2O + CO_2 \qquad \text{Equação (3.3)}$$
$$S^{2-} + H^+ \leftrightarrow HS^- \qquad \text{Equação (3.4)}$$
$$HS^- + H^+ \leftrightarrow H_2S \qquad \text{Equação (3.5)}$$

Sendo que a Equação 3.3 ocorre somente sob as condições anaeróbias, o H_2S na forma não dissociada pode, ainda, estar diluído em água ou no estado gasoso. Segundo Chernicharo (2007), a presença de H_2S na fase gasosa depende da produção de gases no sistema, sendo que quanto maior a produção de metano no reator, maior será a quantidade

de sulfeto retirada da fase líquida. Assim, quanto maior a DQO afluente (maior produção de metano), maior a concentração de H_2S presente no biogás.

A formação de metano em reatores UASB é altamente desejada, pois por meio desse processo a matéria orgânica é removida, devido à baixa solubilidade em água apresentada pelo metano (JORDÃO & PESSOA, 2009). Procura-se, então, proporcionar condições favoráveis para acelerar o processo de digestão anaeróbia, envolvendo o controle de fatores de operação, como a alcalinidade, a temperatura, a produção e composição do biogás, o pH, a presença de elementos nutricionais e a ausência de materiais tóxicos no afluente.

3.1.4 Desafios relacionados com a formação e controle de emissões de gases

3.1.4.1 Alternativas tecnológicas

A dinâmica do controle da fase gasosa tanto se registra em técnicas de inibição e seletividade de formação de tais compostos, como, principalmente, nas metodologias de remoção e recuperação dos compostos coletados sob a campanula do separador trifásico. Em termos de remoção desses poluentes na emissão do biogás, a utilização da combustão direta tem se mostrado a técnica mais difundida e também mais vantajosa (CHERNICHARO *et al.*, 2010).

Nos casos de controle de compostos odorantes, as técnicas mais atraentes têm sido os métodos bioquímicos, em especial os biofiltros (ARNESEN & SAMPAIO, 2013; MACEDO, 2013), e, mais recentemente a microaeração (DÍAZ *et al.*, 2011; OLIVEIRA, 2013; KRAYZELOVA *et al.*, 2014) e a aplicação de oxidantes seletivos (ALVES *et al.*, 2004; SOUZA *et al.*, 2011; MARIN *et al.*, 2013).

O aproveitamento energético, por meio do poder comburente do metano, é uma prática comum em muitos países. BMU (2011) apresenta dados que na Alemanha, aproximadamente 1.200 ETEs aproveitam o biogás para gerar eletricidade e calor, e, ao todo são mais de 1 TWh por ano de eletricidade gerada, quando por média 50% da demanda de energia elétrica dessas ETEs é auto suprida. Já a EPA (2011) relatou que existem cerca de 100 ETEs nos Estados Unidos com sistemas de cogeração utilizando biogás e uma ordem de grandeza de 200 MW de capacidade instalada.

Do ponto de vista científico, quanto ao tema de recuperação energética via reatores UASB, a maior parte das pesquisas remete à produção de biogás a partir de substratos de origem agroindustrial e análises sobre a performance dessa produção (BAUDEZ *et al.*, 2011; CAO & PAWŁOWSKIA, 2012). Poucos trabalhos na área de tratamento de esgotos foram desenvolvidos (TANAKA, 2002; LOBATO, 2011; NADAIS *et al.*, 2011; ROSA, 2013; BERNI *et al.*, 2014; COURAS *et al.*, 2014). Outros estudos (CHANG & LIN, 2004; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006; GINORIS *et al.*, 2010) tratam especificamente de tecnologias mais avançadas de conversão do lodo e biogás de ETEs em energia, enfatizando processos como gaseificação, pirólise, etc.

Segundo Chernicharo *et al.* (2010), a seleção de técnicas de gerenciamento dos gases de ETEs deve levar em consideração diversos critérios, tais como: vazão e concentração dos gases odorantes, biodegradabilidade dos gases, características locais (inclusive de recursos humanos), origem das emissões e aspectos de projeto relacionados à captação e condução de gases, concentração relativa de H_2S/CH_4, planos para recuperação de energia e objetivos do tratamento.

3.1.4.2 Critérios de segurança

Ainda, um desafio associado ao aproveitamento desses gases é que, devido à composição e propriedades, o biogás pode apresentar potencial de risco químico relativo à sua inflamabilidade e explosividade. Acidentes devidos à exposição do gás durante trabalhos em plantas de biogás podem ocasionar danos à saúde e, em casos extremos, até a morte. Conforme listou Brasil (2015), os perigos relacionados à manipulação do biogás são: explosão pela formação de misturas gasosas explosivas, asfixia e riscos à saúde pela presença de determinados componentes gasosos.

Em processos em que o biogás ou o gás residual tem contato com o ar, para a formação de uma mistura explosiva, o metano e o ar devem se combinar em uma determinada faixa de concentração. Portanto, para garantia de segurança, é necessário que a concentração do metano emitido na fase gasosa seja maior ou menor que os limites de explosão superior ou inferior[2].

[2] Os limites de explosão para o metano no ar são baseados no: LIE – sendo a concentração mínima de um vapor combustível no ar abaixo do qual a chama não se propaga na presença de uma fonte de ignição, ou seja, em concentrações abaixo deste nível, a mistura é muito pobre para explodir; e o LSE – como a

Não sendo possível ocorrer explosões fora da faixa explosiva, o controle operacional dos sistemas de tratamento para o biogás deve ter atenção para que o ar tenha entrada bastante controlada.

As faixas de segurança contra explosões do metano no ar são discutidos detalhadamente em bibliografias específicas (KIRK *et al.*, 1984; VAN DER VAART *et al.*, 1991), e a Tabela 3.4 resume esses parâmetros.

Tabela 3.4: Limites de explosão para o metano no ar e as concentrações de segurança.

Parâmetro	Valor	Referência
Limite inferior de explosão (LIE) para o metano no ar	4,4%	Engineering Toolbox (2017)
Limite superior de explosão (LSE) para o metano no ar	16,4%	Engineering Toolbox (2017)
Concentração segura de metano abaixo do LIE	1,25%	van der Vaart *et al.* (1991)
Concentração segura de metano acima do LSE	30%	van der Vaart *et al.* (1991)

Fonte: Adaptado de Brown (2006).

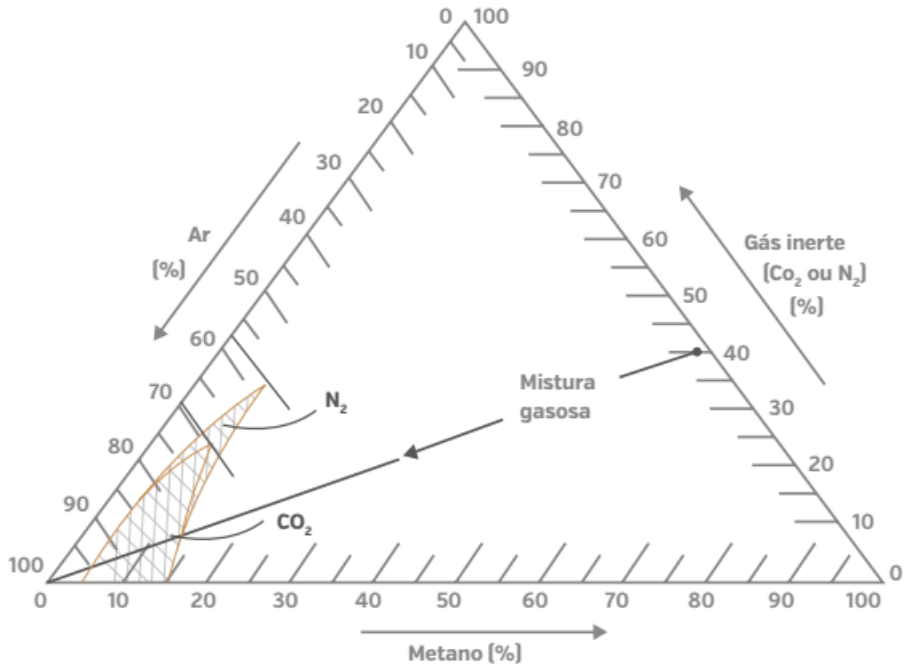
A faixa explosiva do metano misturado ao ar é entre 4,4% v/v (LIE) e 16,4% v/v (LSE). Além das combinações de concentrações metano/ar, Brasil (2015) relata que a faixa de explosividade pode ser afetada pela presença dos outros componentes do biogás.

Por um lado, o sulfeto de hidrogênio e o monóxido de carbono são capazes de aumentar a faixa explosiva, e, por outro, o dióxido de carbono, o nitrogênio e o vapor d'água têm o efeito de tornar o ambiente inerte, neutralizando a explosividade. Portanto, consoante tal matriz de fatores atuantes, DWA (2010) indica que a faixa explosiva em sistemas de biogás pode ser representada por um diagrama ternário metano/ar/componentes gasosos.

A Figura 3.3 apresenta o caso de uma mistura gasosa não explosiva, composta de 55% de metano, 5% de ar e 40% de dióxido de carbono, que, ao aumentar a proporção de ar na mistura, o limite explosivo é atingido quando o metano apresenta, aproximadamente, a concentração de 11,5%, o ar 81% e o dióxido de carbono 7,5%. Ou seja, através da taxa de adição de ar, também é possível determinar a variação das proporções volumétricas que devem sofrer os componentes para que a mistura se torne explosiva.

concentração máxima de um vapor combustível no ar que permite que uma chama se propague, ou seja, acima deste limite, a mistura é muito rica para explodir.

Figura 3.3: Diagrama ternário da faixa explosiva de misturas de metano/ar/gás inerte.



Fonte: Brasil (2015).

3.1.4.3 Gases dissolvidos

Por outro lado, devido ao fenômeno de solubilidade, parcelas de todos os constituintes gasosos envolvidos na degradação anaeróbia em reatores UASB tendem a permanecer dissolvidas no líquido, e assim sair com o efluente tratado e/ou encontrar outra rota de desprendimento (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994; NOYOLA *et al.*, 2006). Por essa via esses poluentes podem desencadear preocupantes questões ambientais como as de desprendimento para a atmosfera, além de deteriorar a qualidade do efluente (em termos de DQO) que implicará na poluição do corpo receptor ou em pós-tratamentos mais intensivos (PAUSS *et al.*, 1990).

O gás CH_4 que não é capturado pela campânula e que se encontra dissolvido na massa líquida do efluente do UASB, na condição de supersaturação pode apresentar uma concentração na ordem de 21 mg/L (SOUZA *et al.*, 2009). Em uma pesquisa mais ampla em escalas piloto e real, Souza (2010) mediu que a perda de metano pelo efluente líquido corresponde até 45% da produção total de gás gerado (dissolvido + biogás). O sulfeto de hidrogênio, produzido nos reatores anaeróbios, em sua maior parte, permanece dissolvido no efluente, podendo até ser encontrado nas formas dissociadas de H_2S (aq) e HS^-(aq) (PAGLIUSO *et al.*, 2002; SOUZA *et al.*, 2012).

3.2 Transferência de massa líquido-gás

Na questão dos gases dissolvidos, de fato, é um entendimento de que em misturas líquido-gás, os gases seriam liberados quando as concentrações dos constituintes na fase líquida excedem as concentrações de saturação (CUSSLER, 2009).

Portanto, eis a importância de se estudar as bases das transferências de massa entre as fases, uma vez que se tornam necessárias as previsões e controles dos desprendimentos dos gases importantes nos sistemas de esgotos sanitários.

3.2.1 Equilíbrio líquido-gás

Em termos de transferência de massa através de uma fase ou entre duas fases ou a passagem da fronteira entre elas requer um afastamento das condições de equilíbrio, nos casos de equilíbrios líquido-gás descritos pela lei de Henry (Equação 3.6).

$$C_A = K_H \cdot p_A \qquad \text{Equação (3.6)}$$

Em que, C_A é a concentração do componente A no líquido (mg/L), p_A é a pressão parcial do componente A na mistura gasosa em equilíbrio com o líquido (atm), e K_H é constante da lei de Henry do componente gasoso em uma dada temperatura (mg/L.atm).

A lei de Henry é a forma mais utilizada para calcular a solubilidade de gases ou vapores dissolvidos em misturas com um líquido, enunciando que a quantidade de um componente soluto que se dissolve em dado volume de líquido, à temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão que o soluto exerce acima do líquido (SMITH *et al.*, 2007).

A Equação 3.6 pode ser reescrita na forma de pressões parciais independentes da lei de Dalton (Equação 3.7), a qual considera que a pressão exercida por uma mistura de gases é a soma das pressões que cada componente gasoso da mistura exerce individualmente.

$$p_A = K_H' \cdot x_A \qquad \text{Equação (3.7)}$$

Em que, x_A é a fração molar do componente A na fase líquido (fração molar^{-1}), e K_H'é constante da lei de Henry do componente gasoso em uma dada temperatura (atm/fração molar).

Em verdade, a condição de equilíbrio definida pela lei de Henry é válida para baixas concentrações do componente soluto e as constantes das Equações 3.6 e 3.7 possuem unidades distintas, inerentes às condições padrão de pressão (SMITH *et al.*, 2007), as quais são importantes conversões das unidades das constantes tabeladas.

Segundo MWH (2005), em sistemas de tratamento de água, quando há contato ar/água, a condição de equilíbrio pode ser influenciada principalmente pelas variáveis: temperatura, pressão, presença de determinadas espécies iônicas e pH do meio. Contudo, o autor refere que o impacto da pressão total do sistema sobre a constante de Henry é considerado de baixa magnitude, uma vez que, geralmente, os outros componentes do ar têm solubilidade limitada em água.

3.2.1.1 Influência da temperatura

A Tabela 3.5 mostra a variação da constante de Henry determinada para os casos de metano e sulfeto de hidrogênio, com a temperatura.

Tabela 3.5: Valores das constantes da lei Henry para CH_4 em H_2S dissolvidos em água.

	CH_4		**H_2S**	
Temperatura (ºC)	**K_H (mg/L.atm)**	**K_H' (atm/fração molar)**	**K_H (mg/L.atm)**	**K_H' (atm/fração molar)**
0	39,7	22.400	7.048	268
5	34,3	25.900	5.996	315
10	29,9	29.700	5.147	367
15	26,4	33.700	4.465	423
20	23,6	37.600	3.911	483
25	21,5	41.300	3.466	545
30	19,8	44.900	3.102	609
35	18,3	48.600	2.794	676
40	17,1	52.000	2.535	745
40	16,1	55.100	2.321	814
50	15,4	57.000	2.137	884

Fonte: Adaptado de Perry & Chilton (1973).

A temperatura, a seu turno, tem efeito considerável na solubilidade de diversos compostos orgânicos e gases, sendo que as mudanças na constante de Henry podem ser estimadas usando a equação de van't Hoff (Equação 3.8) MWH (2005).

$$K_{HT_2} = K_{HT_1} \cdot e^{\left[\frac{-\Delta H^o_{diss}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]} \qquad \text{Equação (3.8)}$$

Em que, K_{HT2} é constante da lei de Henry na temperatura T_2, K_{HT1} é constante da lei de Henry na temperatura T_1, ΔH^o_{diss} é a entalpia da dissolução em água (J/mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol), e T_1,T_2 são as temperaturas absolutas (K = 273,15 + ºC).

Através da Equação 3.8, verifica-se que a solubilidade dos compostos diminui com o aumento da temperatura da solução.

3.2.1.2 Influência da força iônica

Em casos de presença de grandes concentrações de sólidos dissolvidos no meio líquido, os gases e compostos orgânicos sintéticos passam a ter uma elevada constante de Henry aparente (K_{Hap}) (Equação 3.9). Portanto, o coeficiente de atividade do componente gasoso no cálculo da constante de Henry passa a ser função da força iónica, a qual é determinada a partir de métodos experimentais (MWH, 2005).

$$K_{Hap} = \frac{p_A / C_A}{RT} = \gamma_A \cdot K_H' \qquad \text{Equação (3.9)}$$

Em que, K_{Hap} é constante da lei de Henry aparente, p_A é pressão parcial do componente A (atm), C_A é a concentração do componente A no líquido (mol/L), R é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol), T é a temperatura absoluta (K = 273,15 + ºC), γ é o coeficiente de atividade do componente A, e K_H' é a constante da lei de Henry.

Da mesma forma, quando há presença de concentrações relativamente altas de surfactantes no meio líquido, há um efeito direto sobre os compostos voláteis dissolvidos. Geralmente, essa substância reduz a fração dos gases e compostos voláteis na interface de transporte de massa, e, por isso, pode reduzir significativamente a denominada

constante de Henry aparente. Segundo MWH (2005), em casos de misturas de ar/água, por exemplo, a solubilidade do oxigênio pode ser reduzida de 30 a 50% quando há presença de surfactantes.

3.2.1.3 Influência do pH

A situação de pH na solução líquida pode ter efeitos importantes na distribuição de formas ionizadas de um determinado componente. Por essa via, a conversão desses íons limita a disponibilidade das espécies voláteis não ionizadas. Esse é o caso dos ácidos fracos como o H_2S, que, dependendo do pH do meio, podem entrar em equilíbrio na forma ionizada da Equação 3.5.

De acordo com as análises de MWH (2005), nesses casos, o pH (ou pKa) da reação desta primeira ionização do sulfeto de hidrogênio é calculado em 7,1. O autor avalia que na faixa de 5,1, ou seja, duas unidades abaixo desse pKa, o sulfeto de hidrogênio teria ionizado em apenas 1% de extensão, e a constante de Henry aparente seria essencialmente o mesmo valor de K_H'. Todavia, elevando o valor para duas unidades acima do pKa, o H_2S estará 99% ionizado a HS^-, e a constante de Henry aparente terá 1% do valor de K_H'.

3.2.2 Teoria de dois filmes

Em termos de tratamento das misturas de líquidos e gases dissolvidos, seja para purificação do ou remoção de substâncias de interesse, há necessidade do afastamento das condições de equilíbrio das fases de forma a ocorrer a transferência de massa. Por conseguinte, o fenômeno de transferência de massa dá-se quando uma substância se move do seio de uma fase para a interface entre fases, ou vice-versa. Esse fenômeno não é só uma parte integral, mas essencial da química e dos processos industriais (CUSSLER, 2009).

Na transferência de massa, entendida no seu sentido estrito, tem se que, existindo regiões com diferentes concentrações, ocorrerá transferência de massa no sentido de zonas onde a concentração de determinado componente é mais baixa, através de diferentes mecanismos, como por exemplo por difusão molecular, que implica a existência de gradiente de concentração, ou por convecção, que implica circulação do fluido onde o composto se encontra dissolvido.

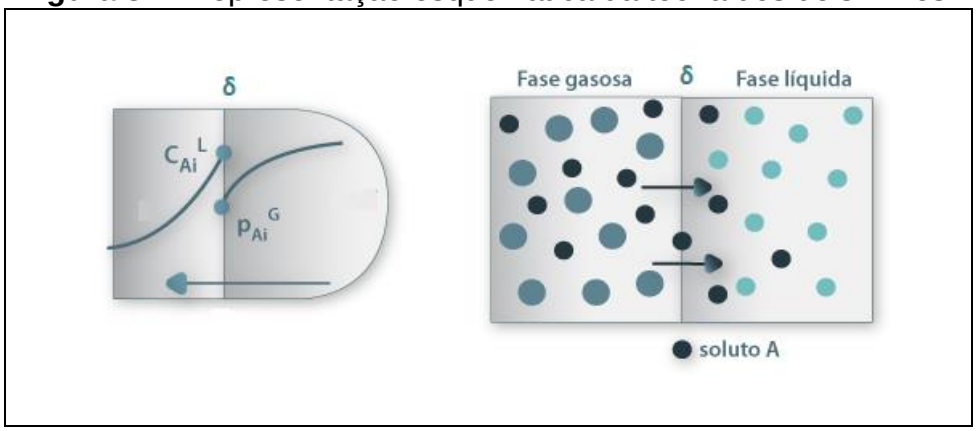
Portanto, têm sido desenvolvidos modelos teóricos para descrever os fenômenos nas interfaces dos fluidos, entre elas, a teoria dos dois filmes, que é a mais utilizada, a teoria de renovação de superfície e a teoria da penetração (CUSSLER, 2009).

Entre as fases líquida e gasosa, a transferência de massa é frequentemente descrita pela teoria dois filmes, a mais antiga e mais simples de todas, descrita por Lewis Whitman em 1924 (CUSSLER, 2009). Essa teoria postula que a resistência à transferência de massa reside num filme de espessura δ (de cada lado da interface) na qual o fluido se encontra em repouso e onde a concentração varia linearmente. As principais hipóteses do desenvolvimento dessa teoria são:

- fluxo de massa do volume ocorre ao longo de ambos lados da interface líquido-gás;
- condições de regime permanente;
- estabelecimento instantâneo das condições de equilíbrio entre as fases líquida e gasosa na interface.

A Figura 3.4 mostra a transferência de massa entre as fases proposta pela teoria dos dois filmes, a qual é dividida em três etapas: (1) transferência de massa do meio gasoso para superfície interfacial, (2) transferência através da interface por difusão molecular, e (3) transferência da superfície interfacial para o meio líquido.

Figura 3.4: Representação esquemática da teoria dos dois filmes.



Fonte: Adaptado de FEUP (2017).

No modelo, em cada lado da interface δ supõe-se que as correntes se estinguem e através do filme fino de fluido a transferência é efetuada somente pela difusão molecular, considerando apenas a dependência da diferença da concentração e das relações de equilíbrio a partir da lei de Henry. Portanto, essa combinação resulta que o fator

determinante na capacidade global de transferência de massa envolve as constantes de Henry (Equação 3.10), a partir das quais é possível determinar qual parte dos limites dos dois filmes tem maior resistência ao transporte de massa (PÖPEL, 1979; TREYBAL, 1981; CREMASCO, 1998; CUSSLER, 2009).

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H \cdot k_G} \qquad \text{Equação (3.10)}$$

Em que, K_L é o coeficiente de transferência global de massa (m/s), k_L é o coeficiente de transferência parcial de massa para a fase líquida (m/s), k_G é o coeficiente de transferência parcial de massa para a fase gasosa (m/s), e H é a constante da lei de Henry.

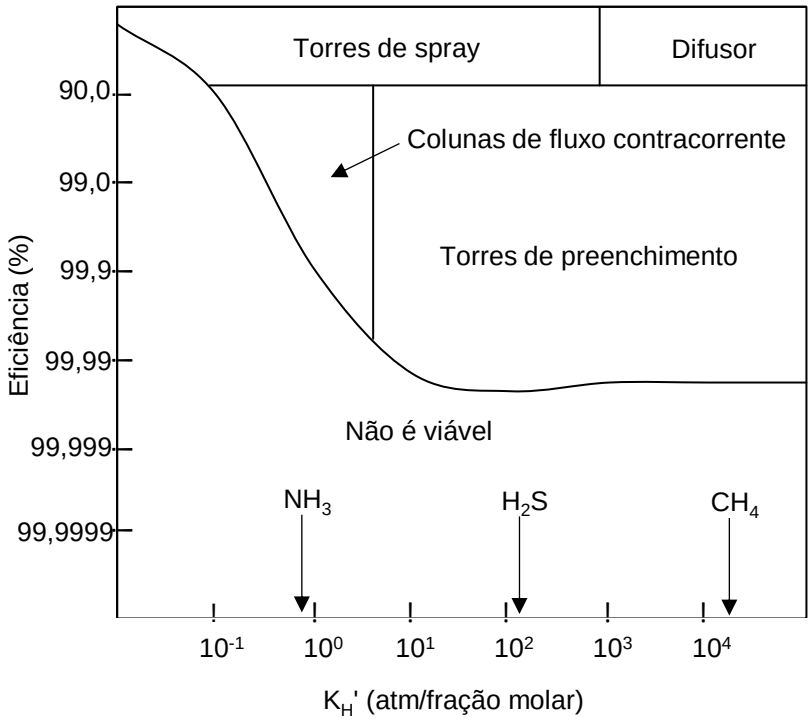
Nesse sentido, estudos envolvendo misturas dissolvidas em efluentes, Hudson & Ayoko (2008) atestam que, em função de suas constantes de Henry, o metano e o sulfeto de hidrogênio (37.600 e 483, respectivamente, a 20 ºC) (PERRY & CHILTON, 1973) situam-se em um grupo de compostos em que o fluxo de massa entre fases é controlado pela resistência no filme líquido.

3.3 Técnicas gerais de controle de gases dissolvidos

Segundo MWH (2005), as unidades de separação de fases líquido-gás, comumente utilizadas na engenharia sanitária, são baseadas no contato ar/líquido, e são classificadas em subgrupos de aeradores e torres ou colunas. Os principais sistemas de contato ar/líquido utilizados para o controle de misturas líquido-gás são as torres (colunas de contato ar/líquido) e aeradores. MWH (2005) indica que as torres são utilizadas quando se deseja altos níveis de remoção de compostos de alta afinidade com a água (baixa volatilidade, ou seja, baixa constante de Henry), e os aeradores são utilizados quando não se requer altas remoções e os compostos têm elevada constante de Henry.

A seleção dos diferentes tipos de unidades de separação das fases líquido/gás depende (1) do fator grau de remoção de determinado composto e (2) do fator constante de Henry do composto, como mostrado no diagrama da Figura 3.5.

Figura 3.5: Diagrama esquemático para seleção do processo de aeração.



Fonte: Adaptado de MWH (2005).

Neste capítulo, cabe registrar que, conceitualmente, os processos de transferência de massa líquido-gás envolvendo a remoção de compostos voláteis presentes no líquido para a fase gasosa, por meio da aeração, são conhecidos como *dessorção*. Por outra via, a adição de gases da aeração na fase líquida trata-se de processos de transferência de massa definidos como *absorção* (MWH, 2005).

Portanto, sendo o princípio básico da dessorção o contato entre as interfaces gasosa e líquida, faz sentido sistemas que proponham diferentes oportunidades de contato das fases, sejam através de dispositivos de contato ou equipamentos que imponham maiores quantidades de aeração. Assim, é necessário entender os princípios de funcionamento, as bases das correlações de transferência de massa e os coeficientes de difusão de cada sistema. Para tal, bibliografias como MWH (2005) trazem discussões detalhadas de sistemas de tratamento, bem como parâmetros de projetos para dispositivos, principalmente na área de tratamento de água.

A Tabela 3.6 mostra alguns exemplos de dispositivos de separação líquido/gás utilizados no campo de tratamento das águas. Essas unidades convencionais, por meio da aeração,

promovem um contato íntimo entre ar e o líquido, assim determinando a transferência de substâncias voláteis do líquido (H_2S, CO_2, O_2, por exemplo) para a fase gasosa, ou permitindo a incorporação de compostos do ar (CO_2, O_2, por exemplo) no líquido.

Tabela 3.6: Características de sistemas de separação líquido-gás.

Tipo de dispositivo	Descrição do processo	Introdução gás	Aplicação
Aeradores por gravidade	Efluente escorre por gravidade para uma coluna d'água.	Aeração forçada.	Remoção de CO_2 Controle de odor. Oxigenação.
Coluna de pratos	Efluente escorre por gravidade através de pratos para produzir o fluxo sobre filme fino.	Natural ou aeração forçada.	Remoção de H_2S, CO_2 e COV remanescentes. Controle de odor.
Torres de preenchimento	Efluente é aspergido em um meio com preenchimento com material de alta área superficial para produzir interfaces. Tipicamente em fluxo contracorrente	Aeração forçada.	COV remanescentes. Controle de odor.
Aeradores de spray	Efluente é aspergido para formar gotas dispersas. Tipicamente em forma de chafariz.	Aeração natural por meio da convecção.	Remoção de H_2S, CO_2 e COV remanescentes. Controle de odor. Oxigenação.
Torres de spray	Efluente é aspergido para formar gotas dispersas. Relação ar-água é tipicamente em fluxo contracorrente.	Aeração forçada.	COV remanescentes. Controle de odor.
Torres de cascata	Efluente flui em bandejas sequenciais, de forma a ser criados efeito cascata para promover interfaces.	Aeração natural por meio da convecção.	Remoção de H_2S, CO_2 e COV remanescentes. Controle de odor. Oxigenação.
Difusor	Bolhas finas são supridas por meio de difusores porosos submergidos no efluente.	Ar comprimido ou ozônio.	Remoção de Fe, Mn. Remoção de H_2S, CO_2 e COV remanescentes. Controle de odor. Oxigenação.

Fonte: Adaptado de MWH (2005).

Baseado na pesquisa bibliográfica, quatro tipos de sistemas de dessorção chamam particular atenção nas práticas da engenharia sanitária: aeradores por gravidade, colunas de pratos, colunas empacotadas (preenchimento) e colunas de "spray".

Essas unidades são descritas e os aspectos teóricos são comparados para abordar o problema dos gases dissolvidos em efluentes de reatores anaeróbios.

3.3.1 Aerador por gravidade

O princípio dos aeradores por gravidade é a utilização da energia potencial da queda d'água para criar interfaces para a transferência do gás. MWH (2005) se refere ainda que a turbulência do filme de líquido na base da coluna é também uma situação de exposição

do líquido à atmosfera aerada, aumentando as possibilidades de contado das interfaces. Portanto, durante a passagem do líquido pela coluna configuram-se esses dois tipos de mecanismos no processo de transferência de massa. Em termos de fundamentação, Pöpel (1979) descreve que:

1) durante a queda é criada uma área de interface livre que permite o contato ar/líquido.

   A partir da altura de queda ΔH, o tempo médio de exposição da interface, através da área superficial A, pode ser estimado pela Equação 3.11, e, a partir daí o coeficiente de transferência de massa K_L é determinado.

$$t_c = \sqrt{2\Delta H / g} \qquad \text{Equação (3.11)}$$

   Em que, t_c é o tempo de contato de contato ar/líquido (s), ΔH é a altura útil de queda de líquido (m), e g é a aceleração da gravidade (9,81 m/s²).

   Quanto a interface de transferência de massa, a área de contato, por este mecanismo, depende da configuração da coluna. No caso de distribuição do afluente em vários pontos de entrada, naturalmente, haverá uma elevação da área superficial específica A/V. Mas, um aumento do fluxo de líquido diminui a área de contato.

2) a turbulência criada no choque do jato de efluente sobre a base da coluna constitui uma condição extremamente favorável à transferência de massa, na medida em que o componente gasoso de aeração se dispersa nas bolhas na superfície do líquido.

   Nesse caso, o mecanismo de transferência é principalmente determinado pela altura de queda. Além disso, o fator coluna d'água na base da unidade também influencia, uma vez que é através das bolhas formadas na sua superfície onde ocorre o contato. Por esse motivo, Pöpel (1979), por meio de um experimento de absorção para oxigenação da água, determinou que a otimização deste efeito passa por manter uma coluna mínima, dada pela expressão empírica da Equação 3.12.

$$H^{*} = 2/3 \cdot \Delta H$$ Equação (3.12)

Em que, H* é altura da coluna d'água (m), e ΔH é a altura útil de queda de líquido (m).

Devido ao segundo mecanismo, no campo de tratamento de água, os sistemas por gravidade são mais utilizados para processos de transferência do oxigênio do ar para a água. E, os autores (PÖPEL,1979; MWH, 2005) citam que, devido à prevalência do primeiro tipo de transferência de massa, este sistema é pouco eficiente para remoção de substâncias como CO_2 ou H_2S.

3.3.2 Colunas de pratos

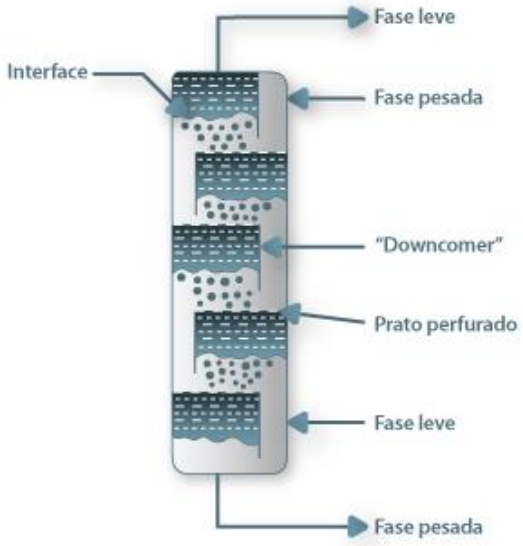
As colunas de pratos podem ser vistas como uma ampliação dos aeradores por gravidade. Baseado no mesmo conceito, são inseridos estágios múltiplos ao longo da coluna com a expectativa de aumentar a quantidade de transferência de massa entre as fases em contato. Nestes sistemas, o líquido também é distribuído através do topo e, com a aeração, ocorre o contato ar/líquido através dos pratos horizontais em série.

Conceitualmente, a cada estágio da passagem do líquido, é formada uma nova área interfacial que promove a eficiência do processo de dessorção. Segundo MWH (2005), as melhores eficiências desse tipo de unidade ocorrem quando a operação é processada em fluxo contracorrente ar/líquido, análogo aos sistemas de aeradores por gravidade em cascata.

Os processos de transferência da fase gasosa em uma coluna de pratos ocorrem em condições hidrodinâmicas específicas, que conjugam fluxos apropriados de ar/liquido. Se o fluxo de gás for muito baixo para a coluna, pode ocorrer que, em vez do líquido fluir de um prato através do dique ("downcomer") e do canal de líquido, haverá um escoamento através dos orifícios destinados ao fluxo de gás. Em casos graves, pode ocorrer o fenômeno de "dumping", onde o escoamento é tão pronunciado que todo o líquido de um prato flui somente através dos orifícios. Em outra situação, se o fluxo da fase gasosa através da coluna for muito alto, pode carregar uma porção de líquido ao orifício do prato superior, o que também compromete a capacidade de transferência de massa.

A Figura 3.6 mostra o desenho esquemático da coluna, em que se utilizam pratos com orifícios por onde passam as bolhas de ar que estabelecem o contato com a corrente líquida na superfície do prato.

Figura 3.6: Desenho esquemático de coluna de pratos perfurados.



Fonte: Adaptado de FEUP (2017).

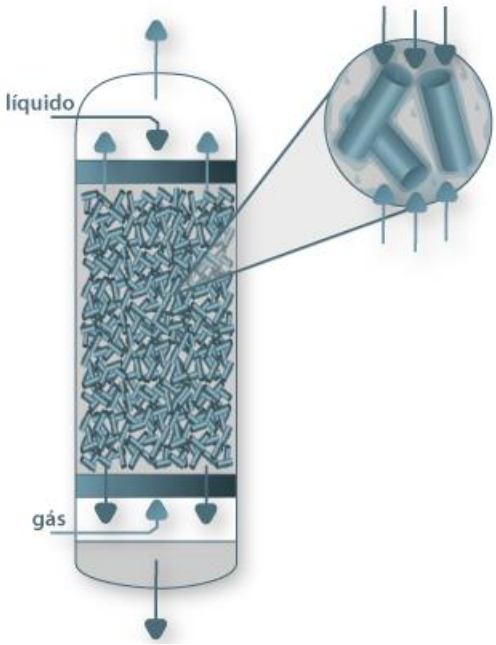
Entre outros parâmetros operacionais que devem ser atentados, MWH (2005) descreve que, em geral as colunas de pratos tendem a ser adequadas aos processos em que a relação volumétrica entre o fluxo de gás e a taxa de líquido for alta. E, em termos de aplicação, o autor adianta que estes sistemas são comumente utilizados para a remoção de compostos voláteis (VOC) de águas contaminadas.

3.3.3 Colunas de preenchimento

As colunas de preenchimento são as unidades mais citadas na literatura para a dessorção de VOC no tratamento de água (MWH, 2005). Em termos de equipamento, é uma coluna que possui dispositivos para aportar mídias irregulares de material inerte.

Na operação da coluna de preenchimento, o líquido alimentado pelo topo, através de um determinado dispositivo de distribuição, é dispersado uniformemente (quanto possível) sobre o meio de suporte, e o escoamento segue caminhos aleatórios através da mídia até ser coletado na base da coluna. O fluxo de ar pode ser inserido na mesma direção do escoamento do líquido (fluxo concorrente), na direção contrária do líquido (fluxo contracorrente) ou em direção cruzada (fluxo cruzado). Em operações de fluxo contracorrente (Figura 3.7), um soprador é utilizado para alimentar o ar a partir da base.

Figura 3.7: Desenho esquemático de coluna de preenchimento (detalhe: meio de suporte).



Fonte: Adaptado de FEUP (2017).

O meio de suporte é a chave deste tipo de tratamento, pois fornece suporte geométrico para o escoamento do líquido e caminhos para gerar área interfacial para a transferência de massa entre as fases. Essas mídias são disponibilizadas por fabricantes (geralmente) em variedades de tamanhos e formatos.

A presença de meio de suporte e o filme de líquido que o cobre causa uma resistência ao fluxo de gás no interior da coluna, tanto que uma queda de pressão das linhas de gás na ordem de 400 Pa/m de preenchimento (KOCH, 2005). Contudo, para uma dada carga de líquido, em uma coluna de preenchimento, o fluxo de ar não pode ser tão alto, para não provocar inundações – fenômeno em que a troca de impulso do gás para a fase líquida é tão alta que o líquido é impedido de fluir para baixo, fazendo com o que os interstícios do meio de suporte encham-se de líquido.

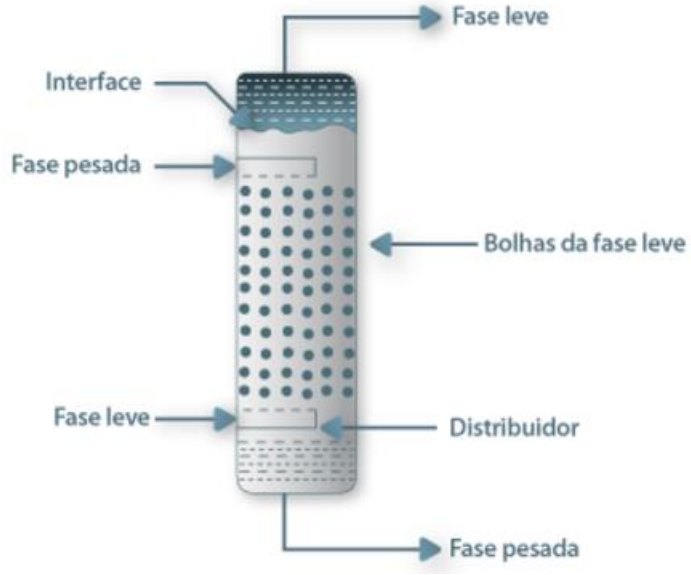
Todavia, a recomendação (CUSSLER, 2009) é que o fluxo de gás seja suficientemente elevado para que a troca de impulsos cause algum grau de retardo ao líquido que flui pela coluna. Dessa forma, aumenta a retenção de líquido e melhora a transferência de massa. Por outro lado, para um dado fluxo de gás, o escoamento do líquido pode ser suficientemente alta para garantir que a superfície do meio de suporte seja molhada, e forneça a interface para a transferência de massa.

As colunas de preenchimento têm grande aplicação para controle de VOC, e, normalmente, são consideradas mais adequadas para valores baixos da relação dos fluxos gás/líquido, em comparação com as colunas de pratos, que são mais adequadas aos valores altos deste parâmetro.

3.3.4 Torres de “spray”

A Figura 3.8 mostra um sistema de torre de “spray”, que consiste em um grande vaso recebendo o líquido no topo, a partir de um dispositivo de “spray”, de poros finos. O gás é introduzido na base da câmara, e encontra o ponto de saída na parte de cima.

Figura 3.8: Desenho esquemático de torre de “spray”.



Fonte: Adaptado de FEUP (2017).

Em uma torre de “spray”, a fase gasosa é muitas vezes misturada com o líquido pulverizado, e, assim, reduz a taxa de transferência de massa. Combinando esse fator com a tendência de coalescência das gotículas de água na torre, Pöpel (1979) explica que a área de interface para a transferência de massa entre as fases é reduzida, e, assim, o desempenho global da transferência de massa das torres de spray é considerado limitado.

A diferença de pressão da fase gasosa em uma torre de “spray” é menor do que em uma coluna de pratos ou de preenchimento, devido à ausência de obstáculos ao movimento do gás na torre. Mas, em geral, o sistema não é adequado para fluxos elevados de líquidos devido à energia necessária para superar a diferença de pressão nos orifícios finos do distribuidor, e o diâmetro largo da torre (necessário para controlar o “spray” do líquido).

3.4 Iniciativas de controle de emissões de gases em efluentes de UASB

3.4.1 Remoção e recuperação de metano

A remoção de metano foi testada em biorreatores anaeróbios com membrana porosa de baixa pressão (AMBR) como unidades combinadas de controle do gás dissolvido. Em um experimento nessa linha, Yeo *et al.* (2015) atingiram níveis de 40% de redução de metano no efluente permeado, observando ainda que à medida que aumentavam as taxas de produção do gás dentro do reator AMBR, maior eram as parcelas do metano que mantinham dissolvidos no efluente.

Em outra linha de pesquisa, Hartley & Lant (2006), trabalhando com reator de migração de lodo entre várias câmaras, manipularam parâmetros operacionais como o tempo de detenção hidráulica (TDH) e microaeração com injeção do biogás recirculado, e obtiveram apenas 11% de perda de metano para efluente.

Por outro lado, alguns relatos apontavam que a solução aportar-se-ia na técnica de *stripping* (KELLER & HARTLEY, 2003) em uma unidade específica após o reator anaeróbio, na qual ocorre o arraste de gases dissolvidos impregnando as bolhas em ascensão com o metano. No entanto, essa técnica foi questionada por Cakir & Stenstrom (2005) devido ao argumento de fator econômico em mais uma etapa de pós-tratamento do processo anaeróbio. Embora esses últimos chegassem a cogitar a etapa de pós-tratamento aeróbio para avaliar a oxidação biológica do metano. Contudo, a ocorrência de volatilização desse gás é uma possibilidade de difícil controle nessas unidades.

Recentemente, com aporte nas técnicas básicas de separação de fases líquido-gás, vêm sendo desenvolvidas unidades específicas, em escala piloto, prevalecidas pelo contato ar/líquido para promover a transferência de massa do gás metano dissolvido no efluente. Em sua maioria, os experimentos que se propõem ao controle desses gases têm se estendido além dos mecanismos de transferência de fase líquido/gasoso, aplicando meios de suporte nessas unidades de forma promover a remoção também pela oxidação bioquímica (Tabela 3.7).

Hatamoto *et al.* (2010), por exemplo, utilizaram um aparato, ainda em escala de bancada, no qual estudou o tratamento de um efluente rico em gases dissolvidos em um reator com empacotamento de esponja de poliuretano. Com aplicação do efluente a partir do topo

desse reator, em fluxo concorrente de ar, à baixa relação entre vazões ar/líquido (rQ), foram alcançadas reduções de metano dissolvido na ordem de 60% a 95%, no caso de menores cargas hidráulicas superficiais (CHS). Em uma iniciativa de ampliação de escala, utilizando efluente de UASB piloto, Matsuura *et al.* (2015) aplicaram baixa rQ (1,0 – 1,7) em contracorrente para recuperar mais de 90% do metano para o gás residual, trabalhando efetivamente como filtro biológico percolador. Com baixa CHS (0,0075 $m^3/m^2.min$), os autores aplicaram o efluente remanescente um segundo reator de espuma de poliuretano, desta vez com rQ elevada (11,0) em contracorrente, para remover biologicamente quase todo o metano remanescente da fase líquida.

Tabela 3.7: Experiências de unidades de pós-tratamento de metano.

Experimento	**Hatamoto *et al.* (2010)**	**Bandara *et al.* (2011)**	**Matsuura *et al.* (2015)**
Objetivo:	Oxidação de CH_4	Recuperação de CH_4	Recuperação e Oxidação de CH_4
Tipo de fluxo:	Concorrente	Contracorrente	Recuperação: contracorrente Oxidação: concorrente
Meio de suporte:	Esponja de poliuretano	Membrana de fibra oca	DHS
Escala:	Laboratório	Laboratório	Piloto
Condições operacionais:	TDH (0,5 – 2,0 h) T (20,0 ºC) pH (8,1) P (-) Vazão (-)	TDH (2,8 - 9,2 h) T (15,25 - 35,0 ºC) pH (7,6) P (variada) Vazão (inóculo 20 L)	TDH (2,0 h) T (10,0 – 28,0 ºC) pH (-) P (-) Vazão (420 L/d)
Carga hidráulica superficial (CHS):	7,9 – 34,2 $m^3/m^2.min$	0,6 – 1,7 $m^3/m^2.min$	0,0075 $m^3/m^2.min$
Fluxo de ar:	0,95 - 2,5 L/s	-	Recuperação: (20 - 30 L/d) Oxidação: (200 L/d)
Relação ar/efluente (rQ):	0,02 – 0,07	-	Recuperação: (0,3 – 0,5) Oxidação: (3,3)
Eficiência de remoção:	-	64 – 90 %	99 %
Eficiência de recuperação:	60 – 97 %	-	57 – 88 %

A remoção, além da recuperação, referida por esses pesquisadores (Hatamoto *et al.*, 2010; Bandara *et al.*, 2011; Matsuura *et al.*, 2015), trata-se da conversão do metano por processo de oxidação biológica.

A oxidação biológica do gás metano acontece por meio da ação de bactérias metanotróficas que são capazes de utilizar o metano como fonte de carbono e energia (HANSON & HANSON, 1996, McDONALD *et al*,, 2008). Esse fenômeno biológico se

instala espontaneamente e o gás metano é consumido pelas bactérias metanotróficas que o convertem em água, dióxido de carbono e biomassa celular, como mostra a reação da Equação 3.13.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \text{Equação (3.13)}$$

O consumo de metano é viabilizado por bactérias oxidadoras específicas (MOB) devido à ação da enzima metano monoxigenase que oxida o metano produzindo metanol com geração de duas moléculas de água. O metanol produzido é transformado em formaldeído, o qual é depois assimilado em diferentes rotas (HANSON & HANSON, 1996).

Os tais microrganismos metanotróficos, por sua vez, competem pela seletividade dos dois grupos fisiológicos tipo I/tipo II. O tipo I (Methylomonas, Methylocaldum, Methylosphaera, Methylomicrobium e Methylobacter) assimila o formaldeído produzido na oxidação do metano (via metanol) utilizando a rota da monofosfato ribulose. O tipo II (Methylocystis e Methylosinus) utiliza a rota da serina para a assimilação do formaldeído (HANSON & HANSON, 1996, McDONALD *et al*,, 2008).

Segundo Hatamoto *et al.* (2010), em sistemas aeróbios de tratamento de gás metano dissolvido em efluente de reator anaeróbio ocorre uma intensa competição por utilização do oxigênio entre as MOB e bactérias oxidadoras de sulfeto, de amônia e de matéria orgânica remanescente.

3.4.2 Remoção e recuperação de sulfeto de hidrogênio

Sendo os sulfetos acumulados de mais fácil solubilidade no efluente dos reatores UASB, de acordo com Subtil *et al.* (2007), existem linhas de pesquisas focadas na minimização da sulfato-redução pelas BRS (bactérias redutoras de sulfato) e concentração de sulfeto no reator.

Portanto, envolvem estudos experimentais visando o entendimento da cinética de conversão do sulfato a sulfeto, pois, segundo CHERNICHARO (2007), existe uma grande dificuldade em se descrever matematicamente a cinética dessa conversão, visto a complexidade dos substratos e ao envolvimento de diversos tipos de populações bacterianas.

No que tange ao controle desses poluentes dissolvidos, as técnicas podem ser caracterizadas como de natureza de inibição da formação de sulfetos do meio líquido por vias químicas e/ou bioquímicas e remoção do sulfeto de hidrogênio por vias física, química e bioquímica.

A aplicação de produtos químicos tem sido bastante difundida em sistemas de esgotamento em escala real, já que permitem obter resultados em curto prazo. No estudo de ALVES *et al.* (2004), aplicou-se o produto hipoclorito de sódio em escala real na ETE Padilha em Curitiba. A quantidade dosada variou em função da quantidade de sulfetos presentes no esgoto à montante, de 7 a 20 ppm de cloro ativo por litro de efluente. O monitoramento indicou que a aplicação de hipoclorito de sódio para a redução de níveis de sulfeto de hidrogênio disperso no ar foi bem-sucedida (medição através de detectores de H_2S), com redução de 70-80% de sulfeto a jusante da aplicação.

No trabalho de Cardoso *et al.* (2011), mostrou-se que em ETEs anaeróbias pode ser conseguido até 90% de eficiência na oxidação dos sulfetos com aplicação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), desde que com dosagens de 1,5 a 2,0 kg H_2O_2/kg S^{-2}, e se houver contato de, no mínimo, 5 minutos.

Testes realizados em escala real na ETE Menino Deus, operada pela Sanepar (SOUZA *et al.*, 2011) demonstrou que um efluente com concentrações de sulfeto de hidrogênio entre 4 a 11 mg/L e aplicação de peróxido de hidrogênio na proporção de 1,50 mg H_2O_2 por cada mg S^{-2} presente no esgoto houve uma redução média de 90% na concentração de ácido sulfídrico.

Contudo, essas experiências de aplicação de produtos químicos discorrem sobre os riscos de altas reatividades, tornando-se mais complexo propiciar aos operadores níveis de segurança adequados.

Na inibição da formação de sulfetos aplicam-se ainda a elevação do potencial redox por aeração ou adição de nitrato (OLIVEIRA *et al.*, 2013; KRAYZELOVA *et al.*, 2014). Segundo Botheju & Bakke (2013), os benefícios da introdução de certa quantidade de oxigênio em um reator anaeróbio promovem condições microaeróbias e tem o intuito de prevalecer a eliminação do sulfeto de hidrogênio formado a partir da redução do sulfato.

Porém, o maior obstáculo é a utilização de ar, considerada uma alternativa de baixo custo, tornando o processo mais atrativo economicamente, mas, devido à diluição provocada

pela entrada de N_2 podendo reduzir a eficiência energética do biogás causada pela ligeira redução da concentração de CH_4 e, consequentemente, o poder calorífico do biogás (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Apontado por DÍAZ (2011), outra desvantagem da utilização do sistema microaeróbio é o acúmulo de enxofre elementar (S^0) no *headspace* do reator, o que resulta na perda de volume, com consequente perda de eficiência de remoção de sulfeto como resultado da diminuição da capacidade de armazenamento do biogás, além de problemas de entupimentos no distribuidor.

Por outro lado, avaliando a questão de controle de sulfetos, Takahashi *et al.* (2011) utilizaram um aparato experimental de biofiltro, com esponja de poliuretano como meio de suporte e fluxo de ar em contracorrente, para promover o processo de oxidação bioquímica, atingindo remoção total deste poluente, à baixa carga de efluente de reator UASB.

3.4.3 Câmara de desorção de gases dissolvidos

3.4.3.1 Conceitos

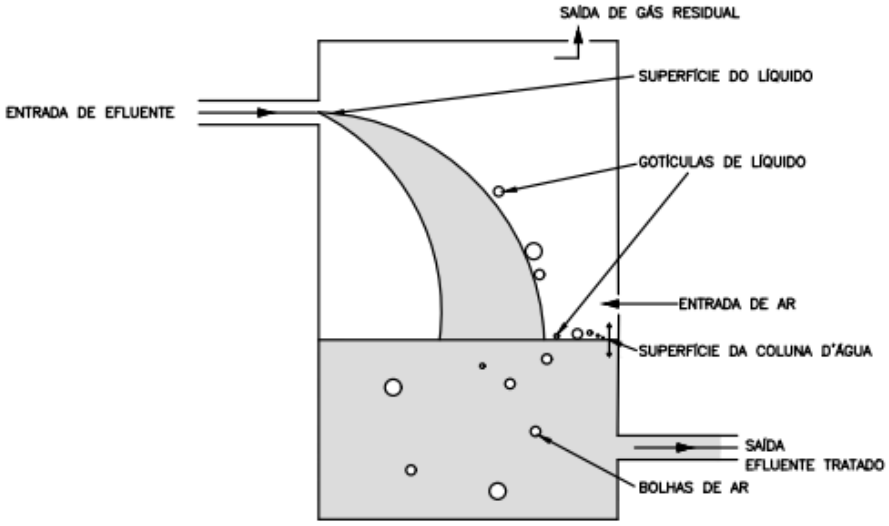
Na linha de pesquisa de sistemas de pós-tratamento de separação das fases líquido/gás, um estudo de Chernicharo *et al.* (2015) enaltece um tipo de experimento que utiliza uma Câmara de Dessorção (CD) de gases dissolvidos, em que uma unidade compacta de atmosfera controlada promove a remoção de metano e sulfeto de hidrogênio, por meio da queda d'água e agitação em seu interior.

Em termos conceituais, a CD se aproxima dos aeradores por gravidade e agrega os fundamentos de estruturas de queda livre estudadas por Corsi *et al.* (1996) e Rahmé *et al.* (1997) para controle de emissões de compostos orgânicos voláteis (VOC) dissolvidos em efluentes líquidos de sistemas de tratamento de esgoto.

Conforme discutido sobre os aeradores por gravidade, dois fatores são importantes para a avaliação dos processos de transferência de massa nessas unidades de queda livre: a área de contato durante a queda do líquido e o movimento turbulento de líquido na coluna d'água.

A Figura 3.9 mostra um desenho esquemático desse tipo de estrutura de queda e identifica os pontos de interesse de transferência de massa.

Figura 3.9: Desenho esquemático de estrutura de queda.



Fonte: Adaptado de Rahmé *et al.* (1997).

Portanto, Corsi *et al.* (1996) detalharam esse tipo de estrutura de queda em cinco pontos que envolvem mecanismos de transferência de massa importantes na volatilização de VOC:

- Ponto 1: superfície de líquido durante queda;
- Ponto 2: gotas de líquido que se desintegram durante a queda;
- Ponto 3: gotículas de líquidos geradas na superfície durante o impacto do líquido na coluna d'água;
- Ponto 4: agitação da superfície da coluna d'água; e
- Ponto 5: bolhas de ar que submergem na coluna d'água.

Segundo Corsi *et al.* (1996), em termos dos processos de absorção e dessorção que se propõe tratamento em estruturas desse tipo, a transferência de massa segue a teoria de dois filmes e o transporte de massa nas interfaces líquido/gás é controlada pela difusão molecular através das interfaces. Por essa via, a taxa de transferência de massa para estruturas de queda, geralmente, é dada pela expressão da Equação 3.14.

$$R_v = K_L \left(C_l - \frac{C_g}{K_H'} \right) A \qquad \text{Equação (3.14)}$$

Em que, R_v é taxa de transferência de massa através da interface (mg/s), K_L é o coeficiente global de transferência de massa (m/s), C_l é a concentração do composto dissolvido na

fase líquida, C_g é a concentração do composto na fase gasosa (mg/L), K_H' é a constante de Henry, e A é a área superficial de contato ar/líquido (m^2).

Conforme se referiu Corsi *et al.* (1996), dependendo de fatores de propriedades físico-químicas do composto VOC, carga hidráulica de líquido, fluxo de aeração, altura da coluna d'água e temperatura, o coeficiente de transferência de massa K_L pode ser difícil de ser estimado por correlações empíricas. Por isso, trabalhos experimentais são necessários para inferir sobre esse parâmetro e determinar os mecanismos que realmente governam o processo de transferência de massa.

Portanto, experimentos de Corsi *et al.* (1996) que avaliaram um equipamento de queda para dessorção de compostos VOC conduziram a algumas conclusões relevantes sobre o funcionamento do sistema:

- a carga hidráulica da massa líquida tem influência na eficiência de dessorção, na medida em que menores fluxos de líquidos obtiveram eficiências mais altas na remoção dos contaminantes voláteis;
- a altura da queda de líquido influencia o tratamento por dessorção, na medida que se aumentou a altura de queda obteve eficiências linearmente proporcionais na remoção dos contaminantes voláteis;
- a constante da lei de Henry dos compostos dissolvidos tem influência determinante nas eficiência de dessorção. A solubilidade dos compostos influencia diretamente a resistência da fase gasosa para a transferência de massa e a consistência das bolhas na coluna d'água.

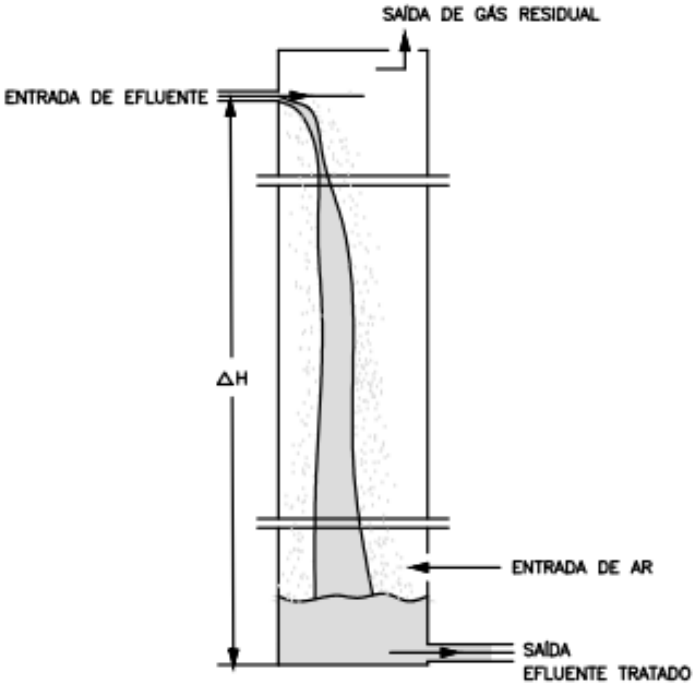
Além de Corsi *et al.* (1996), Rahmé *et al.* (1997) avaliaram uma unidade piloto também para dessorção de VOC e absorção de oxigênio. Esses últimos autores observaram que:

- a altura de queda é o parâmetro que mais influencia a absorção de oxigênio;
- a coluna d'água tem baixa influência na transferência de oxigênio para o líquido; e
- a dessorção de VOC é fortemente dependente da constante da lei de Henry do composto, e a fase gasosa deve ser fator de resistência para transferência de massa de VOC.

3.4.3.2 Evolução experimental

A partir dessas bases conceituais de aeradores por gravidade e estruturas de queda, o sistema mostrado na Figura 3.10 foi concebido para avaliar o controle de gases metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente de reatores anaeróbios. Neste trabalho de pesquisa, foi adotada a denominação de "Câmara de Dessorção" devido ao mecanismo fundamental de dessorção dos gases dissolvidos que ocorre no interior do dispositivo.

Figura 3.10: Desenho esquemático de uma CD.



Fonte: Adaptado de Souza (2010) e Heile *et al.* (2017).

Portanto, a partir desse contexto experimental, em uma configuração inicial avaliada por Souza (2010), o dispositivo de $\Delta H = 0{,}45$ m, então denominado "Caixa de Dissipação" foi experimentado ao nível do solo (4,5 m abaixo do vertedor de efluente do UASB) com uma carga hidráulica superficial de 0,06 $m^3/m^2.min^{-1}$ e 11 h^{-1} de renovações (N) da atmosfera gasosa ("Fase A") [3].

Caminhando-se no sentido de ganho de altura na unidade de pós-tratamento, e eliminando-se os efeitos secundários de turbulências descontroladas na avaliação dos mecanismos de desprendimento e remoção das misturas dissolvidas de metano e sulfeto

[3] Atendendo ao propósito de mapeamento da evolução experimental deste tipo de sistema de controle dos gases CH_4 e H_2S dissolvidos, a configuração (1) ao nível do solo, (2) derivação de reator UASB piloto e (3) $\Delta H = 0{,}45$ m foi denominada, neste trabalho, de "Fase A".

de hidrogênio nesse tipo de equipamento, Souza *et al.* (2012) relataram que a câmara de atmosfera controlada passou a ser operada a partir do topo de tal reator piloto (360 L), conectada em uma derivação imediata do efluente tratado ("Fase B")[4].

Esse estudo preliminar (SOUZA *et al.*, 2012) foi o passo para o trabalho de Glória *et al.* (2016), no qual utilizou-se o mesmo reator UASB de escala piloto para instalar uma nova câmara imediatamente após a saída do reator UASB ("Fase C")[5]. Nessa posição, já com a denominação sugerida de "Câmara de Dissipação", os experimentos avaliaram as operações em duas alturas de quedas diferentes (0,5 m e 1,0 m), utilizando vazões de ar (exaustão) controladas e carga hidráulica superficial (CHS) de 0,1 $m^3.m^2.min^{-1}$.

3.4.3.3 Resultados de remoção e recuperação de gases dissolvidos

Em termos de controle global dos gases dissolvidos, nas condições operacionais da "Fase A", Souza *et al.* (2010) obtiveram eficiências na ordem de 43% na remoção do sulfeto de hidrogênio e 39% de metano para o gás residual.

Por conseguinte, os experimentos comparativos a partir do topo ("Fase B" e "Fase C"), Glória *et al.* (2016) constatou que o aumento de altura na configuração na "Fase C" atingiu eficiências na ordem de 73% para metano e 57% para sulfeto de hidrogênio (CHS = 0,13 $m^3/m^2.min$ e rQ = 1,6), indicando, portanto, que é possível que os gases dissolvidos sejam dessorvidos nos casos de parâmetros otimizados de transferência de massa na descarga.

Neste mesmo conceito de investigação, Huete *et al.* (2016) estudaram uma coluna de controle de gases utilizando preenchimento com *Pall Ring*, e carga de 0,9 a 1,7 $m^3/m^2.min$, e baixas relações entre vazões entre ar/líquido (rQ = 0,5 a 1,0) em contracorrente. Os seus resultados repetiram os níveis de 99% de remoção de metano encontrados por Matsuura *et al.* (2015) utilizando membrana degaseificadora. Obtendo um gás residual concentrado de 2,7% a 4,5% para metano, o desprendimento de Huete *et al.* (2016) ainda recuperou cerca de 28% a 31% de sulfeto (H_2S) por dessorção, sendo

[4] "Fase B": configuração (1) ao nível do topo do reator, (2) derivação de reator UASB piloto e (3) ΔH = 0,50 m.
[5] "Fase C": configuração (1) ao nível do topo do reator, (2) derivação de reator UASB piloto e (3) ΔH = 1,00 m.

afetado diretamente pela dissociação das formas iônicas HS^- e S^{2-} à medida que se elevou o pH do meio.

Em caráter de síntese, a Tabela 3.8 apresenta um quadro de parâmetros e resultados mais atuais avaliados em unidades de CD e dados de literatura correlata.

Tabela 3.8: Dados de parâmetros e principais resultados de sistemas de CD e correlatos.

Dados de evolução experimental de CD				
Parâmetros	Escala	Piloto	Piloto	Piloto
	Altura útil (m)	0,5	1,0	1,5
	CHS ($m^3/m^2.min$)	0,13	0,13	0,9 - 1,7
	rQ (-)	0,8 - 1,2 - 1,6	1,6	1,0 - 0,5
	Modificações	Não	Não	Meio de suporte (H' = 1,0 m)
Eficiências	Remoção CH_4 (%)	63 - 62 - 62	73	99 - 99
	Remoção H_2S (%)	97 - 77 - 80	57	28 - 31
	Recuperação CH_4 (%)	Não avaliado	Não avaliado	Não avaliado
	Recuperação H_2S (%)	Não avaliado	Não avaliado	Não avaliado
Gás residual	Concentração CH_4 (%)	3,2 - 1,3 - 1,7	1,8	2,7 - 4,5
	Concentração H_2S (ppm)	120 - 410 - 350	370	419 - 359
Referências		Glória *et al.* (2016)	Glória *et al.* (2016)	Huete *et al.* (2016)

Fonte: Adaptado de Machado (2016).

Nesse panorama, este trabalho de pesquisa buscou evoluções na técnica de CD, também em escala piloto, de modo a avaliar resultados de eficiências de tratamentos para metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos em um contexto de evolução dos trabalhos experimentais de Souza *et al*. (2012) e Glória *e al*. (2016), a partir da configuração de 1,0 m de altura de queda.

Nesse sentido, buscando a consolidação dos resultados obtidos por Glória *et al*. (2016), a unidade de 1,0 m de altura de queda foi avaliada também para cargas hidráulicas (CHS) maiores que 0,13 $m^3/m^2.min$, até 1,0 $m^3/m^2.min$. E, tanto para baixas e altas cargas, o sistema foi avaliado em diferentes relações rQ, de modo a verificar as faixas operacionais

de eficiência versus CHS e eficiência versus rQ para remoção de metano e de sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente de reator UASB.

Ainda mais, a evolução experimental também buscou a avaliação do efeito do aumento da altura de queda e da presença de preenchimento na CD sobre as eficiências de remoção de metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos.

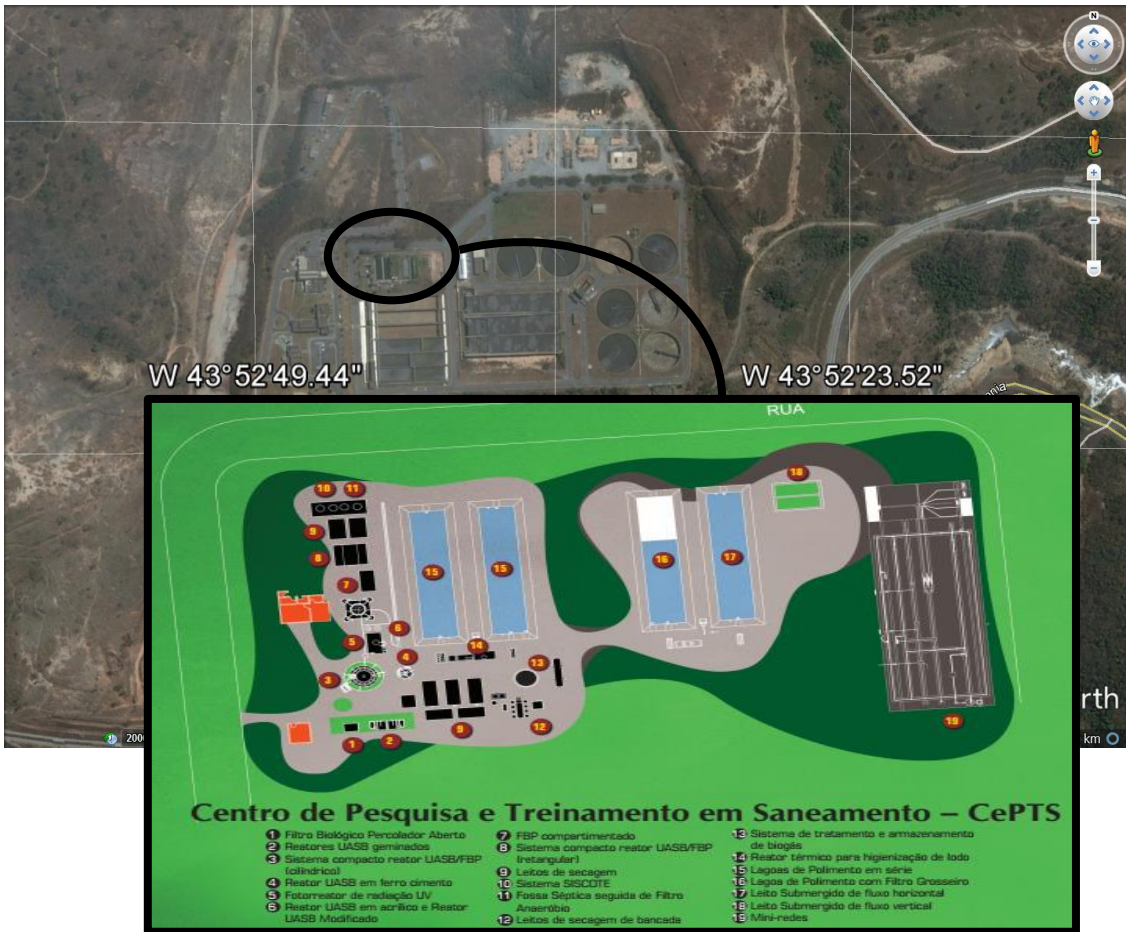
Por outro lado, sob o pressuposto de trabalhos como Matsuura *et al* (2015), também foi proposto utilizar o sistema CD com preenchimento para avaliar a recuperação de metano na fase gasosa e buscar proporções pelas quais se dão a remoção de sulfeto de hidrogênio.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área experimental e esgoto bruto

Os estudos foram realizados no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS) UFMG/COPASA, localizado junto à Estação de Tratamento de Esgotos da sub-bacia do Ribeirão Arrudas (ETE Arrudas), em Belo Horizonte/MG (Figura 4.1). O CePTS abriga diversas unidades de pesquisa que recebem o esgoto tipicamente doméstico, após passar pelo tratamento preliminar na entrada da ETE Arrudas, e processam o tratamento em diversos fluxogramas simplificados.

Figura 4.1: Localização do CePTS na ETE Arrudas.



Fonte: Adaptado de Google Earth (2017) e DESA (2006).

Dentre os tipos de sistemas e arranjos de tratamento de esgoto instalados no CePTS, foi utilizado neste trabalho de pesquisa o sistema formado por reator UASB de escala de demonstração, seguido de Câmara de Dessorção (CD) piloto para remoção e controle dos gases dissolvidos na fase líquida, realizada no âmbito da ReNTED (Rede Nacional de

Tratamento de Esgotos Descentralizados) e apoiada pela FINEP (Financiadora de Estudos e projetos) do governo federal brasileiro.

A ETE Arrudas, de acordo com COPASA (2017), ocupa 63,84 hectares e opera, atualmente, para 1 milhão de pessoas, podendo ser ampliada para até 1,6 milhões de pessoas. Tratando cerca de 60% do esgoto coletado de Belo Horizonte e 40% de Contagem, a sua capacidade atual de tratamento a nível secundário é de 3,4 m^3/s, sendo a previsão final de 4,5 m^3/s.

O CePTS capta, para alimentar suas instalações, uma fração desse esgoto da ETE Arrudas, após este passar pelo tratamento preliminar com: grade grossa de limpeza manual, grade fina mecanizada, desarenador e peneira. O ponto de tomada de esgoto bruto para o CePTS é antes da calha Parshall de medição de vazões.

4.2 Aparato experimental

Utilizou-se um reator anaeróbio UASB em escala demonstração seguido de unidade piloto de CD.

4.2.1 Reator UASB

O reator anaeróbio, denominado "R1", recebe uma pequena parcela de até 2,0 m^3/h de esgoto da ETE Arrudas após passagem por tratamento por tratamento preliminar.

O reator R1 é construído em material de ferrocimento, tem capacidade para 250 habitantes, e possui dimensões de 14,1 m^3 de volume útil e pode operar com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 7 a 10 h.

A Tabela 4.1 resume as principais características desses reatores utilizados.

Tabela 4.1: Dados de projeto dos reatores UASB.

Parâmetros	Reator R1
Escala	Demonstração
Tipo	Circular
Diâmetro	2,0 m
Altura	4,5 m
Área superficial	3,1 m^2
Volume útil	14,1 m^2
$Q_{mín}$	1,0 m^3/h
$Q_{máx}$	2,0 m^3/h

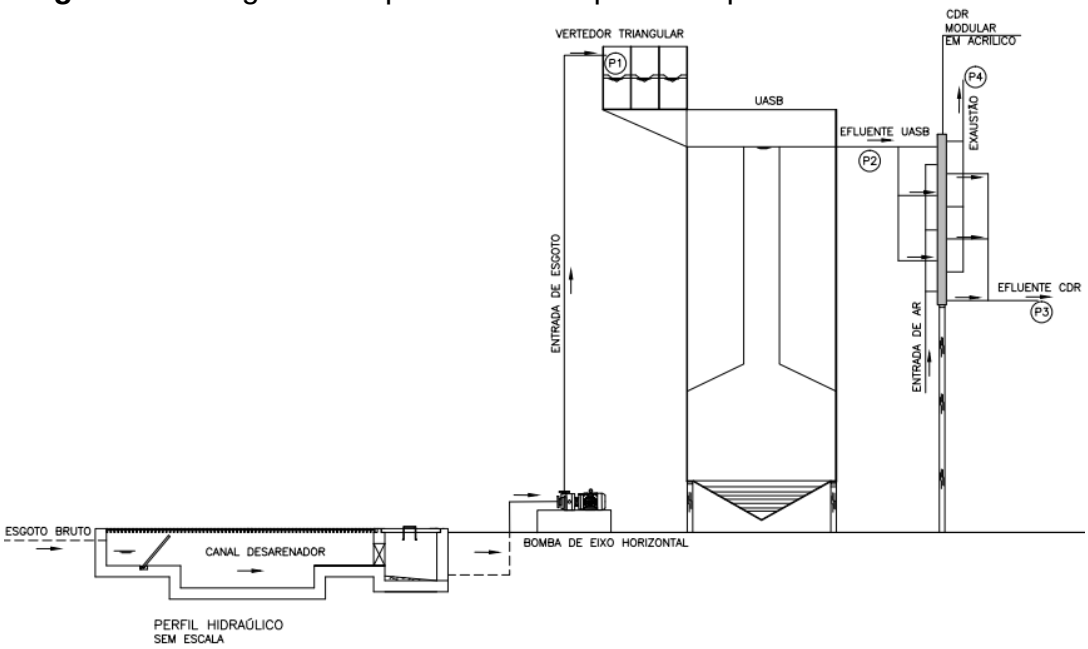
Fonte: Adaptado de DESA (2006).

4.2.2 Câmara de dessorção (CD)

A unidade de CD recebeu uma derivação imediata da vertente do efluente tratado. Portanto, instalada a partir do topo do reator, a CD utilizada foi um dispositivo tubular fechado e modular de 0,5 m de altura entre a alimentação na parte superior e a saída de efluentes à sua base, fiel ao desenho esquemático da Figura 3.10 e com possibilidade de adaptação em série para aumento de altura da unidade. A renovação da atmosfera da câmara foi realizada por meio de sistema de bomba e compressor para exaustão no ponto de saída do gás residual, ou através de injeção de ar no ponto de entrada de gás.

A Figura 4.2 apresenta um desenho esquemático do sistema experimental.

Figura 4.2: Diagrama esquemático do aparato experimental UASB + CD.



Na primeira parte dos trabalhos experimentais, qual foi avaliado o sistema CD com altura de queda de 1,0 m, foi utilizada uma unidade modular construída em PVC e diâmetro de 0,10 m. Para a segunda parte dos trabalhos experimentais, em que foram avaliadas configurações da CD com altura de queda de 1,5 m e adaptação com meio de suporte, foi utilizada uma unidade totalmente projetada e construída nesta pesquisa.

A concepção do equipamento desenvolvido neste trabalho manteve o modelo modular da CD, e trouxe evoluções de aparato como: material de acrílico transparente, distribuidor de afluente, adaptações para controle de coluna de líquido (H*), adaptações de base para

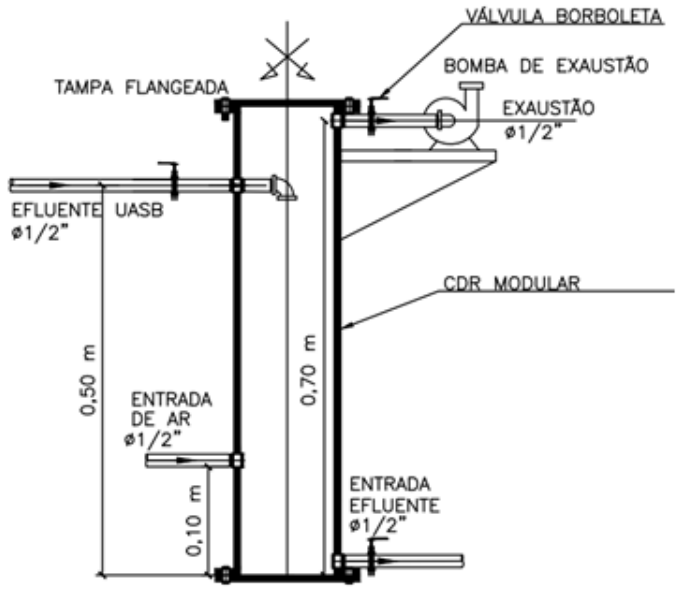
meio de suporte, e adaptações para difusor de ar e equipamentos de medição de vazão de ar (rotâmetro e gasômetro).

As dimensões e características das unidades de CD são resumidas na Tabela 4.2, e a Figura 4.3 apresenta um desenho técnico da CD de acrílico.

Tabela 4.2: Características dos módulos da CD.

Parâmetros	CD (PVC)	CD (Acrílico)
Material	PVC	Acrílico
Tipo	Circular	Circular
Diâmetro	0,10 m	0,13 m
Altura	0,55 m	0,70 m
Área superficial	0,008 m²	0,013 m²

Figura 4.3: Desenho esquemática de um módulo da CD de acrílico.



Os experimentos foram realizados durante 15 meses, sob condições climáticas de temperatura do ar entre 15 a 35 ºC, e o equipamento modular foi avaliado em diversas configurações em experimentos por batelada com vazões contínuas de 3 a 4 horas ininterruptas, em corridas realizadas a cada 2 dias por semana.

Durante as bateladas, antes mesmo de iniciar os procedimentos de coleta, ao início dos experimentos foi executado um roteiro prático, a partir dos quais operacionalizavam os cuidados necessários que garantissem as operações unitárias da CD. Portanto, o procedimento de partida verificou:

1) medições e regulagem da vazão afluente da CD (Q_l) de acordo com a fase experimental;
2) medições e regulagem da vazão de ar (Q_g) referida para a injeção ou exaustão da CD;
3) conferência de pontos de vazamento ao longo da coluna e conexões; e
4) aguardar um tempo mínimo de 10 minutos antes de iniciar as coletas, de forma garantir o número mínimo de renovações da atmosfera da câmara ($N = Q_g/V > 5\ h^{-1}$).

4.3 Configurações experimentais

Com o objetivo de identificar os padrões de funcionamento da CD, os processos de controle dos gases dissolvidos foram estudados em três (3) configurações ("Fase D", "Fase E" e "Fase F") etapalizadas em diversas condições experimentais de altura (ΔH), carga hidráulica superficial (CHS), relação entre vazões ar/líquido ($rQ = Q_g/Q_l$) e altura de material de enchimento (H'). As características e parâmetros a serem testados foram resumidos na Tabela 4.3. As configurações experimentais utilizaram diferentes equipamentos, conforme as especificações da Tabela 4.4, Tabela 4.5 e Tabela 4.6.

Tabela 4.3: Etapas experimentais com a CD.

Parâmetros	**Fases /Etapas**				
	Fase D		**Fase E**	**Fase F**	
	Experimentos D.1 a D.6	Experimentos D.7 a D.10	Experimentos E.1 a E.2	Experimentos F.1	Experimentos F.2
ΔH (m)	1,0	1,0	1,50	1,5	1,5
H' (m)	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
CHS ($m^3/m^2.min$)	Alta	Baixa	Média	Média	Média
Q_g (L/min)	Variável	Variável	Variável	Alta	Baixa
Método	Exaustão	Exaustão	Exaustão	Exaustão	Injeção de ar
Função principal	Remoção	Remoção	Remoção	Remoção	Recuperação

Tabela 4.4: Especificações dos equipamentos CD utilizados nos experimentos.

Parâmetros	**Etapas/Fases**				
	Fase D		**Fase E**	**Fase F**	
	Experimentos D.1 a D.6	Experimentos D.7 a D.10	Experimentos E.1 a E.2	Experimentos F.1	Experimentos F.2
Equipamento	CD	CD	CD	CD	CD
Tipo	Circular	Circular	Circular	Circular	Circular
D (m)	0,10	0,10	0,13	0,13	0,13
V (L)	7,9	7,9	19,9	19,9	19,9
Material	PVC	PVC	Acrílico	Acrílico	Acrílico

Tabela 4.5: Especificações dos equipamentos de exaustão utilizados nos experimentos.

Parâmetros	Etapas/Fases				
	Fase D		Fase E	Fase F	
	Experimentos D.1 a D.3 D.7	Experimentos D.4 a D.6 D.8 a D.10	Experimentos E.1 a E.2	Experimentos F.1	Experimentos F.2
Equipamento	Bomba	Bomba Compressor	Compressor	Compressor	Bomba
Tipo	Peristáltica	Vácuo Pistão	Pistão	Pistão	Peristáltica
Marca	--	Prismatec Shulz	Shulz	Shulz	--
Modelo	--	MOD. 131 Twister Bravo	Twister Bravo	Twister Bravo	--
Fluxo máx. (L/min)	3,2	38 153	153	153	0,4
Potência (cv)	--	1,5	1,5	1,5	--

Tabela 4.6: Especificações do meio de enchimento/suporte utilizados nos experimentos.

Especificações técnicas (meio de suporte)						
Equipamento	Tipo	D (m)	H (m)	As (m^2/m^3)	Vazios (%)	Peças/m^3
Pall Ring	Anel de plástico	0,040	0,035	800	90	14.800

E o sistema experimental, consistido em reator UASB + CD (Figura 4.2), avaliado nas diversas configurações operacionais (Tabela 4.3), foi monitorado nos termos dos parâmetros da Tabela 4.7.

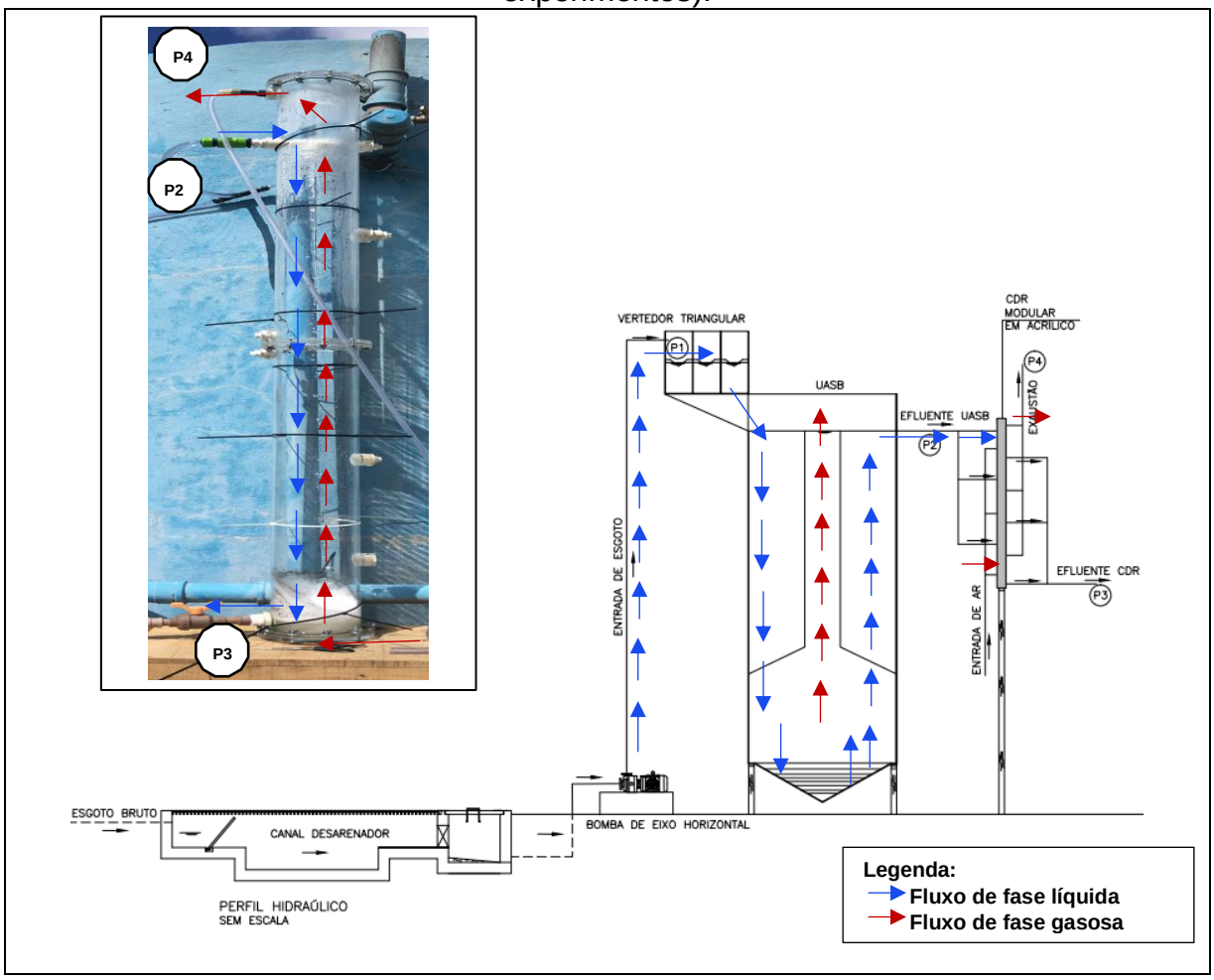
Tabela 4.7: Dados de operação e monitoramento das fases experimentais.

Fases experimentais	Vazões			Parâmetro ar/líquido	
	Q_l (L/min)	Qg (L/min)	rQ (-)	H*(m)	Método
Fase D (ΔH = 1,0 m / H' = 0,00 m)					
Fase D.1	10,1	0,4	0,04	0,02	Exaustão
Fase D.2	8,8	1,6	0,2	0,02	Exaustão
Fase D.3	8,4	3,2	0,4	0,02	Exaustão
Fase D.4	4,8	26,5	5,6	0,02	Exaustão
Fase D.5	6,2	53,0	8,0	0,02	Exaustão
Fase D.6	6,8	163,0	23,9	0,02	Exaustão
Fase D.7	1,0	3,2	3,1	0,02	Exaustão
Fase D.8	1,0	26,5	54,7	0,02	Exaustão
Fase D.9	1,3	53,0	47,8	0,02	Exaustão
Fase D.10	1,0	163,0	159,7	0,02	Exaustão
Fase E (ΔH = 1,5 m / H' = 0,0 m)					
Fase E.1	4,3	53,0	12,5	0,05	Exaustão
Fase E.2	4,6	26,5	5,7	0,05	Exaustão
Fase F (ΔH = 1,5 m / H' = 1,0 m)					
Fase F.1	3,2	53,0	17,7	0,01	Injeção de ar
Fase F.2	3,7	0,4	0,1	0,20	Injeção de ar

4.4 Plano de amostragens

No planejamento das investigações, elaborou-se um plano de monitoramento de parâmetros físico-químicos na fase líquida, a entrada de esgoto bruto no sistema, até análises do gás residual, na saída da CD. Portanto, conforme demonstrado no desenho esquemático da Figura 4.4, realizaram-se amostragens no (P1) esgoto bruto, (P2) efluente do UASB, (P3) efluente da CD, e (P4) gás residual da CD.

Figura 4.4: Diagrama esquemático do aparato experimental UASB + CD e pontos de coletas (Detalhe: foto de CD modular de H de 1,5 m utilizado nos experimentos).



O monitoramento seguiu uma rotina de, pelo menos, cinco (5) amostragens por fase experimental. No entanto, durante o desenvolvimento do trabalho experimental, os números de amostras variaram consideravelmente, ora devido â aferição e estabilização de determinadas fases operacionais, ou devido às fases apenas de verificações e exploração.

Em termos de trabalho laboratorial, o plano de análises da Tabela 4.8 permitiu avaliar o desempenho do reator UASB e o grau de remoção dos gases dissolvidos na CD.

Tabela 4.8: Rotinas de coletas e análises nos experimentos com a CD.

Ponto de coleta	Tipo de coleta	Matriz	Análises/medições
P1 - esgoto bruto	Simples	Líquido	DQO, H_2S, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SSed Vazão, pH, Temperatura, OD
P2 - efluente UASB	Simples	Líquido	DQO, H_2S, SO_4^{2-}, S^0, $S_2O_3^{2-}$, CH_4, SSed, SS Vazão, pH, Temperatura, OD
P3 - efluente CD	Simples	Líquido	Q_l, DQO, H_2S, SO_4^{2-}, S^0, $S_2O_3^{2-}$, CH_4, SSed, SS Q, pH, Temperatura, OD
P4 - exaustão CD	Simples	Gasoso	Vazão, H_2S, CH_4, N_2, O_2, CO_2

4.5 Protocolos das análises laboratoriais

A Tabela 4.9 resume plano de ensaios e respectivos métodos analíticos utilizados. O oxigênio dissolvido, pH e temperatura do efluente foram regularmente medidos com uma sonda portátil multiparâmetro (Hatch HQ40d). Os ensaios de sulfato (SO_4^{2-}) e tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$) utilizaram os métodos padrão (APHA, 2012), e, para sulfeto dissolvido utilizaram-se os procedimentos de Plas *et al*. (1992). A concentração de metano dissolvido foi determinada pela técnica *headspace* abordada por Alberto *et al.* (2000) e Hartley & Lant (2006) e adaptado por Souza (2011).

Tabela 4.9: Métodos analíticos utilizados no plano de ensaios.

Parâmetro	Ensaio	Método
Q_l	Vazão de líquido	Volumétrico - APHA (2012)
T	Temperatura	Sonda de multianálise - HACH HQ40d
pH	Potencial hidrogeniônico	Sonda de multianálise - HACH HQ40d
OD	Oxigênio dissolvido	Sonda de multianálise - HACH HQ40d
DQO	Demanda química de oxigênio	Colorimétrico - APHA (2012)
SO_4^{2-}	Sulfato aquoso	Turbidímetro - APHA (2012)
$S_20_3^{2-}$	Tiossulfato aquoso	Colorimétrico - APHA (2012)
S^0	Enxofre elementar	Cromatografia líquida - Lauren & Watikson (1985); Henshaw *et al*. (1998)
H_2S	Sulfetos dissolvidos	Colorimétrico - Plas *et al.* (1992)
CH_4	Metano dissolvido	Alberto *et al.* (2000)
H_2S	Sulfetos gasoso	Analisador portátil de gases - Geotech Biogas 5000
CH_4	Metano gasoso	Analisador portátil de gases - Geotech Biogas 5000 Souza (2011)
N_2	Nitrogênio gasoso	Analisador portátil de gases - Geotech Biogas 5000
O_2	Oxigênio gasoso	Analisador portátil de gases - Geotech Biogas 5000
CO_2	Dióxido de carbono gasoso	Analisador portátil de gases - Geotech Biogas 5000
Q_g	Vazão de gás	Volumétrico (gasômetro) - APHA (2012)

A composição do gás residual foi avaliada utilizando-se analisador portátil Geotech (precisão para 0-100% para CH_4, 0-100% para CO_2, 0-25% para O_2 e 0-5000 ppm de H_2S), sendo o gás sulfeto de hidrogênio eventualmente medido pelo analisador portátil específico Odalog (precisão para 0-2000 ppm) e o metano nas menores concentrações foi analisado via cromatografia gasosa equipada com detector de ionização de chama (Schimadzu).

4.6 Cálculo do balanço de massa

A Tabela 4.10 mostra as variáveis que foram utilizadas nos cálculos de balanço de massa. Assumiu-se que o sistema seria operado sob a pressão atmosférica, e que o ar é puro na temperatura do líquido no interior da CD.

Tabela 4.10: Variáveis independentes utilizadas nos cálculos de balanço de massa de experimentos de recuperação.

Parâmetro	**Símbolo**	**Valor**	**Descrição**
Pressão do sistema	P	0,907 atm	Pressão atmosférica (INPE, 2017)
Constante dos gases	R	0,082 atm.L/mol.K	Constante dos gases ideais (PERRY & CHILTON, 2000)
Número de Avogadro	NA	$6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}	Constante de Avogadro (PERRY & CHILTON, 2000)
Massa molar (CH_4)	M (CH_4)	16,04 g/mol	Massa molar de metano (PERRY & CHILTON, 2000)
Massa molar (H_2S)	M (H_2S)	34,08 g/mol	Massa molar de sulfeto de hidrogênio (PERRY & CHILTON, 2000)
Concentração no ar	Y_b	0 mg/L	Considerado ar puro

Nas análises de balanço de massa para os casos de metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos em efluentes, deveriam de ser consideradas as reações de oxidação bioquímica que podem ocorrer no seio da matriz líquida, termos descritos no capítulo 3. Para tanto, as correspondentes taxas das conversões bioquímicas desses compostos teriam que ser computadas nesta avaliação. Por isso, aos propósitos deste trabalho de pesquisa, tratou-se apenas do balanço físico desses compostos.

Portanto, o balanço de massa para o sistema pode ser expresso pela formulação da Equação (4.1).

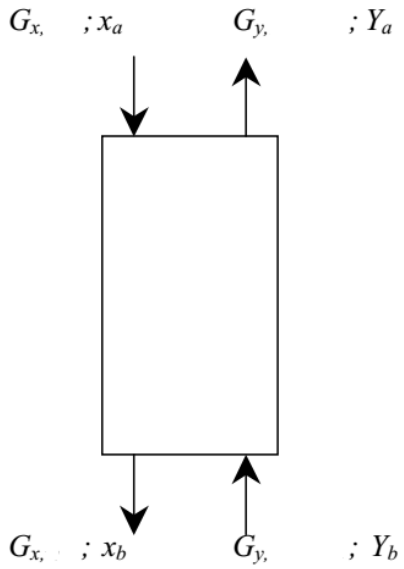
$$\frac{G_y}{G_x} = \frac{Y_a - Y_b}{x_a - x_b} \qquad \text{Equação (4.1)}$$

Em que, G_x é a taxa de massa de líquido (g/d), G_y é a taxa de massa de gás (g/d), x_a é a concentração na fase líquida no topo (entrada) da unidade (mg/L), x_b é a concentração na fase líquida na base (saída) da unidade (mg/L), Y_a é concentração na fase gasosa no topo (saída) da unidade (mg/L), e Y_b é a concentração na fase gasosa na base (entrada) da unidade (mg/L).

Quanto às concentrações dos compostos de interesse, os métodos de medição registram valores expressos em unidades de percentagem (caso do metano) e de ppm (caso do sulfeto de hidrogênio).

Os cálculos remetem ao balanço geral da unidade de dessorção em configuração de fluxo contracorrente (Figura 4.5).

Figura 4.5: Desenho esquemático de fluxos de massas.



4.7 Análises estatísticas

Elaborou-se séries temporais dos parâmetros analisados para acompanhar e monitorar a consistência dos resultados de ensaios analíticos. Além disso, produziram-se estatísticas descritivas das médias, desvios padrão e de frequência acumulada de concentrações e eficiências.

Da mesma forma, elaborou-se gráficos para apresentar a estatística descritiva dos parâmetros monitorados, evidenciando as suas medianas, percentis de 25% e 75%, extremos (mínimo e máximo) e desconsiderando *outliers*.

Uma vez que os dados provenientes de resultados das análises de amostras tiveram variáveis de fases experimentais distintas, foi considerado que há independência entre as fases.

Nos resultados de tais análises, foi comum aparecerem valores discrepantes (*outliers*) que têm impacto expressivo na interpretação de análises estatísticas, causando distorções. Outro fato a ser considerado é que os dados apresentaram imprecisões relacionadas à amostragem, preparo e análise.

Portanto, foi observado que os conjuntos dos resultados ambientais apresentaram algumas características relevantes como:

- autocorrelação, dependência com outras variáveis não controladas;
- pequeno número de resultados, ou seja, amostras pequenas do ponto de vista estatístico;
- dados discrepantes, que podem ser gerados no processo de medição ou ser fruto de sazonalidades, acidentes, variações temporais não esperadas ou outro processo aparentemente não correlacionado ao estudo em questão;
- dados censurados, isto é, resultados com valor abaixo de um limite mínimo preestabelecido.

Por tais características, conforme atestou Helsel & Hirsch (1992) a análise destes resultados envolve problemas de distribuição normal e assimetria positiva, o que dificulta a aplicação de métodos paramétricos. Assim, faz-se necessária o uso de técnicas robustas nos dados ambientais que não dependem da distribuição dos dados ou da presença de *outliers*, sendo então indicados os métodos estatísticos não paramétricos (OLIVEIRA, 2014).

Por isso, o teste de Kruskal-Wallis foi aplicado em resultados entre múltiplas fases distintas, para confirmação de significância ou não das diferenças entre medianas amostrais (5%). O teste de Mann Whitney foi utilizado para avaliar duas amostras de variáveis independentes (OLIVEIRA, 2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das bases experimentais, assim como todo o desenvolvimento do trabalho nos âmbitos da remoção global dos gases metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente de reatores UASB, e, especificamente, da avaliação do processo de desprendimento como mecanismo de recuperação desses gases na câmara de dessorção (CD). Nesse sentido, a Tabela 5.1 resume os resultados de parâmetros de controle operacional monitorados no reator UASB durante os meses de outubro de 2015 a abril de 2017.

Tabela 5.1: Características de esgoto e efluente do reator UASB.

Parâmetros	**Unidade**	**Reator UASB**	
		Esgoto bruto (EB)	**Efluente (R1)**
Vazão	m^3/h	N.A.	1,5 (0,4)
DQO	mg/L	491 (238)	177 (80)
SO_4^{2-}	mg/L	34,0 (16,6)	9,1 (8,2)
H_2S dissolvido	mg/L	1,7 (3,0)	10,3 (4,3)
CH_4 dissolvido	mg/L	N.A.	20,2 (3,91)
SSed	mg/L	N.A.	0,2 (0,2)
SST	mg/L	N.A.	34,0 (0,0)
SSV	mg/L	N.A.	34,0 (0,0)
OD	mg/L	1,9 (1,8)	0,7 (0,7)
Temperatura	ºC	25,7 (1,7)	25,6 (1,8)
pH	-	7,6 (0,2)	7,1 (0,2)

Nota: Desvio padrão da média entre parêntesis; N.A. (Não analisado).

As características dos esgotos e do reator utilizado foram compatíveis com monitoramentos realizados em outros períodos (GLÓRIA, 2009; SOUZA, 2010; CARVALHO, 2016; CASTRO, 2017). Em termos de avaliação da unidade CD, os indicadores de pH nos efluentes permaneceram em uma faixa ótima de trabalho após a digestão anaeróbia (6,9 a 7,4), a qual não deverá interferir de forma determinante nos mecanismos esperados de oxidação e desassociação das formas de sulfetos e dessorção do metano a partir do líquido.

A concentração de sulfato (SO_4^{2-}) no esgoto bruto e no efluente do reator R1 diminuiu de 34,0 mg/L para 9,1 mg/L, correspondendo a uma redução de cerca de 73%. Quanto ao sulfeto, houve um aumento mais coerente com a reação estequiométrica de sulfato-redução (Equações 3.3 a 3.5), produzindo um incremento médio de 70% na concentração de sulfeto de hidrogênio. Por outro lado, as concentrações de metano (CH_4) no efluente

apresentaram níveis que concordam com a ordem de solubilidade para a temperatura de trabalho (21 ºC a 29 ºC) (PERRY & CHILTON, 1973), e os valores confirmaram as medições registradas por Souza (2010).

Conforme os objetivos deste trabalho, avaliaram-se respostas de configurações e condições de operação do sistema CD, como unidade de pós-tratamento para gases dissolvidos (metano e sulfeto de hidrogênio), analisando-se a sensibilidade do processo de tratamento aos parâmetros de carga hidráulica superficial (CHS), relação entre vazões ar/líquido (rQ), altura (∆H) e meio de suporte (H'). Neste panorama, os resultados são apresentados segundos os objetivos específicos: (i) avaliação da variação da carga hidráulica superficial; (ii) avaliação do efeito do aumento da altura de queda; (iii) avaliação da presença de preenchimento e avaliação exploratória da recuperação de metano.

5.1 Avaliação da variação da carga hidráulica superficial

5.1.1 Cargas altas

A primeira etapa desse trabalho de pesquisa buscou verificar os potenciais desse sistema de pós-tratamento para cargas mais elevadas, de forma a conduzir o desenvolvimento tecnológico em direção de avaliar faixas de operação e parâmetros de dimensionamento.

Portanto, neste primeiro conjunto de experimentos, foi mantida a condição de altura de ∆H = 1,0 m da CD, recebendo a derivação imediata do efluente do reator R1, e, então, buscou-se determinar a resposta desse sistema de tratamento a partir de variações diretas de vazão de ar (Tabela 5.2) no contato em contracorrente com o fluxo líquido com vazão em carga variando de 0,6 a 1,3 $m^3/m^2.min$.

Tabela 5.2: Parâmetros operacionais de experimentos de alta carga.

Fases experimentais	**Parâmetros operacionais**			**Configuração**	
	CHS ($m^3/m^2.min$)	**rQ (-)**	**N (h^{-1})**	**∆H (m)**	**H' (m)**
Fase D.1	1,28	0,04	3,1	1,0	0,0
Fase D.2	1,12	0,2	12,2		
Fase D.3	1,07	0,4	24,6		
Fase D.4	0,61	5,6	202,5		
Fase D.5	0,79	8,0	404,9		
Fase D.6	0,87	23,9	1245,2		

Nessas rodadas experimentais, registrou-se variações consideráveis na vazão do efluente do reator UASB, associado à questões hidráulica e ao sistema de bombeamento esgoto. Tais variações tiveram impactos de perdas de cargas na linha da parcela do efluente que alimenta a CD, de forma que se estabeleceu praticamente dois patamares de CHS (Fase D.1 à Fase D.3 e da Fase D.4 a Fase D.6).

Contudo, nos dados do trabalho experimental avalia-se que não há prejuízo em análises do contexto de alta carga.

5.1.1.1 Controle de metano

Nesta primeira etapa de experimentos na altura de queda de 1,0 m, observa-se que a elevação da relação rQ de 0,04 (Fase D.1) para 8,0 (Fase D.5) gerou redução do metano dissolvido no efluente (Tabela 5.3).

Tabela 5.3: Concentrações de metano na CD em condições de alta carga.

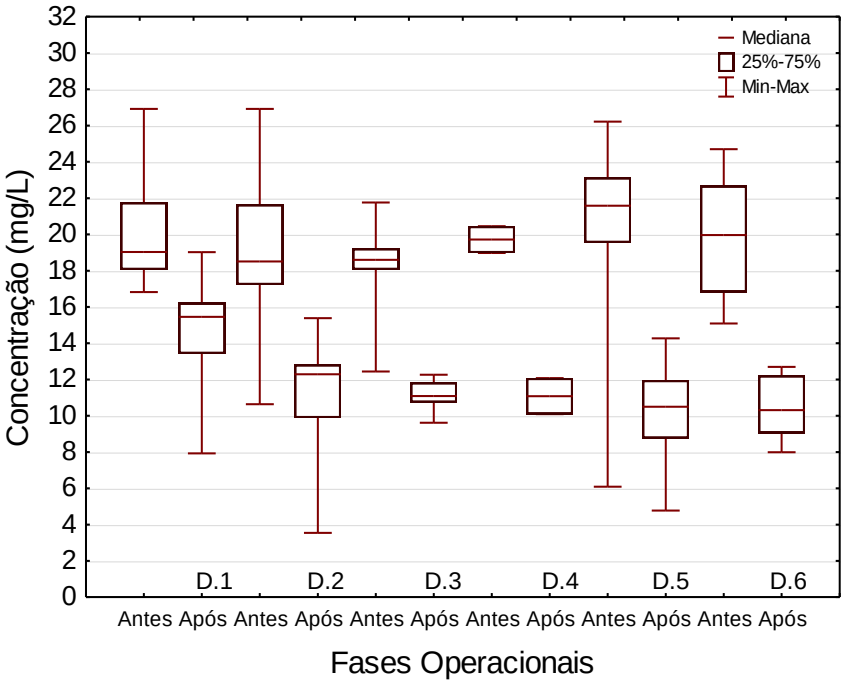
Fases operacionais		Estatísticas das concentrações (mg/L)						
		Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.1	Afluente	**20,32**	3,25	16,0	16,82	26,92	14	**19,03**
	Efluente	**14,75**	2,93	19,9	7,93	19,02	13	**15,45**
Fase D.2	Afluente	**18,78**	3,87	20,6	10,64	26,92	26	**18,51**
	Efluente	**11,20**	2,79	24,9	3,55	1538	17	**12,29**
Fase D.3	Afluente	**18,47**	2,68	14,5	12,44	21,76	13	**18,60**
	Efluente	**11,18**	0,80	7,1	9,61	12,26	12	**11,09**
Fase D.4	Afluente	**19,72**	1,04	5,3	18,98	20,46	2	**19,72**
	Efluente	**11,08**	1,41	12,7	10,09	12,08	2	**11,08**
Fase D.5	Afluente	**21,23**	4,43	20,9	6,09	34,76	35	**21,88**
	Efluente	**10,00**	3,26	32,6	0,15	15,32	30	**10,50**
Fase D.6	Afluente	**19,90**	3,26	16,4	15,09	24,70	7	**19,97**
	Efluente	**10,28**	1,71	16,7	7,99	12,70	7	**10,31**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Os valores de concentrações de metano dissolvido no esgoto bruto, em termos de média, foram sempre maiores que 18 mg/L atingindo cerca de 21,23 mg/L na Fase D.5, e os coeficientes de variação apresentaram semelhanças, com valores de 16,0% na Fase D.1 a 20,9% na Fase D.5. De fato, o experimento exploratório na Fase D.4 apresentou um coeficiente de apenas 5,3%, qual deve-se ao reduzido número de amostras (2) processadas

nesta fase operacional. Todavia, os resultados do efluente do reator anaeróbio acompanham um valor de média geral na ordem de 20,0 mg/L (Figura 5.1).

Figura 5.1: Concentrações de metano dissolvido na CD em condições de alta carga.



Quanto ao efluente da CD, os valores de concentração de metano dissolvido boa parte apresentaram uma consistência estatística em termos de desvio padrão, cujos valores variaram de 0,8 a 3,3 mg/L, e as fases operacionais com maior número de amostras analisadas apresentaram maiores desvios padrão, como são os casos da Fase D.1 (desvio de 3,0 para 14 dados), Fase D.2 (desvio de 2,8 para 13 dados) e Fase D.5 (desvio 3,3 para 30 dados).

Em termos de mediana, as concentrações do efluente da CD, observou-se uma redução de patamares de 15,5 mg/L na Fase D.1, de baixa rQ (0,04), para valores de 10,5 mg/L na Fase D.5 e 10,3 mg/L na Fase D.6, onde as relações rQ foram 8,0 e 23,9 respectivamente.

De semelhança ao comportamento das medianas, os valores de média comparados na Figura 5.1 mostram que houveram reduções das concentrações de metano dissolvido nos efluentes da CD em relação ao reator anaeróbio, sendo que o efluente da Fase D.1 apresentou o valor mais alto (14,8 mg/L) e as demais fases no mesmo patamar de concentrações, com o valor mais baixo de 10,2 mg/L na Fase D.5 (rQ = 8,0).

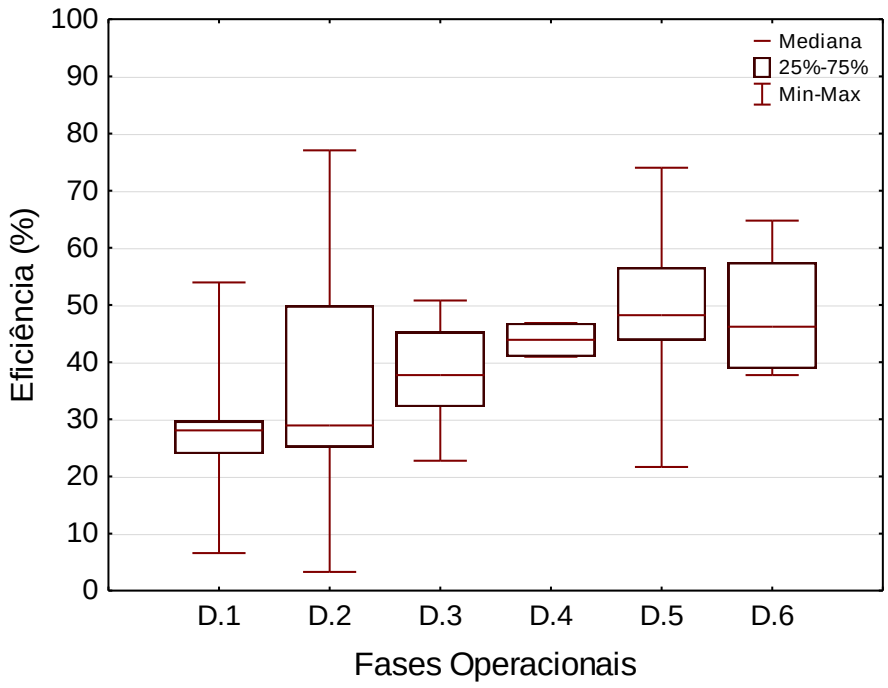
Avaliando o quadro comparativo de eficiências (Tabela 5.4 e Figura 5.2), observa-se que em todas as fases houve a redução da concentração de metano dissolvido, evidenciando a aplicabilidade do método para tal fim. Verifica-se que houve um aumento de 27,7% na Fase D.1 para 49,9% na Fase D.5, na remoção de metano dissolvido no efluente (Figura 5.2). Comparando-se as médias das eficiências das fases operacionais de baixas relações rQ, há um aumento de eficiência da Fase D.1 (rQ = 0,04) para 36,9% de eficiência de remoção de metano na Fase D.2 de rQ de 0,2, indicando, portanto, que a maior aeração nesta condição de carga hidráulica superficial alta é o caminho para obter melhores desempenhos no controle desse gás.

Tabela 5.4: Eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de alta carga.

Fases operacionais	Estatísticas das eficiências (%)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.1	**27,73**	12,67	45,7	6,59	53,95	13	**28,04**
Fase D.2	**36,91**	19,80	53,7	3,29	77,05	17	**28,93**
Fase D.3	**38,20**	8,60	22,5	22,75	50,79	12	**37,74**
Fase D.4	**43,89**	4,15	9,5	40,96	46,83	2	**43,89**
Fase D.5	**49,91**	10,56	21,2	21,66	74,01	28	**48,21**
Fase D.6	**47,41**	10,30	21,7	37,71	64,77	7	**46,20**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Figura 5.2: Box-Whiskers de eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de alta carga.



Contudo, verifica-se na Figura 5.2 que um aumento de rQ a partir da Fase D.5 para rQ de 23,9 na Fase D.6 não resultou em ganhos de eficiência, apresentando para esta fase operacional um valor de média em 47,4%, com valores de desvio padrão e coeficientes de variação bastante semelhantes, embora com diferentes tamanhos de amostras (28 dados na Fase D.5 e apenas 7 dados na Fase D.6). E, de fato, por aí, o teste estatístico de Kruskal-Wallis não apontou diferenças significativas entre essas duas fases. Além disso, o teste de Kruskal-Wallis aplicado indicou que os dados dos experimentos para metano apresentam diferenças estatísticas apenas entre as Fases D.1 e D.5, e as demais combinações não mostraram significâncias entre as medianas.

Uma verificação determinada nos experimentos de $\Delta H = 1,0$ m é que os níveis de remoção de metano dissolvido aumentaram conforme aumentou-se a relação rQ até o valor de 8,0. Contudo, houve cada vez maior diluição do gás residual para metano à medida que a aeração foi aumentada (Tabela 5.5), como era de se esperar.

Tabela 5.5: Concentração de metano no gás residual da CD em condições de alta carga.

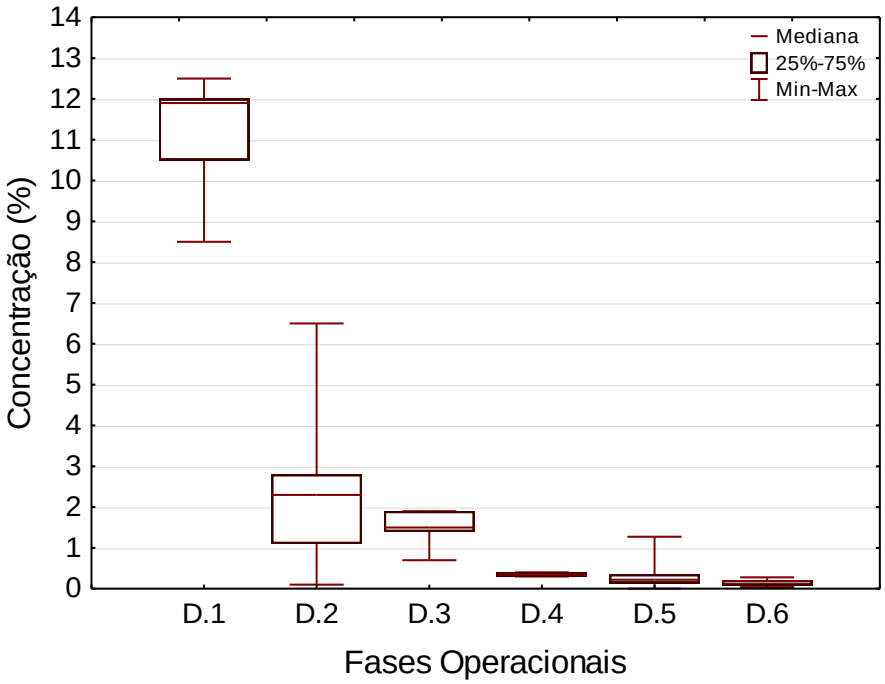
Fases operacionais	Estatísticas do gás residual (%)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.1	**11,09**	1,28	11,6	8,50	12,50	11	**11,90**
Fase D.2	**2,21**	1,52	69,1	0,10	6,50	20	**2,30**
Fase D.3	**1,53**	0,43	28,4	0,70	1,90	7	**1,50**
Fase D.4	**0,35**	0,07	0,2	0,30	0,40	2	**0,35**
Fase D.5	**0,30**	0,29	95,2	0,00	1,27	33	**0,22**
Fase D.6	**0,16**	0,08	50,7	0,04	0,28	7	**0,19**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Com resultados em uma faixa de valores baixos da concentração de metano no gás residual, obteve-se uma consistência estatística com desvios padrão na ordem de 1,3% na Fase D.1 e 0,08% na Fase D.6, e os valores de média e mediana são bastante semelhantes.

Avaliando-se os resultados da Tabela 5.5, verifica-se que a mediana na Fase D.1 foi de 11,9%, e essa concentração para 0,2% na Fase D.6, e a tendência ao longo das fases operacionais intermediárias sequenciaram a diluição do gás residual para metano (Figura 5.3).

Figura 5.3: Box-Whiskers de concentração de metano no gás residual da CD em condições de alta carga.



As concentrações de metano no gás residual nos experimentos de rQ de 0,04 (Fase D.1) tiveram valores mínimos de 6,5% e máximo de 12,5%, ou seja, valores dentro da faixa de explosividade (4,4% a 16,4%) deste composto quando manipulado em sistemas de contato com ar.

Portanto, outra indicação desses experimentos para metano é que a diluição do gás tem vantagens, na medida em que processa o tratamento abaixo do limite inferior de explosividade, estando as Fases D.4, D.5 e D.6, inclusive na faixa de segurança operacional (1,25%) sugerida por Van der Vaart *et al.* (1991).

5.1.1.2 Controle de sulfeto de hidrogênio

Durante o período de monitoramento dos experimentos de alta carga, observaram-se variações de até 46,9% nos valores de concentração de sulfeto de hidrogênio no efluente do reator UASB. A mediana registrou valores de 14,7 mg/L de sulfeto de hidrogênio dissolvido no afluente da CD na Fase D.1 a valores de 9,6 mg/L no afluente da Fase D.5 e 10,0 mg/L para a Fase D.6.

As concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido foram sucessivamente reduzidas na CD com o aumento da relação rQ (Tabela 5.6), produzindo um efluente de concentração

na ordem de 5,3 mg/L na Fase D.5, enquanto o reator anaeróbio teve concentração efluente de cerca de 10,7 mg/L.

Tabela 5.6: Concentrações de sulfeto de hidrogênio na CD em condições de alta carga.

Fases operacionais		Estatísticas das concentrações (mg/L)						
		Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.1	Afluente	**14,13**	3,44	24,3	5,83	17,36	15	**14,67**
	Efluente	**11,09**	2,60	23,5	5,18	14,05	12	**11,42**
Fase D.2	Afluente	**12,89**	4,11	31,9	5,83	17,36	19	**13,94**
	Efluente	**9,33**	4,00	42,9	4,13	14,78	9	**8,08**
Fase D.3	Afluente	**13,18**	3,23	24,2	6,19	16,83	12	**13,89**
	Efluente	**11,25**	3,35	29,8	5,75	14,96	10	**13,01**
Fase D.4	Afluente	**-**	-	-	-	-	-	**-**
	Efluente	**-**	-	-	-	-	-	**-**
Fase D.5	Afluente	**10,70**	3,93	36,7	5,74	22,35	32	**9,57**
	Efluente	**5,31**	2,93	55,1	2,23	12,10	27	**4,44**
Fase D.6	Afluente	**11,69**	5,42	46,4	6,00	22,35	7	**10,03**
	Efluente	**6,63**	3,77	56,9	2,88	14,32	7	**6,16**

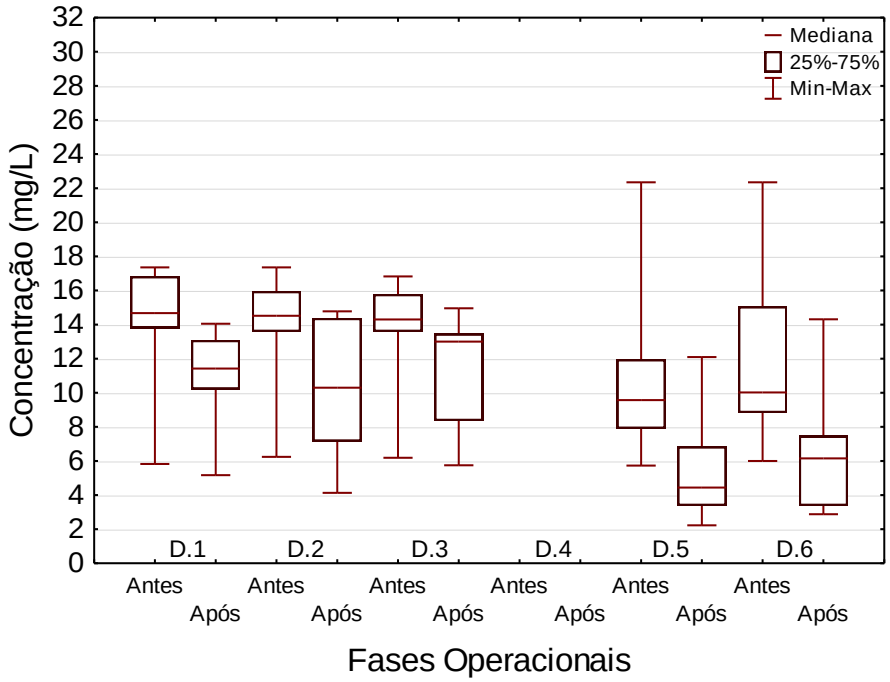
[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidades).

Observou-se, de fato, que as relações rQ maiores obtiveram diferenças em relação a concentração de sulfeto de hidrogênio recebido do reator anaeróbio. A Fase D.5, qual rQ é de 8,0, teve média de 5,31 mg/L no efluente da CD, e a Fase D.6 com rQ de 23,9 teve um efluente de concentração de 6,6 mg/L de sulfeto de hidrogênio.

Contudo, observando-se um desvio padrão na ordem de 3,2 mg/L (Fase D.3) a 5,4 (Fase D.6) percebe-se uma média geral de 12,5 mg/L de sulfeto de hidrogênio dissolvido no efluente do reator R1.

Nos gráficos de médias e desvios padrão da Figura 5.4, verifica-se ainda que as relações rQ baixas nas Fases D.1 (0,04), D.2 (0,2) e D.3 (0,4) não foram suficientes para obter valores apreciavelmente menores nas concentrações de sulfeto de hidrogênio no efluente da CD.

Figura 5.4: Concentrações de sulfeto de hidrogênio na CD em condições de alta carga.



Nota: Fase D.4 não foi analisado sulfeto de hidrogênio.

Para questões de desempenhos, a Tabela 5.7 sintetiza os resultados acima computando as eficiências de remoção do período de monitoramento.

Tabela 5.7: Eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de alta carga.

Fases operacionais	**Estatísticas das eficiências (%)**						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.1	**27,83**	17,85	64,2	5,95	67,56	12	**25,47**
Fase D.2	**22,01**	17,31	78,6	7,83	53,47	7	**14,55**
Fase D.3	**15,82**	11,04	69,8	5,09	38,47	10	**13,26**
Fase D.4	-	-	-	-	-	-	-
Fase D.5	**51,32**	17,37	33,9	17,88	79,02	27	**50,16**
Fase D.6	**41,54**	18,62	44,8	25,51	80,86	7	**35,94**

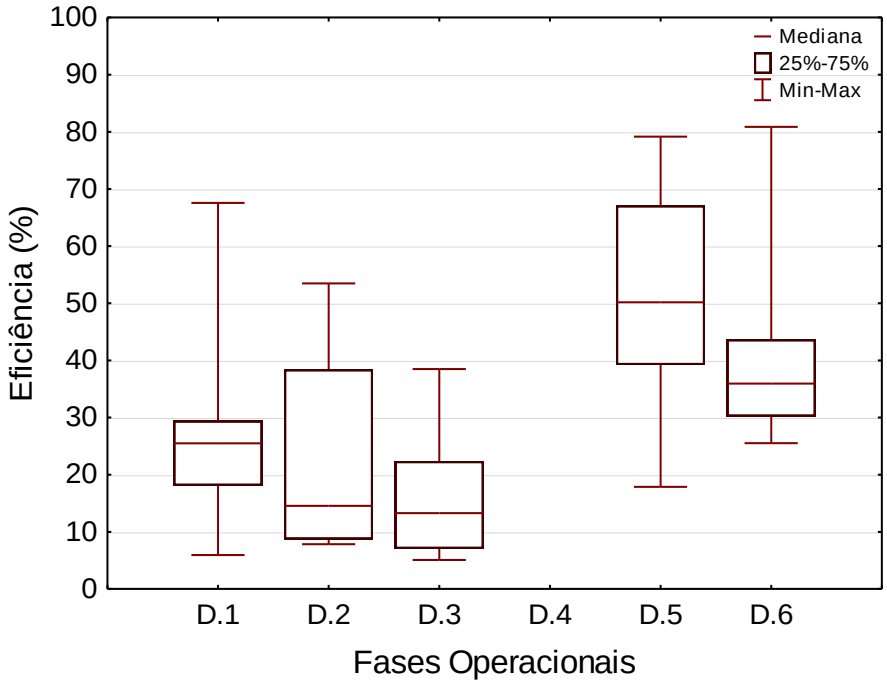
[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Os valores de eficiências, especialmente nas Fases D.1 a D.3, apresentaram grandes oscilações em torno de uma mediana de 25,5% de remoção de sulfeto de hidrogênio na Fase D.1 e 13,3% na Fase D.3.

O teste de significância estatística de Kruskal-Wallis aplicado para comparar essas fases indicou a não diferença estatísticas dessas fases, corroborando as variações observadas de 64,2%, 78,6% e 69,8% respectivamente.

Os aumentos das relações rQ atingiram os picos de eficiência de remoção média em 51,3% na condição da Fase D.5 e 41,5% na condição da Fase D.6, conforme compara o gráfico da Figura 5.5.

Figura 5.5: Box-Whiskers de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de alta carga.



Nota: Fase D.4 não foi analisado sulfeto de hidrogênio.

Apresentando a estatística (desvio padrão e coeficiente de variação) relativamente mais consistente que as fases anteriores, de fato, o resultado geral do teste de Kruskal-Wallis apontou que apenas a Fase D.5 tem significância estatística de diferença com a Fase D.2 e a Fase D.3. Os valores da eficiência da Fase D.6 têm certa semelhança e não apresentam diferença estatística com relação à Fase D.5.

No caso de sulfeto de hidrogênio desprendido, tal como verificado para as concentrações de metano no gás residual dessas fases, o aumento progressivo da relação rQ desencadeou um incremento de diluição do gás residual.

A Tabela 5.8 mostra que a parcela de sulfeto de hidrogênio no gás residual manteve níveis mais concentrados nas fases de baixas relações rQ (1641 ppm na Fase D.1), e as

concentrações caíram para níveis de 251 ppm na Fase D.5 e 150 ppm na Fase D.6, onde os incrementos da relação rQ surtiram efeitos significativos de eficiência.

Tabela 5.8: Concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de alta carga.

Fases operacionais	Estatísticas do gás residual (ppm)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.1	**1641**	431	26,3	832	2101	11	**1731**
Fase D.2	**917**	396	43,2	297	1554	15	**852**
Fase D.3	**958**	160	16,7	711	1209	8	**975**
Fase D.4	**244**	19	7,7	231	257	2	**244**
Fase D.5	**251**	168	66,9	20	812	32	**233**
Fase D.6	**150**	114	75,9	34	304	7	**80**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

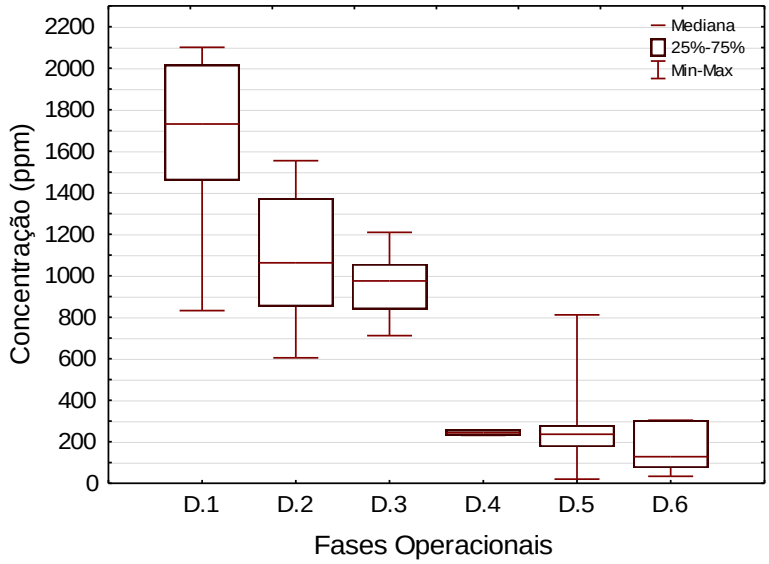
Avaliando-se os resultados desses experimentos de controle de sulfeto, com as devidas verificações das concentrações de sulfeto de hidrogênio nas fases líquida e gasosa, e considerando os testes estatísticos, atesta-se que a Fase D.5, qual a operação utilizou uma relação entre vazões ar/líquido de 8,0, obteve a melhor eficiência de remoção dessa substância.

Portanto, da mesma forma atestada no controle de metano, a configuração experimental de ΔH = 1,0 m e alta carga hidráulica superficial teve o ponto de melhor resultado na rQ = 8,0, embora não sejam expressivos os ganhos de eficiência.

Em termos de valores de mediana, houve uma redução de concentrações de sulfeto de hidrogênio no gás residual em um fator de 75% na diluição comparando as fases de baixas relações rQ para as fases de rQ mais elevadas.

Os gráficos da Figura 5.6 representam exatamente uma queda mais acentuada da concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual nas Fases D.1 a D.3, de baixas relações rQ, para as fases de valores mais elevados das relações rQ (Fases D.4 a D.6).

Figura 5.6: Box-Whiskers de concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de alta carga.



5.1.2 Cargas baixas

Com o propósito de verificar o comportamento do sistema de configurações de CD recebendo baixas cargas hidráulicas, neste trabalho foi ampliada a faixa de rQ em relação aos experimentos de Glória *et al.* (2016) que utilizou o efluente de reator UASB em CD com rQ até a proporção de 1,6.

Neste trabalho (Fases D.7 a D.10), foram aplicadas variações à relação rQ (Tabela 5.9) para o efluente do reator demonstração em baixas CHS (cerca de 0,1 $m^3/m^2.min$).

Tabela 5.9: Parâmetros operacionais de experimentos de baixa carga.

Fases experimentais	Parâmetros operacionais			Configuração	
	CHS ($m^3/m^2.min$)	rQ	N (h^{-1})	ΔH (m)	H' (m)
Fase D.7	0,13	3,1	24,1	1,0	0,0
Fase D.8	0,12	54,7	404,9		
Fase D.9	0,17	47,8	404,9		
Fase D.10	0,13	159,7	1245,2		

5.1.2.1 Controle de metano

No âmbito de baixa CHS, os efluentes do reator anaeróbio apresentaram valores médios semelhantes entre si, com média dispersão dos valores. Da mesma forma, os efluentes da CD também tiveram a base de dados com moderadas variações, sendo que apenas o afluente na Fase D.10 teve um coeficiente de 30,5%.

A Tabela 5.10 mostra o monitoramento das concentrações metano dissolvido afluente e efluente da CD, e correspondentes tratamentos estatísticos, sob as variações das relações rQ de 3,1 (Fase D.7) a 27,8 (Fase D.10).

Tabela 5.10: Concentrações de metano dissolvido na CD em condição de baixa carga.

Fases operacionais		Estatísticas das concentrações (mg/L)						
		Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.7	Afluente	**19,30**	1,92	9,9	15,91	21,54	7	**19,72**
	Efluente	**8,22**	1,26	15,3	15,93	9,52	6	**8,51**
Fase D.8	Afluente	**18,77**	2,21	11,8	16,75	21,55	5	**17,40**
	Efluente	**6,25**	1,66	26,6	4,23	8,06	5	**6,30**
Fase D.9	Afluente	**19,16**	5,33	27,8	6,09	25,07	10	**20,44**
	Efluente	**6,78**	1,41	20,8	3,53	8,28	9	**6,78**
Fase D.10	Afluente	**17,00**	5,19	30,5	10,02	21,45	5	**19,39**
	Efluente	**6,64**	2,31	34,7	3,78	9,53	5	**7,52**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Verifica-se que a elevação das relações rQ resultou em um deslocamento significativo nas renovações da atmosfera confinada, e com concentrações de metano dissolvido no efluente da CD com valores próximos de 50% das concentrações de metano medidas nas fases de alta carga.

No entanto, plotando-se as concentrações de metano dissolvido, conforme mostrado na Figura 5.7, verifica-se que as concentrações de metano nos efluentes da CD nas diferentes fases apresentaram-se no mesmo patamar numérico, com a Fase D.8 produzindo uma concentração de 6,3 mg/L, sendo observados valores de 6,8 mg/l e 6,6 mg/L nas Fases D.9 e D.10 respectivamente.

Similarmente, houve um ganho de eficiência de cerca de 30% sobre as fases de alta carga, sendo que a Fase D.10 apresentou uma eficiência média de 61,2% na remoção de metano.

Quanto às eficiências de remoção (Tabela 5.11), tendo-se levantado cerca de 5 a 9 dados experimentais, os resultados de eficiência aparentam consistência estatísticas com medianas em torno das médias e desvios padrões baixos. Os coeficientes de variação atestaram uma baixa dispersão dos dados, e a Fase D.10, com o coeficiente calculado em 14,9%, teve dispersão moderada na eficiência de remoção de metano dissolvido.

Figura 5.7: Concentrações de metano dissolvido na CD em condição de baixa carga.

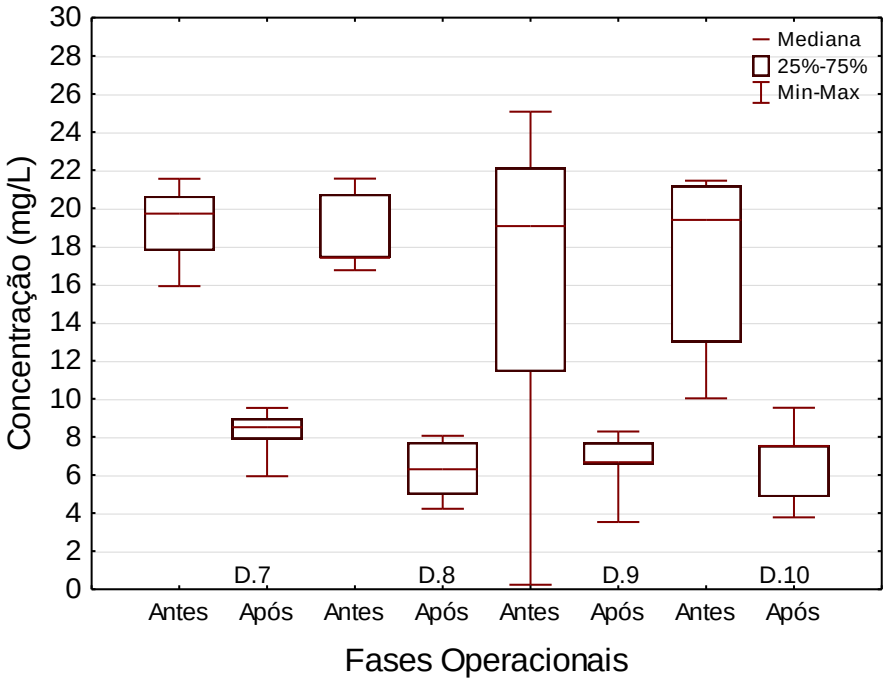


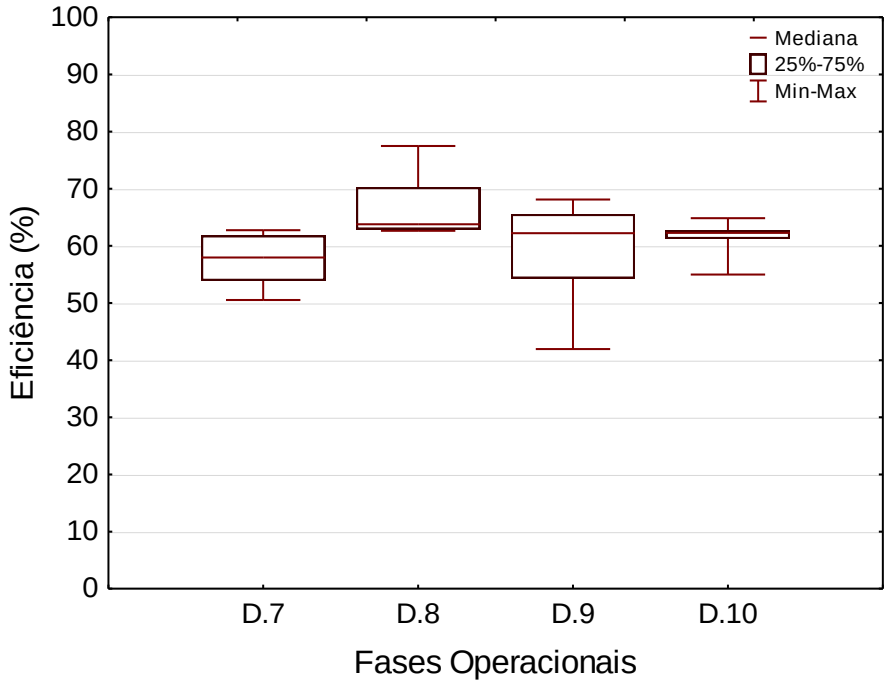
Tabela 5.11: Eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de baixa carga.

Fases operacionais	Estatísticas das eficiências (%)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.7	**57,49**	5,13	8,9	50,52	62,74	6	**57,97**
Fase D.8	**67,40**	6,45	9,6	62,62	77,47	5	**63,79**
Fase D.9	**59,25**	8,84	14,9	41,95	98,12	9	**62,23**
Fase D.10	**61,19**	3,71	6,1	54,98	64,85	5	**62,28**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Analisando esses resultados de eficiências em gráficos comparativos da Figura 5.8, observa-se que o aumento da relação rQ não proporcionou remoção de metano na mesma ordem, sem relevantes crescimentos ou decrescimento entre fases, mesmo com rQ muito aumentada. Aplicando o teste estatístico de Kruskal-Wallis, obteve-se que os valores da Fase D.8 apontaram diferenças significativas em relação à Fase D.7, e as demais fases não apresentaram diferenças estatísticas. Portanto, indica a Fase D.8, de relação rQ de 54,7, como a configuração operacional de melhor eficiência para remoção de metano nos experimentos de baixa carga.

Figura 5.8: Box-Whiskers de eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de baixa carga.



Todavia, nesse caso, observa-se que, ao contrário do comportamento das condições de alta carga em que maiores níveis de eficiências foram alcançados pelo estímulo da fase gasosa, os resultados atuais não alcançaram melhores eficiências comparado com os experimentos de Glória *et al.* (2016), quando os autores trabalharam com menores rQ em baixas cargas (CHS) e obteve 73% de remoção de metano dissolvido.

Avaliando-se o gás residual, os valores altos de rQ, conforme esperado, resultaram em concentrações tão baixas de metano, atingindo níveis de ppm (Tabela 5.12).

Tabela 5.12: Concentração de metano no gás residual da CD em condições de baixa carga.

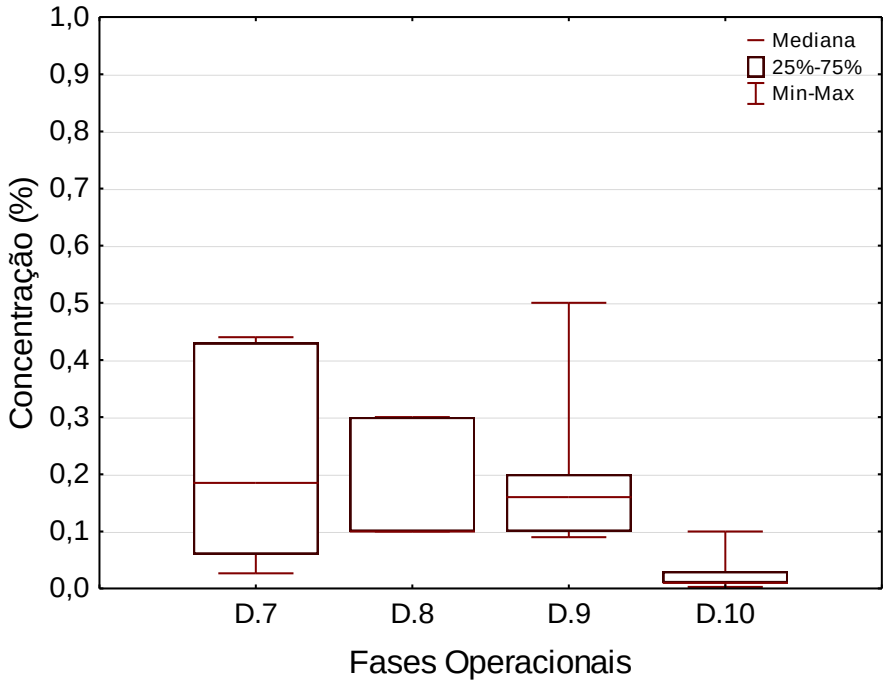
Fases operacionais	Estatísticas do gás residual (%)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.7	**0,19**	0,18	96,4	0,00	0,44	7	**0,17**
Fase D.8	**0,17**	0,12	69,3	0,10	0,30	3	**0,10**
Fase D.9	**0,18**	0,12	67,7	0,09	0,50	10	**0,16**
Fase D.10	**0,03**	0,04	131,0	0,00	0,10	5	**0,01**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Em termos de valores de média e mediana, a Figura 5.9 mostra que a diluição do gás residual para metano foi tão alta que não ultrapassou uma concentração de 0,5%, medido

como máximo na Fase D.9. Ressalte-se que tais resultados acompanham a diluição esperada a partir do incremento da relação rQ, com valores abaixo das concentrações medidas por Glória *et al.* (2016) (3,2%) nos experimentos de mesma configuração e rQ de 1,6.

Figura 5.9: Box-Whiskers de concentração de metano no gás residual da CD em condições de baixa carga.



Uma análise sobre as questões de segurança operacional indica que as elevadas relações rQ utilizadas nas fases operacionais deste trabalho fizeram com que as concentrações de metano obtidas no gás residual situassem abaixo do limite inferior de explosividade e concordante com a faixa de segurança sugerida por Van der Vaart (1991).

E, por outro lado, o intervalo das concentrações de metano (0,2 a 6,2% e mediana de 3,2%) medido por Glória *et al.* (2016) no seu experimento com rQ de 1,6, apontam à uma maior preocupação sobre as faixas seguras de operação.

5.1.2.2 Controle de sulfeto de hidrogênio

Em cargas baixas, os dados do efluente do reator anaeróbio apresentaram valores de concentração de sulfeto de hidrogênio com dispersões altas durante o monitoramento de todas as fases operacionais dos experimentos de baixa carga.

Na Fase D.7, as concentrações dos afluentes da CD apresentaram menor variação com um coeficiente de variação de 36,6% e desvio padrão de 2,01 mg/L. Nessa mesma fase, a concentração do afluente teve média de 5,5 mg/L e máximo de 7,6 mg/L de sulfeto, valores abaixo dos padrões característicos do reator anaeróbio utilizado.

No geral, o desempenho do sistema CD para reduzir as concentrações de sulfeto de hidrogênio do efluente (Tabela 5.13) apresentou concentrações com valores na ordem de 2,8 mg/L na Fase D.7 a 5,8 mg/L na Fase D.10.

Tabela 5.13: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condição de baixa carga.

Fases operacionais		Estatísticas das concentrações (mg/L)						
		Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.7	Afluente	**5,49**	2,01	36,6	2,66	7,55	7	**5,49**
	Efluente	**2,84**	1,05	36,9	1,53	4,47	6	**2,78**
Fase D.8	Afluente	**9,34**	5,13	54,9	4,94	16,76	4	**7,84**
	Efluente	**5,40**	2,18	40,4	3,63	8,25	4	**4,86**
Fase D.9	Afluente	**13,73**	4,73	34,5	7,73	18,61	5	**12,04**
	Efluente	**4,65**	2,87	61,7	1,98	9,19	8	**3,67**
Fase D.10	Afluente	**10,15**	4,58	45,1	5,44	17,70	5	**8,73**
	Efluente	**5,78**	2,12	36,6	3,19	8,98	5	**5,59**

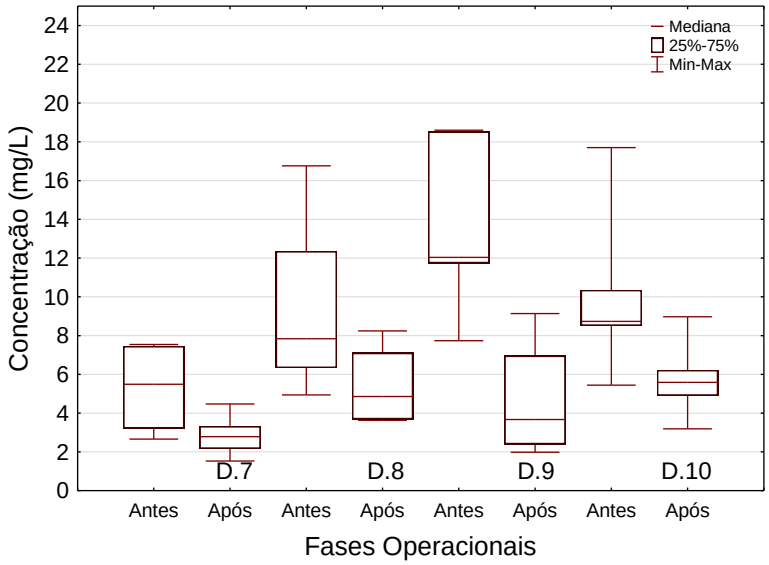
[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Também apresentando variações de resultados, e os coeficientes revelando um padrão alto de dispersão, a Fase D.8 apresentou um efluente da CD com concentração média 5,4 mg/L a partir de um afluente de concentração 9,3 mg/L.

Todavia, os resultados dos efluentes das Fases D.9 e D.10 também apresentaram concentrações de sulfeto de hidrogênio na mesma ordem de valores, sendo 4,7 mg/L e 5,8 mg/L respectivamente.

E, conforme mostrado no perfil dos gráficos da Figura 5.10, a concentração do efluente da CD na Fase D.7 foi de 2,8 mg/L, acompanhando a redução do seu afluente abaixo do padrão de sulfeto do reator R1.

Figura 5.10: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condição de baixa carga.



Portanto, conforme relatado (Tabela 5.14), os resultados de remoção de sulfeto de hidrogênio foram menores comparado com o controle de metano na fase líquida, apenas Fase D.9 acompanhando tais resultados com eficiência na ordem de 67,6%.

Tabela 5.14: Eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de baixa carga.

Fases operacionais	**Estatísticas das eficiências (%)**						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.7	**46,32**	10,24	22,1	32,71	56,50	6	**47,80**
Fase D.8	**38,43**	14,66	38,1	24,98	51,43	4	**38,65**
Fase D.9	**67,56**	18,02	26,7	35,18	85,59	8	**73,27**
Fase D.10	**41,48**	8,64	20,8	49,29	57,47	5	**43,76**

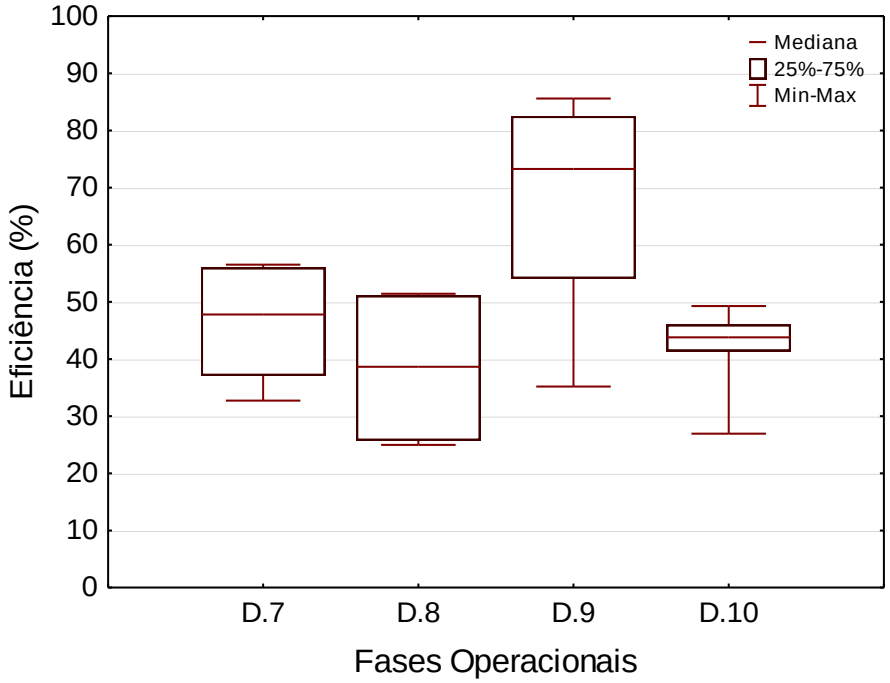
[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Contudo os resultados de eficiência da Fase D.9 apresentaram um coeficiente de variação de 26,7%, ao mesmo nível de dispersão das outras fases nestes experimentos de baixa carga. E, observando as grandes variações observadas pelo desvio padrão, o teste estatístico de Kruskal-Wallis indicou que, de fato, pode não haver diferenças significativas entre as combinações das fases.

Entretanto, a Figura 5.11 apresenta os gráficos de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido, sugerindo a tal melhora na Fase D.9 e um desempenho geral na ordem de 45% na baixa carga. Esses resultados remetem às mesmas análises referidas

para o caso do controle de metano dissolvido em baixas cargas, na medida em que se apresentaram no mesmo patamar dos resultados de Glória *et al.* (2016), cuja média foi de 97% de remoção de sulfeto de hidrogênio utilizando rQ de 1,6.

Figura 5.11: Box-Whiskers de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de baixa carga.



Quanto a avaliação do gás residual, também no caso do sulfeto de hidrogênio, as quantidades desprendidas para a fase gasosa (Tabela 5.15) apresentam-se em concentrações muito baixas, novamente, devido à questão da crescente diluição pelo ar.

Tabela 5.15: Concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de baixa carga.

Fases operacionais	Estatísticas do gás residual (ppm)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase D.7	**348**	141	40,5	183	555	7	**306**
Fase D.8	**125**	35	28,0	85	150	3	**140**
Fase D.9	**118**	80	67,8	24	257	9	**103**
Fase D.10	**4,8**	4,1	86,4	0,0	10,0	5	**4,0**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

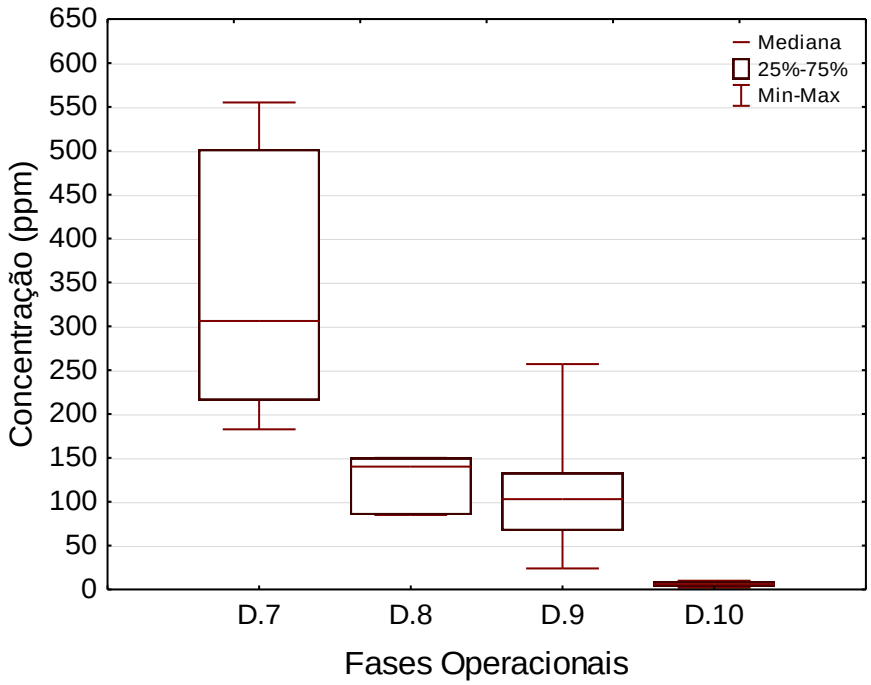
Em termos de consistência estatística dos dados de gás residual medidos para sulfeto de hidrogênio, apesar das variações indicadas no coeficiente e desvio padrão, avalia-se que de forma global os valores são suficientes para registrar os níveis de concentrações de

sulfeto de hidrogênio na fase gasosa da CD. O fato é que foram medidas concentrações máximas de 555 ppm de sulfeto hidrogênio no gás residual da CD durante a Fase D.7, e máxima de 257 ppm nos experimentos da Fase D.10.

Um aspecto interessante nos resultados dos gases residuais nessa situação de baixa carga é que as Fases D.7 a D.9 apresentaram concentrações semelhantes às medidas por Glória *et al.* (2016) na baixa carga e rQ de 1,6. Uma vez que esses autores obtiveram concentrações de sulfeto de hidrogênio com mediana na ordem de 110 ppm em condições de menor presença de ar e obtendo eficiências altas, presume-se que as fases de altas relações rQ promoveram um movimento na fase gasosa, em que predominaram os mecanismos de dessorção do gás sulfeto de hidrogênio, em detrimento dos mecanismos de remoção desse composto por oxidação biológica e/ou química.

Nos gráficos da Figura 5.12, observou-se uma tendência de diluições abaixo de 400 ppm, e na Fase D.10, condição de máxima fluxo de ar, obteve-se um valor médio de 4,8 ppm de sulfeto de hidrogênio no gás residual.

Figura 5.12: Box-Whiskers de concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de baixa carga.



5.2 Síntese da avaliação da variação da CHS

Na avaliação de cargas hidráulicas da ordem de 1,0 m^3/m^2.min, denominada neste trabalho de "alta carga (CHS)" verifica-se que a resposta da unidade CD em termos de eficiência de controle e remoção dos parâmetros CH_4 e H_2S indicou uma tendência para operação com relação rQ da ordem de 8,0 como ponto mais adequado de operação.

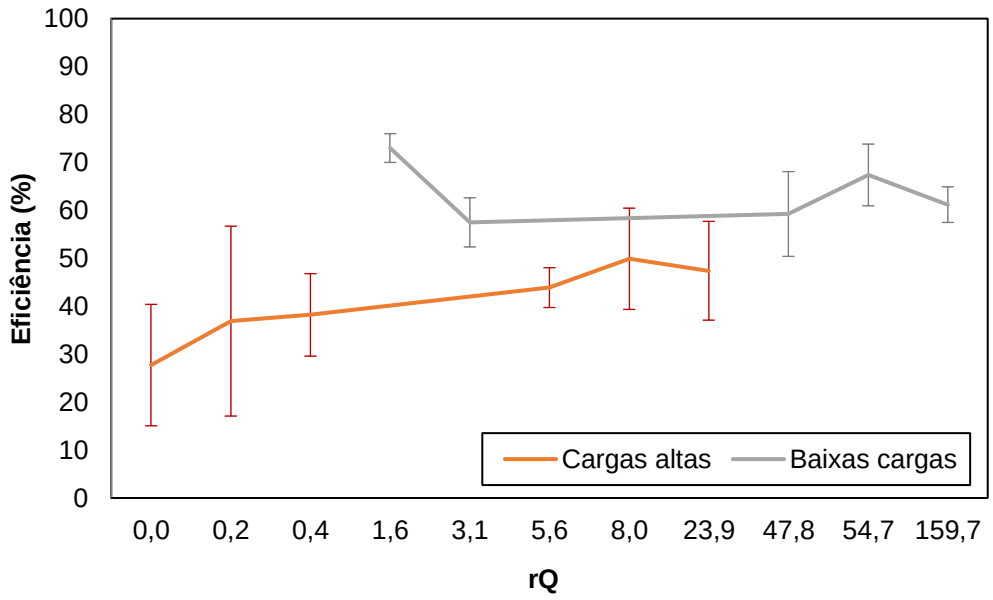
Nessa condição e configuração de 1,0 m de queda livre, removeu-se cerca de 50% de metano e 51% de sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente do reator UASB.

Os resultados da avaliação de cargas hidráulicas da ordem de 0,1 m^3/m^2.min, denominada neste trabalho de "baixa carga (CHS)", apontaram para uma relação rQ próxima de 2,0 como a melhor resposta da unidade CD, na configuração de 1,0 m de queda livre.

A relação rQ de 1,6 associada às eficiências de 73% de remoção de metano dissolvido e 97% de remoção de sulfeto de hidrogênio foi constatada anteriormente por Glória *et al.* (2016).

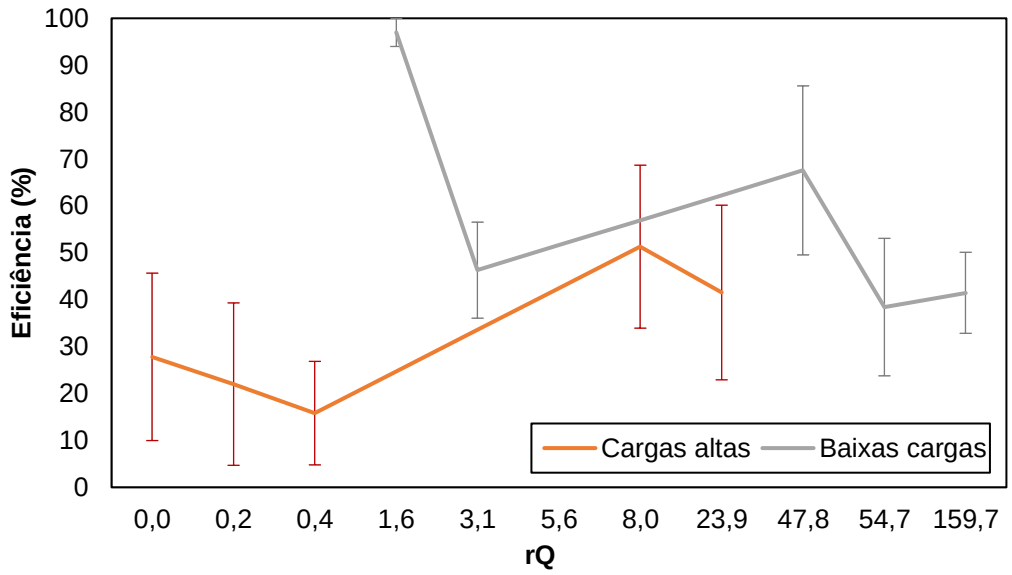
Os gráficos da Figura 5.13 ilustra os picos de eficiência de remoção de metano nas fases de rQ de 8,0 e 23,9 no experimento de alta carga, e mostra o ponto de melhor eficiência no rQ de 1,6 no experimento de baixa carga.

Figura 5.13: Curvas de eficiências de remoção de metano dissolvido na CD, em condições de alta e baixa carga.



Foi observada a faixa operacional de rQ de 8,0 para a remoção de sulfeto de hidrogênio nos experimentos de alta carga e rQ de 1,6 nos experimentos de baixa carga pode ser observado nos gráficos de evoluções experimentais na Figura 5.14.

Figura 5.14: Curvas de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD, em condições de alta e baixa carga.



Portanto, nas configurações de CD de queda livre de 1,0 m, as eficiências globais tanto de metano como de sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente do reator UASB ocorrem na faixa operacional de rQ de 1,6 a 8,0. Por outro lado, nas melhores situações de eficiência, a concentração do gás sulfeto de hidrogênio é largamente diminuída pela quantidade de ar presente. A mesma análise aplica-se também para eventual recuperação do gás metano. Todavia, para esse gás, em termos de concentração relativa no gás residual, mantém-se uma boa segurança por estar suficientemente afastado na faixa de explosividade – abaixo do limite inferior de explosão para concentração de metano no ar (VAN DER VAART *et al.*, 1991).

5.3 Avaliação do aumento da altura de queda d'água

Na segunda etapa do trabalho experimental, sob a premissa de aumento de vazão líquida a ser admitida na CD para avaliar o dimensionamento da unidade, sem perder em eficiência, avaliou-se experimentos aumentando a energia potencial pela maior queda de efluente ΔH = 1,5 m.

Nessa "Fase E", foram analisadas as situações de relações entre vazões ar/líquido (rQ) nas faixas de melhores rQ's testados nos estudos anteriores, e, regulando-se a carga hidráulica com valores intermediários relativamente à Fase D (Tabela 5.16).

Tabela 5.16: Parâmetros operacionais de experimentos para CD com aumento da altura de queda.

Fases experimentais	Parâmetros operacionais			Configuração	
	CHS ($m^3/m^2.min$)	rQ	N (h^{-1})	ΔH (m)	H' (m)
Fase E.1	0,32	12,5	159,7	1,5	0,0
Fase E.2	0,35	5,7	79,9		

5.3.1 Controle de metano

Conforme se observa, os valores de concentração de metano no efluente da unidade CD (Tabela 5.17), com o incremento na altura de queda livre trouxe um ganho de cerca de 30% de redução das concentrações de metano dissolvido (Fase E.1) em comparação com os resultados obtidos nos experimentos de alta carga e queda livre de 1,0 m (Fase D.5).

Tabela 5.17: Concentrações de metano dissolvido na CD em condição de aumento de altura.

Fases operacionais		Estatísticas das concentrações (mg/L)						
		Média	D. Padrão	Coef. Var[a]	Mínimo	Máximo	N dados[b]	Mediana
Fase E.1	Afluente	**23,24**	4,18	18,0	17,45	34,76	13	**22,83**
	Efluente	**8,35**	1,96	23,4	4,24	11,35	12	**8,84**
Fase E.2	Afluente	**23,41**	1,73	7,4	21,28	26,22	8	**23,13**
	Efluente	**8,91**	0,44	4,9	8,44	9,46	4	**8,88**

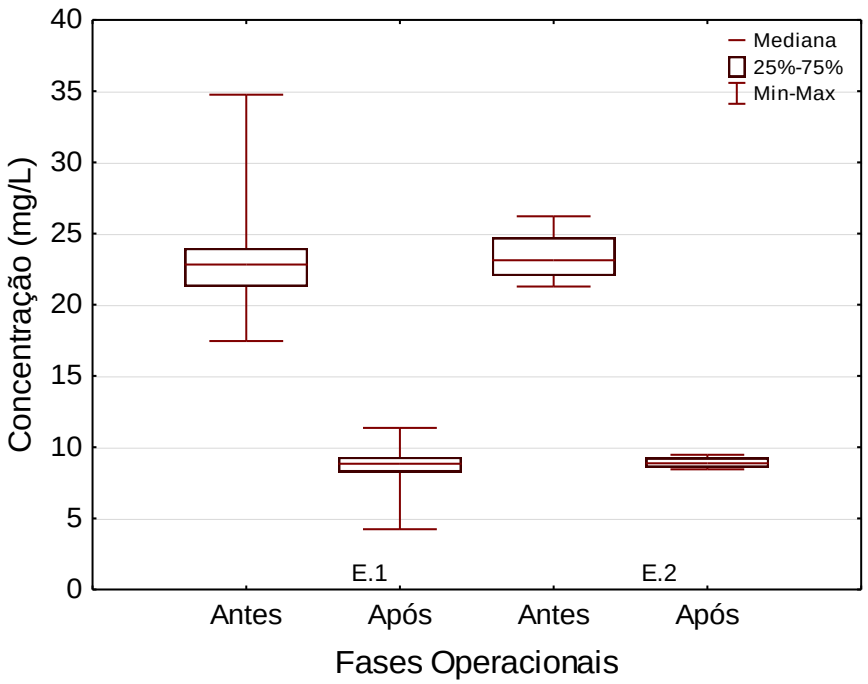
[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Os experimentos de aumento de altura de queda apresentaram concentrações com moderada dispersão (coeficiente de variação de 23,4%) na Fase E.1 e boa variabilidade na Fase E.2 (coeficiente de variação de 4,9%).

E, assim, foram obtidas concentrações de 8,4 mg/L e 8,9 mg/L de metano nos efluentes da CD nas Fases E.1 e E.2 respectivamente, a partir uma concentração média de 23,4 mg/L de metano dissolvido no efluente do reator anaeróbio. Em termos de valores absolutos, observando-se os desvios padrão da média, verifica-se que as concentrações de metano no efluente da CD nas Fases E.1 (desvio padrão de 1,9 mg/L) e E.2 (desvio padrão de 0,4 mg/L) apresentam a mesma ordem numérica.

Porquanto, verifica-se nos gráficos da Figura 5.15 que a redução à metade do fornecimento de ar no sistema (Fase E.2) não repercutiu em elevação dessas concentrações no efluente da CD, pelo contrário, indicou que essa não seria uma variável tão relevante para manutenção da eficiência. Com isso, sua diminuição poderia ser vantajosa em termos de economia energética.

Figura 5.15: Concentrações de metano dissolvido na CD em condição de aumento de altura.



Portanto, o incremento da altura para 1,5 m trouxe ganhos de eficiência no processo de desprendimento do metano dissolvido do seio do líquido (Tabela 5.18), cerca de 20% maior em relação a melhor fase operacional nos experimentos de 1,0 m de altura e alta carga (Fase D.5).

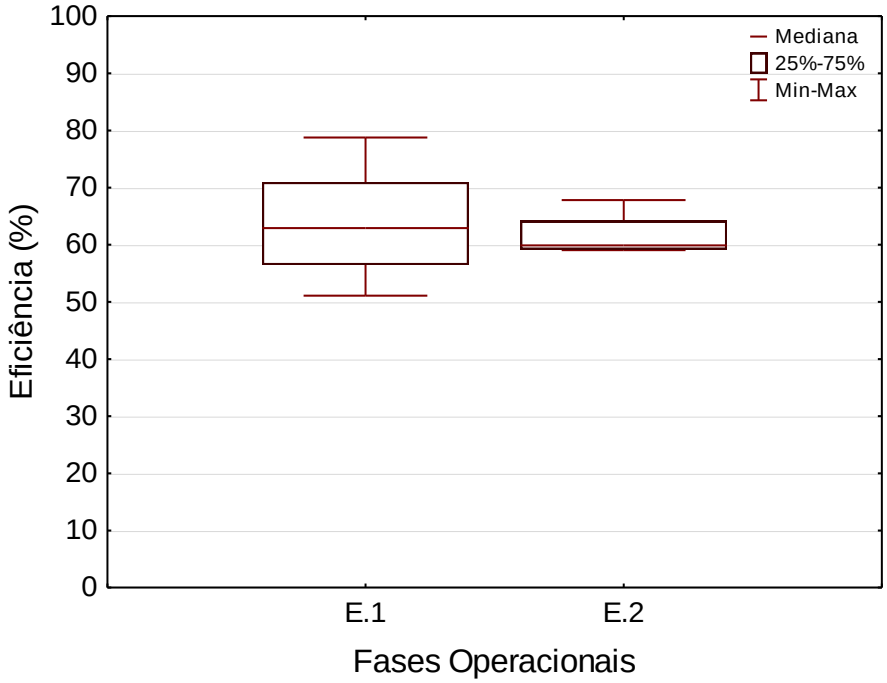
Tabela 5.18: Eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condição de aumento de altura.

Fases operacionais	**Estatísticas das eficiências (%)**						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase E.1	**63,70**	9,62	15,1	51,08	78,76	12	**62,92**
Fase E.2	**61,67**	4,15	6,7	59,07	67,81	4	**59,90**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

De fato, os gráficos comparativos da Figura 5.16 demonstram que a Fase E.1 alcançou 63,7%, e a economia de rQ (Fase E.2) resultou em uma pequena queda aparente de eficiência para 61,7% de remoção de metano dissolvido.

Figura 5.16: Box-Whiskers de eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condição de aumento de altura.



Contudo, corroborado às aparentes consistências dos dados de eficiência (coeficientes de variação de 15,1% na Fase E.1 e 6,7% na Fase E.2), os testes de Mann Whitney (aplicado para duas amostras de variáveis independentes) indicaram que não apresentaram diferenças estatísticas.

Portanto, indicando que a redução da relação rQ de 12,5 (Fase E.1) até um nível de 5,7 (Fase E.2) não prejudica a eficiência da CD para remover metano, na condição de altura de 1,50 m.

Novamente, nesses patamares de contrafluxo, as vazões de ar necessárias para proporcionar adequadas eficiências globais, houve uma diluição excessiva do gás residual por O_2/N_2, resultando em valores de 0,4 a 0,8% de metano (Tabela 5.19). Níveis similares aos medidos nas configurações experimentais anteriores de altas relações rQ.

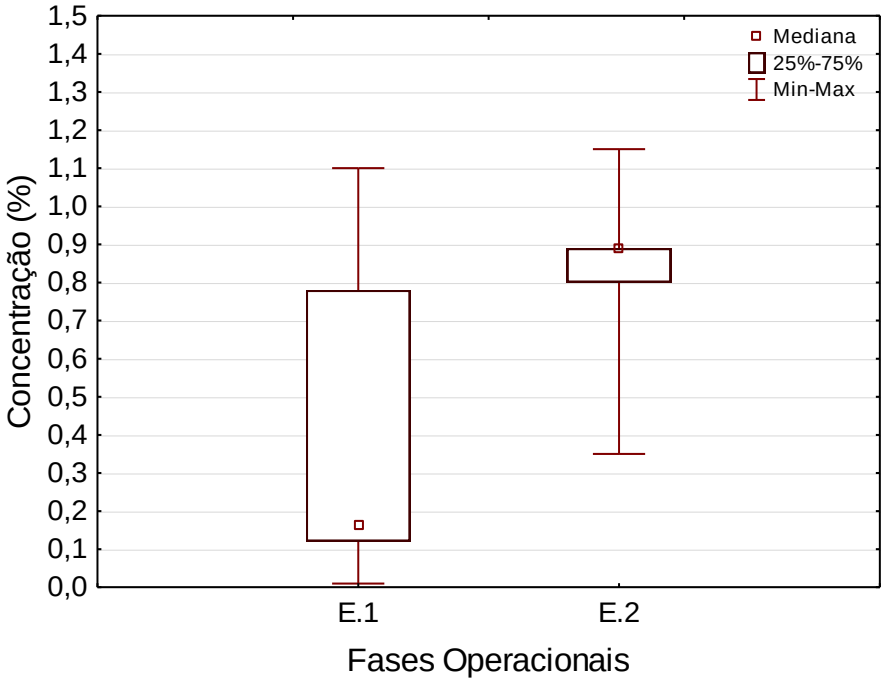
Tabela 5.19: Concentração de metano no gás residual da CD em condição de aumento de altura.

Fases operacionais	Estatísticas do gás residual (%)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase E.1	**0,37**	0,41	109,9	0,01	1,10	10	**0,17**
Fase E.2	**0,82**	0,29	35,7	0,35	1,15	5	**0,89**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

O parâmetro dispersão indicou mais 100% de variação das concentrações de metano no gás residual na Fase E.1, e 35,7% de variação dessas concentrações na Fase E.2. Tais indicadores apenas expressaram as grandes variações observadas nas faixas de baixas concentrações. A Fase E.1 obteve máxima de 1,1% e a Fase E.2 máxima de 1,2% de metano de no gás. Adicionalmente, sobre a diminuição de rQ da Fase E.1 para a Fase E.2, a Figura 5.17 mostra um aumento de 112% (em termos de mediana) na concentração de metano no gás residual com redução para rQ para 5,7.

Figura 5.17: Box-Whiskers de concentração de metano no gás residual da CD em condição de aumento de altura.



Mais uma vez, cabe registrar que as concentrações de metano no gás residual observadas nos experimentos de aumento de altura de queda livre têm valores máximos abaixo do limite inferior de explosividade e de acordo com a faixa de segurança operacional sugerida por Van der Vaart *et al.* (1991).

5.3.2 Controle de sulfeto de hidrogênio

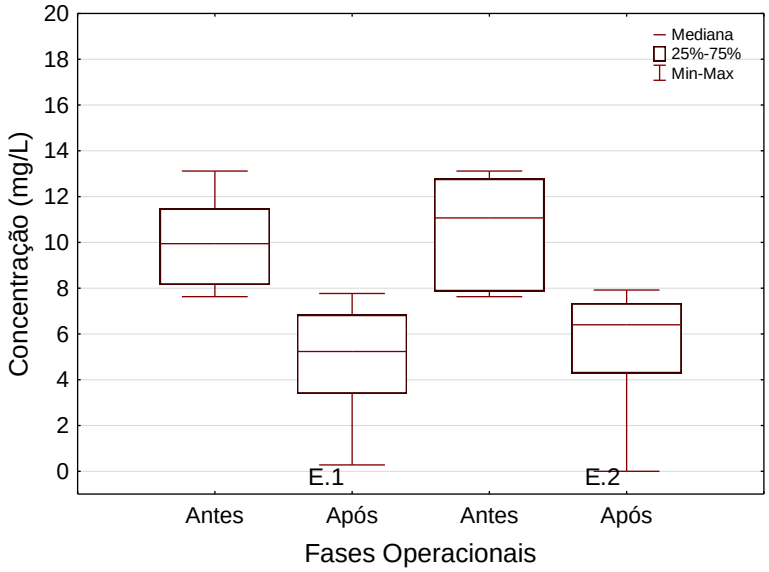
No trabalho de avaliação de sulfeto de hidrogênio nesta segunda etapa experimental, a Tabela 5.20 resume os valores de concentração observados no afluente e efluente da unidade CD, e a Figura 5.18 mostra os gráficos de médias e desvios padrão das concentrações de sulfetos de hidrogênio.

Tabela 5.20: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condição de aumento de altura.

Fases operacionais		**Estatísticas das concentrações (mg/L)**						
		Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase E.1	Afluente	**9,86**	1,99	20,2	7,62	13,11	13	**8,95**
	Efluente	**4,85**	2,43	50,1	0,28	7,77	12	**5,23**
Fase E.2	Afluente	**10,26**	2,40	23,4	7,62	13,11	7	**11,07**
	Efluente	**5,39**	2,93	54,4	0,00	7,92	6	**6,40**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Figura 5.18: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condição de aumento de altura.



Comparados com os resultados dos experimentos de altura de queda de 1,0 m, o aumento na altura de queda livre reduziu as concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido para valores na ordem de 4,9 mg/L (Fase E.1) e 5,4 mg/L (Fase E.2) na saída da CD. Entretanto, foram observadas variações nos valores obtidos (Fase E.1: desvio padrão de 2,4 e coeficiente de variação de 20,2%, e Fase E.2: desvio padrão de 2,9 e coeficiente de variação de 54,4%). Esta alteração de altura de queda d'água, permitiu alcançar a média

de 53,2% de eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio na condição de "Fase E.1" (Tabela 5.21).

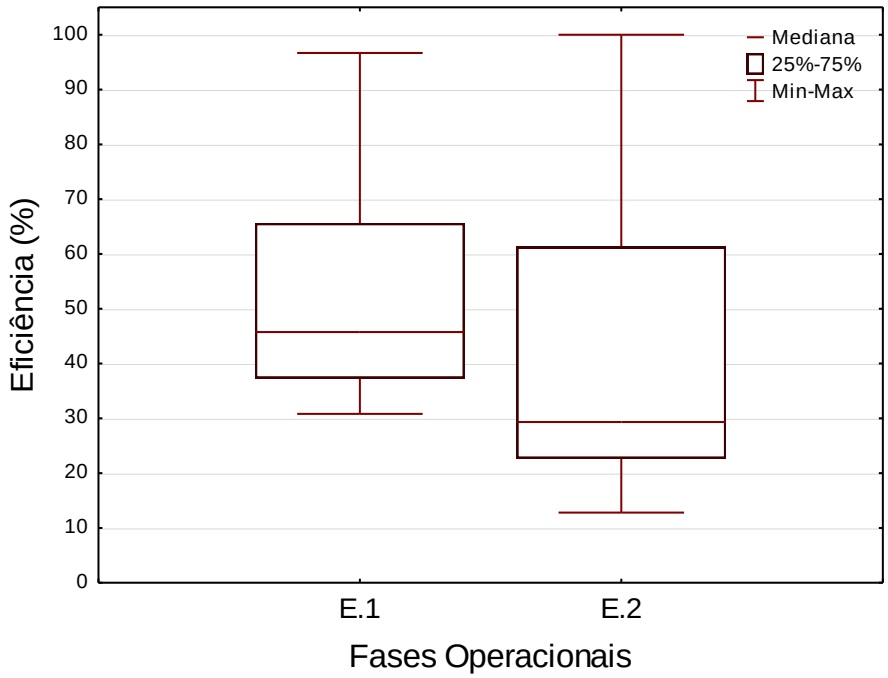
Tabela 5.21: Eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido em CD na condição de aumento de altura.

Fases operacionais	Estatísticas das eficiências (%)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase E.1	**53,20**	21,72	41,5	30,82	96,69	12	**43,76**
Fase E.2	**42,58**	32,76	76,9	12,80	100,00	6	**29,34**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Esse resultado de remoção de sulfeto de hidrogênio não representa ganhos de eficiências em relação ao experimento de alta carga, especialmente em relação a fase operacional que utilizou a relação rQ de 8,0 e obteve eficiência de 51,3%. Por outro lado, a Figura 5.19 mostra que diminuição de rQ no experimento "Fase E.2" trouxe uma aparente queda de eficiência de remoção de sulfeto de hidrogênio, na ordem de 56% na variação.

Figura 5.19: Box-Whiskers de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condição de aumento de altura.



Contudo, o teste de Mann Whitney aponta que não houve diferença estatística entre as duas fases, e, portanto, a redução de eficiência referida pode ser explicada pela variação nos dados de eficiência. Em termos dos gases residuais, foram detectadas médias de 231

ppm e medianas de 130 ppm de sulfeto de hidrogênio na Fase E.1 (Tabela 5.22), devido à diluição por ar de exaustão.

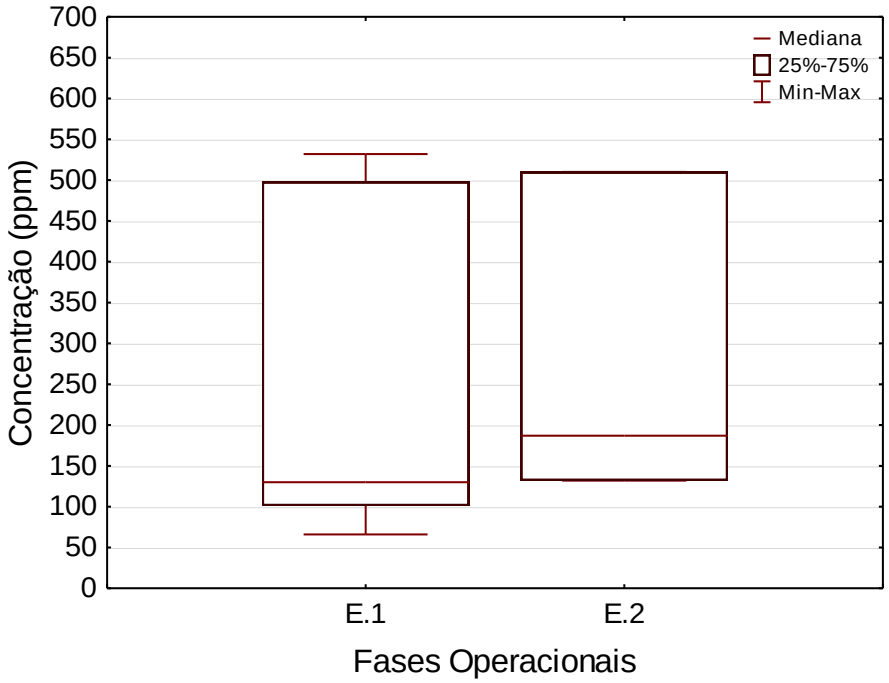
Tabela 5.22: Concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condição de aumento de altura.

Fases operacionais	Estatísticas do gás residual (ppm)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase E.1	**231**	196	84,8	66	532	7	**130**
Fase E.2	**276**	204	73,9	132	510	3	**187**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

As concentrações de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD de 1,5 m acompanharam os resultados obtidos nas configurações de CD de 1,0 m de alta carga (CHS), especificamente à medida que se implementou a relação rQ a partir da proporção 5:1 (Figura 5.20), ou seja, a partir da Fase D.4.

Figura 5.20: Box-Whiskers de concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condição de aumento de altura.



Os altos padrões de diluição de sulfeto de hidrogênio foram observados também nos experimentos de baixa carga (e altura de 1,0 m), inclusive nos experimentos de Glória *et al*. (2016), tanto para CD com 1,0 m de altura (rQ de 1,6) como para 0,5 m (rQ de 0,8 a 1,6). Níveis semelhantes de concentrações de sulfeto de hidrogênio na fase gasosa também foram observados por Huete *et al.* (2016), que, utilizando uma coluna de 1,0 m

de preenchimento, obteve 419 ppm na saída de gás da coluna para uma condição rQ de 1,0 (e carga alta) e 359 ppm na condição de rQ de 0,5 (e carga intermediária).

Em uma síntese comparativa desses trabalhos, presume-se que o processo de dessorção do gás sulfeto de hidrogênio do efluente do reator anaeróbio seja limitada ao mecanismo de transferência de massa pela área de contato criado pelo líquido de queda, e nem tanto pelo mecanismo da turbulência na base da câmara provocada pela queda d'água. Comparando-se os resultados do gás residual nas duas fases desta configuração, observa-se que a concentração do sulfeto na Fase E.2 (média de 276 ppm e mediana de 187 ppm) não difere, em termos de valores absolutos, das concentrações obtidas na Fase E.1.

Assim, reforça que, também para o controle de sulfeto de hidrogênio, a redução de fornecimento de ar, em direção ao menor consumo energético, pode ser realizada sem grandes prejuízos ao sistema.

5.4 Avaliação do preenchimento com meio de suporte

A unidade CD de acrílico recebeu adaptações construtivas, conforme descrito no capítulo 4.3, para suportar preenchimento de anéis de plástico (*Pall Ring*) como meio de suporte para otimização dos processos de transferência de massa. Portanto, nesta etapa foram processadas as Fases F. Conforme resume a Tabela 5.23, o experimento manteve a CD de altura ΔH = 1,5 m e incorporou o preenchimento H' de 1,0 m.

Tabela 5.23: Parâmetros operacionais de experimentos para CD com preenchimento.

Fases experimentais	**Parâmetros operacionais**			**Configuração**	
	CHS ($m^3/m^2.min$)	**rQ**	**N (h^{-1})**	**ΔH (m)**	**H' (m)**
Fase F.1	0,30	17,7	159,7	1,5	1,0
Fase F.2	0,30	0,1	1,2		

Por conseguinte, a redução drástica de rQ de 17,7 na Fase F.1 para 0,1 na Fase F.2 teve o objetivo, por um lado, de avaliar os processos de dessorção e concentração do metano no gás residual, e, por outro, avaliar as tendências dos processos de oxidação de sulfeto de hidrogênio, via formulação da Equações 3.3 a 3.5.

5.4.1 Controle de metano

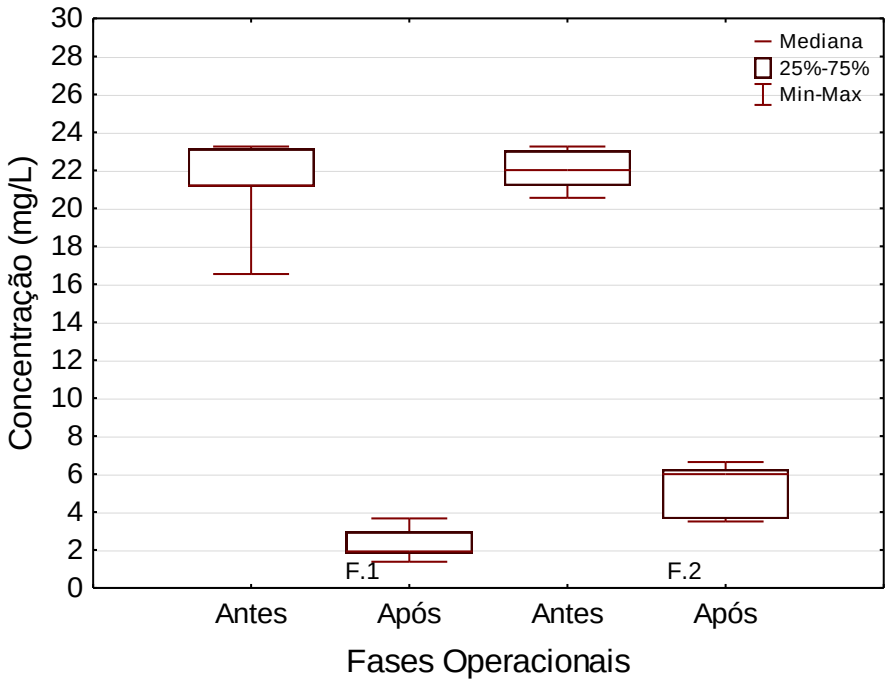
Na proposta de preenchimento, de fato, houve aumento a transferência de massa, produzindo concentrações de metano muito reduzidas no efluente da CD. Na faixa das relações rQ de 17,7 (Fase F.1) e rQ de 0,1 (Fase F.2) obtiveram-se concentrações na ordem de 2,3 mg/L a 5,1 mg/L, respectivamente (Tabela 5.24). E, de fato, como se observa nos gráficos da Figura 5.21, as concentrações de metano no efluente tiveram aumentos de 1,9 para 6,0 mg/L, quando a relação rQ saiu da faixa de 4,3 para 0,1.

Tabela 5.24: Concentrações de metano dissolvido na CD em condições de preenchimento.

Fases operacionais		Estatísticas das concentrações (mg/L)						
		Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase F.1	Afluente	**21,31**	1,95	46,9	9,74	40,52	10	**18,12**
	Efluente	**2,32**	0,74	32,0	1,38	3,66	10	**1,93**
Fase F.2	Afluente	**22,08**	0,99	4,5	20,55	23,26	9	**22,02**
	Efluente	**5,11**	1,43	28,1	3,50	6,64	7	**6,00**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Figura 5.21: Concentrações de metano dissolvido na CD em condições de preenchimento.



Todavia, o que se observa na Tabela 5.25 é que, utilizando a CD com preenchimento, a remoção de metano situou-se em níveis de 89,0% na Fase F.1, patamares acima dos experimentos no mesmo aparato com queda livre: Fase F.1/Fase E.1 (63,7%).

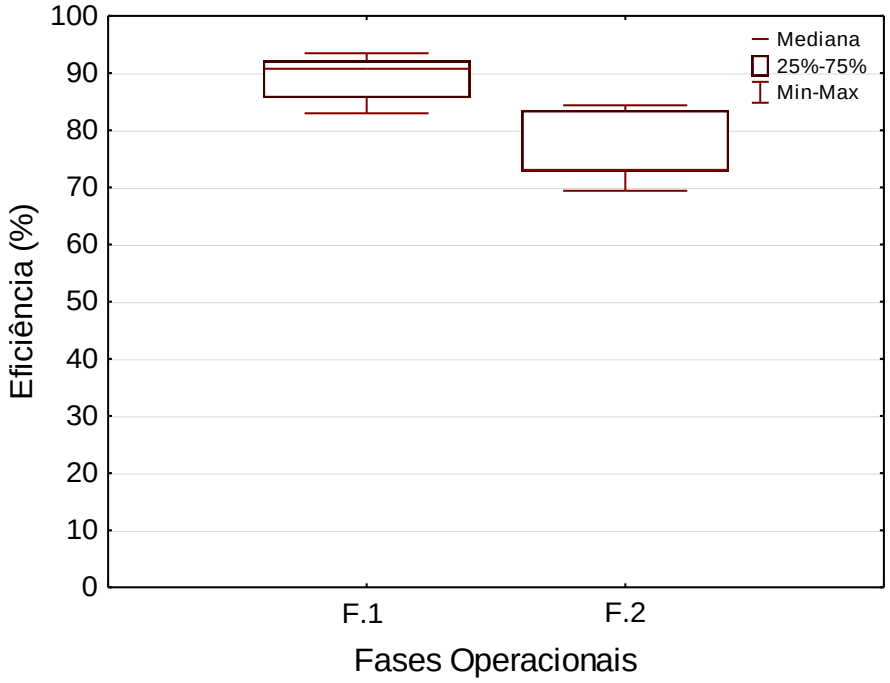
Tabela 5.25: Eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de preenchimento.

Fases operacionais	Estatísticas das eficiências (%)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase F.1	**88,97**	3,92	4,4	82,95	93,47	10	**90,76**
Fase F.2	**76,88**	6,22	8,1	69,41	84,36	7	**73,06**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Uma análise importante, com o decrescimento do fluxo de ar na Fase F.2 (rQ = 0,1) houve uma elevação da concentração de metano no efluente da CD, causando uma queda aparente de 12% na eficiência global (Figura 5.22). Entretanto, o teste de Mann Whitney aplicado aos dois conjuntos de dados de eficiência (independentes) indicou que não há diferença estatística entre as Fases F.1 e F.2.

Figura 5.22: Box-Whiskers de concentração de metano no gás residual da CD em condições de preenchimento.



Portanto, utilizando o meio de suporte como maximizador de área de contato, a transferência de massa envolvida na remoção de sulfeto foi efetiva, com valores máximos de 88,8% (Fase F.1) e 76,9% (Fase F.2). Esses resultados acompanham os níveis de remoção de metano antes experimentados por Matsuura *et al.* (2015) e Huete *et al.* (2016). Em comparação com os trabalhos de Matsuura *et al.* (2015), utilizando esponja de poliuretano como meio de suporte e rQ de 1,0 a 1,67 para remover 67,3% de metano de

um efluente com 0,0075 m³/m².min, considera-se este trabalho como um avanço no sentido que superou as eficiências médias, utilizou um meio de suporte convencional e de baixo custo, e aplicou cargas hidráulicas muito superiores.

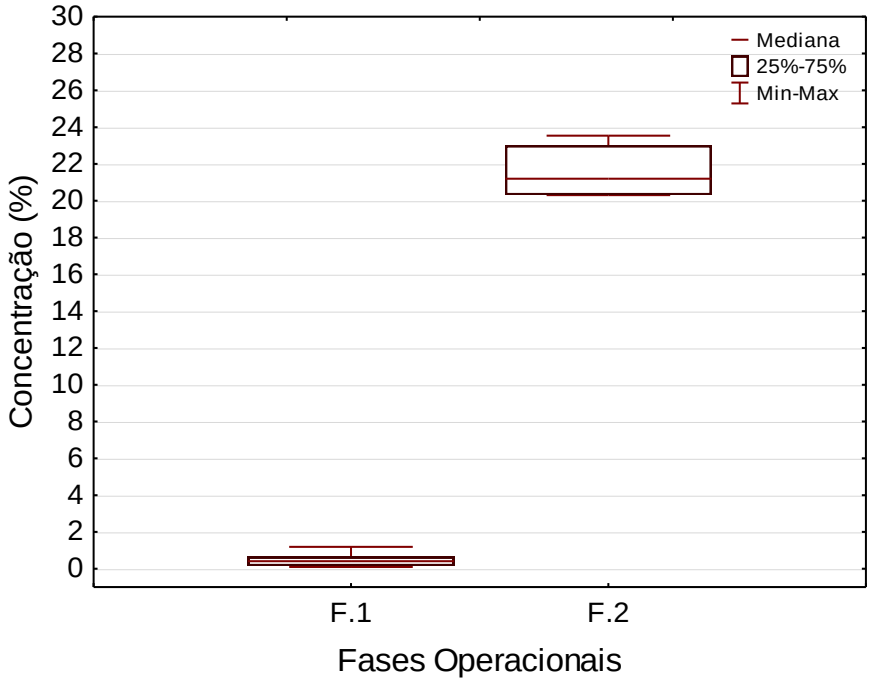
Observando as análises dos gases residuais na Tabela 5.26, os experimentos da Fase F.1 de maior eficiência global, em função de aplicação de maiores relações rQ, promoveram concentrações de 0,1% a 1,2% de metano no gás de exaustão da CD com preenchimento. Os resultados da Fase F.2, a qual foi operada com relações muito baixas, com rQ de 0,1, mantendo-se uma eficiência na ordem de 76,9%, houve produção de um gás de exaustão cuja concentração média foi de 21,7% (Figura 5.23).

Tabela 5.26: Concentração de metano no gás residual da CD em condições de preenchimento.

Fases operacionais	Estatísticas do gás residual (%)						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase F.1	**0,45**	0,33	72,4	0,10	1,19	11	**0,41**
Fase F.2	**21,67**	1,52	7,0	20,30	23,54	5	**21,20**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Figura 5.23: Box-Whiskers de concentração de metano no gás residual da CD em condições de preenchimento.



Portanto, ao contrário dos experimentos de queda livre operados em relações de ar muito baixas, rQ = 0,04 (Fase D.1) e 0,2 (Fase D.2), esta Fase F.2 apresenta valores de metano

no gás residual aproximando da faixa de segurança de operação (VAN DER VAART, 1991), contudo acima do limite superior de explosão desse composto no ar (ENGINEERING TOOLBOX, 2017).

Nesse aspecto, a Fase F.2 permite possibilidades de manipulação do gás residual e promove a perspectiva de recuperação do gás metano para o biogás. Esse também é um avanço em relação aos estudos de Huete *et al.* (2016), no qual os autores obtiveram remoções de 99% de metano dissolvido e a fase gasosa com 2,7 a 4,5% de metano.

5.4.2 Controle de sulfeto de hidrogênio

Para o controle de sulfeto dissolvido na CD de preenchimento, os experimentos das Fases F.1 e F.2 trouxeram resultados otimistas para o controle de sulfeto de hidrogênio no efluente (Tabela 5.27).

Tabela 5.27: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de preenchimento.

Fases operacionais		**Estatísticas das concentrações (mg/L)**						
		Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase F.1	Afluente	**9,22**	3,78	41,0	5,05	17,03	9	**8,16**
	Efluente	**1,10**	0,64	57,8	0,50	2,23	9	**0,87**
Fase F.2	Afluente	**10,76**	2,93	27,3	7,52	17,03	9	**10,34**
	Efluente	**1,30**	1,41	108,1	0,17	0,42	5	**0,42**

[a] Coeficiente de variação (%); **[b]** Número de dados (unidade).

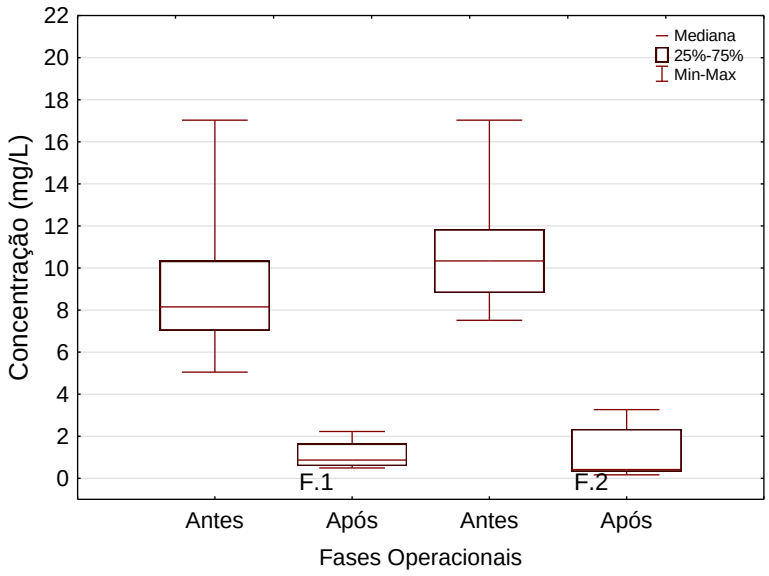
Essas análises para sulfeto de hidrogênio revelaram concentrações muito baixas no efluente da CD, tanto para a Fase F.1 de maior rQ (17,7) como para a Fase F.2 de rQ baixo (0,1). Em tais faixas de concentrações, as altas variações observadas (57,8% na Fase F.1 e 108,1% mg/L na Fase F.2) são compreensíveis, certamente, devido à determinadas limitações em técnicas de coleta, preservação e ensaio laboratorial.

Os valores absolutos das duas fases, seja em termos de média (1,1 mg/L na Fase F.1 e 1,3 mg/L na Fase F.2) ou de mediana (0,9 mg/L na Fase F.1 e 0,4 mg/L na Fase F.2), parece não haver diferenças das concentrações.

Outro aspecto observado, mesmo com a redução drástica na rQ da Fase F.2, conforme mostrado na Figura 5.24, as concentrações médias de 1,1 mg/L de sulfeto de hidrogênio

dissolvidos no efluente foram ainda menores que os 1,3 mg/L como média na Fase F.1, mesmo com o aumento de concentração afluente.

Figura 5.24: Concentrações de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de preenchimento.



Os resultados de eficiência (Tabela 5.28) atingiram os níveis mais altos quando comparados com as fases experimentais de CD simples de queda livre, sendo as operações com remoções estáveis de 86,0% na Fase F.1 e 86,8% na Fase F.2.

Tabela 5.28: Eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de preenchimento.

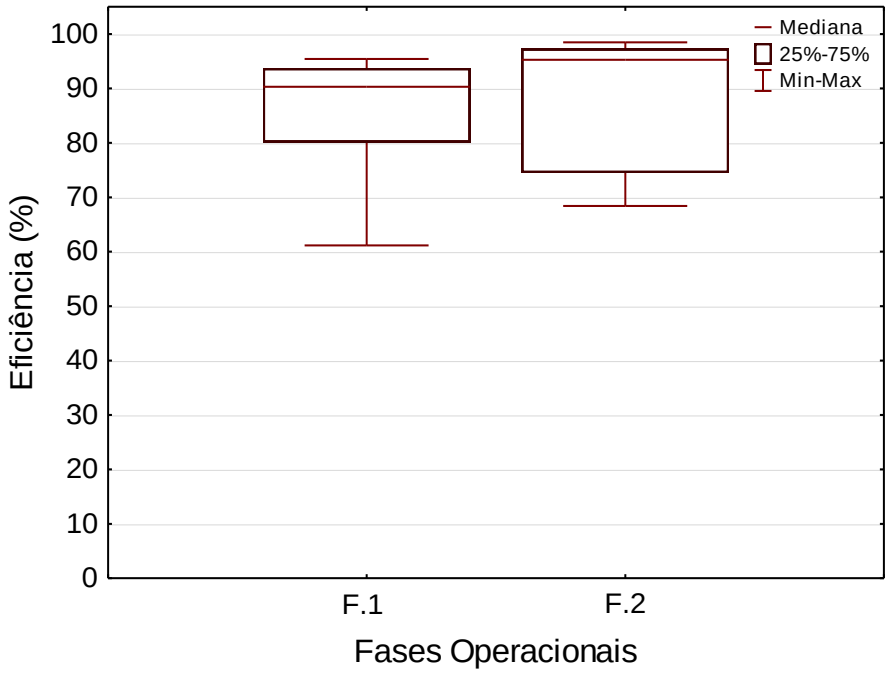
Fases operacionais	**Estatísticas das eficiências (%)**						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase F.1	**86,00**	10,99	12,8	31,17	95,43	9	**90,31**
Fase F.2	**86,79**	14,18	16,3	68,42	98,46	5	**95,25**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Ao contrário do comportamento observado no controle do metano dissolvido, a redução de rQ da Fase F.1 para a Fase F.2 elevou em 15% a eliminação do composto sulfeto de hidrogênio da fase líquida.

Porém conforme se compara nos gráficos da Figura 5.25, o teste de Mann Whitney veio a confirmar que não há diferenças estatísticas entre as análises de sulfeto de hidrogênio nas duas fases testadas.

Figura 5.25: Box-Whiskers de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de preenchimento.



Contudo, há que se observar que, mesmo na Fase F.1 houve maior concentração do sulfeto de hidrogênio na exaustão da CD utilizando preenchimento (Tabela 5.29).

Tabela 5.29: Concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de preenchimento.

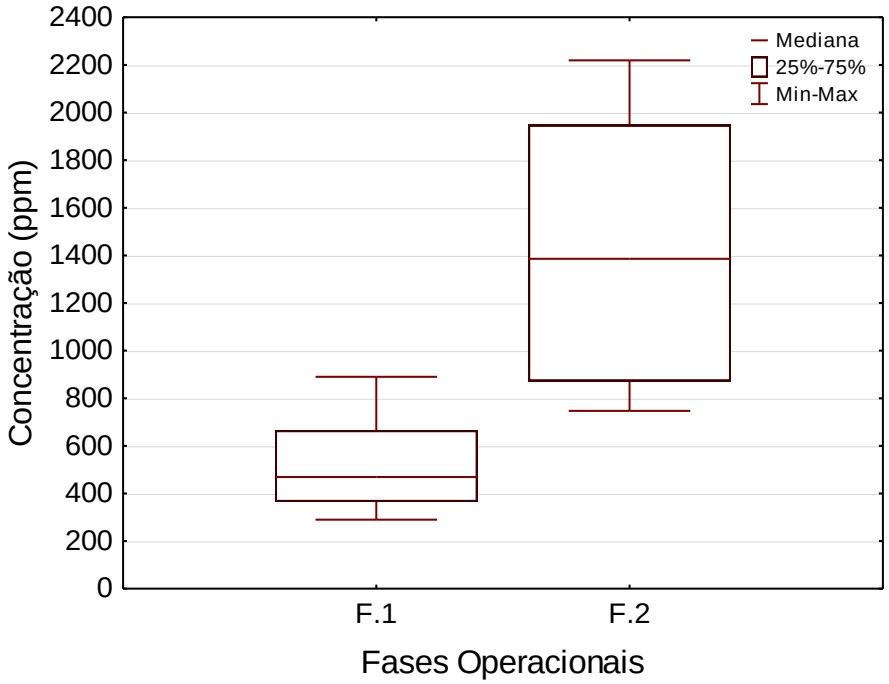
Fases operacionais	**Estatísticas do gás residual (ppm)**						
	Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase F.1	**523**	207	39,6	290	890	8	**470**
Fase F.2	**1426**	652	45,7	747	2220	6	**1386**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Portanto, esses valores (523 ppm na Fase F.1 e 1426 ppm na Fase F.2) sugerem uma melhor eficiência do processo de remoção do sulfeto de hidrogênio por dessorção para a fase gasosa.

Observando os patamares distintos das concentrações na Figura **5.26**, o teste de Mann Whitney para as concentrações de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD apontou que as concentrações das fases apresentaram diferenças estatísticas.

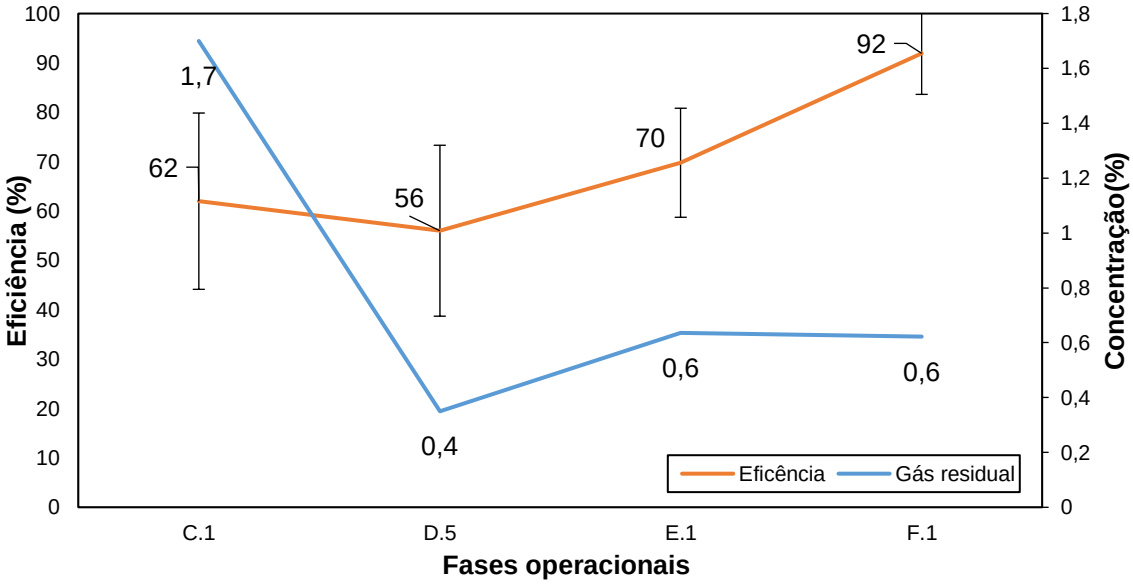
Figura 5.26: Box-Whiskers de concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual da CD em condições de preenchimento.



5.5 Síntese da avaliação do aumento de altura e preenchimento

A Figura 5.27 mostra ainda que a inserção de meio suporte proporciona um aumento de eficiência até um nível de 89,0%, indicando que a dessorção desse gás é cada vez mais favorecida quando são criadas cada vez maiores oportunidades de contato ar/líquido.

Figura 5.27: Curvas de eficiências de remoção de metano dissolvido na CD em condições de aumento de altura de queda e preenchimento.

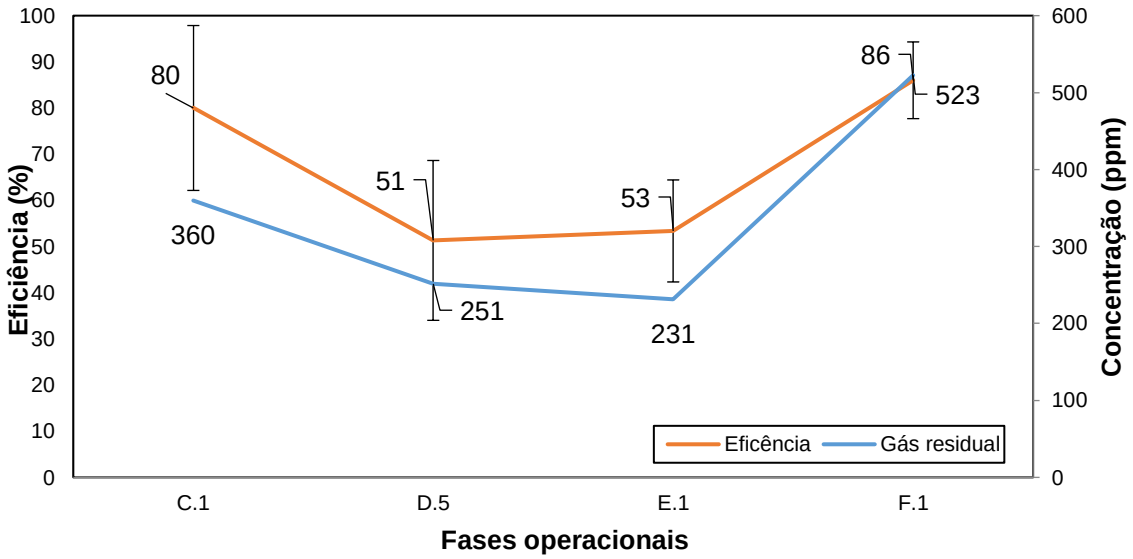


Em termos de controle de metano para ser removido no efluente do reator UASB, verifica-se que o aumento de altura de queda livre, em função do aumento de turbulência no interior da CD, há um ganho significativo de eficiências, a partir de 62,0% na CD de 0,5 m (GLÓRIA *et al*., 2016) para 69,8% na CD com 1,5 m de altura útil.

Quanto aos gases residuais, tanto em termos de controle de metano como as concentrações de sulfeto de hidrogênio, foi verificado que a diluição mantém na faixa de 231 ppm a 360 ppm de sulfeto de hidrogênio, com um relativo deslocamento para 523 ppm na situação de maior eficiência de remoção desse composto da fase líquida. No caso do metano, as concentrações mantiveram-se em níveis de 0,5% a 1,7%, abaixo da faixa explosiva de operação.

Por outro lado, as remoções de sulfeto de hidrogênio (Figura 5.28) não acompanhou os aumentos de altura de queda, registrando relativa melhoria de 80,0% da condição e altura de queda de 0,5 m (GLÓRIA *et al*., 2016) para 86,0% quando houve aumento de altura para 1,5 m e inserção de 1,0 m de meio de suporte. Os resultados indicam, portanto, que a evolução dos experimentos em direção de aumentar o contato ar/líquido para averiguar a remoção dos gases dissolvidos por dessorção não favorecem necessariamente o controle de sulfeto de hidrogênio.

Figura 5.28: Curvas de eficiências de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido na CD em condições de aumento de altura de queda e preenchimento.



Uma vez que a maior eficiência de remoção na fase líquida foi observada na condição em que houve maior contato do ar injetado com o líquido descendente através da superfície do meio de suporte, a indicação é de que o controle deste componente tem viés de remoção pela conversão bioquímica a compostos oxidados.

5.6 Balanço de massa

Neste capítulo, o balanço de massa é utilizado como um procedimento prático para avaliar os fluxos da fase gasosa, constituindo um instrumento para caracterizar as magnitudes das taxas dos compostos metano e sulfeto de hidrogênio no real processo de dessorção.

Os resultados deste tipo de cálculo terão determinados os valores e parcelas dos gases dissolvidos que foram, de fato, dessorvidos para o gás residual nos experimentos de recuperação.

5.6.1 Balanço de massa de metano

A Tabela 5.30 mostra a linha de operação da dessorção que determinou o fluxo de massa de metano nas Fases F.1 e F.2. A partir do roteiro de cálculo do capítulo 4.5 foram determinadas as parcelas de metano então dissolvidas no efluente do reator UASB recuperadas para a fase gasosa.

Tabela 5.30: Dados de balanço de massa de metano na CD em condições de preenchimento.

Fases operacionais		**Parâmetros de balanço para CH_4**			
		T (ºC)	**Concentração (mg/L)**	**Fluxo (g/d)**	**Balanço (%)**
Fase F.1	Afluente	26,1	21,70	125,02	**100**
	Efluente	26,7	3,66	21,11	**16,88**
	Gás residual	27,7	0,16[a]	70,02	**56,00**
Fase F.2	Afluente	26,6	23,03	36,01	**100**
	Efluente	27,1	6,25	80,12	**27,15**
	Gás residual	26,0	23,54[a]	74,4	**60,40**

[a]Unidade de medida no gás residual: %.

Esses resultados vêm confirmar que o mais expressivo mecanismo de tratamento de metano dissolvido na CD com preenchimento é a dessorção, pois, a fase de baixo rQ (Fase F.2) obteve recuperação de 60,4% e a fase de rQ de 17,7 (Fase F.1) teve recuperação de 56,0%.

Com o mesmo propósito, o sistema piloto estudado por Matsuura *et al.* (2015), utilizando espuma de poliuretano como meio de suporte também apresentou recuperações na ordem de 67% para baixas cargas (CHS), e a unidade de preenchimento, também com *Pall Ring*, estudado por Huete *et al.* (2016) obteve resultados de cerca de 99% do metano dessorvidos para o gás residual da coluna.

De fato, é pertinente abordar que o balanço de metano na Fase F.1 tem um déficit de 12% e 27% na Fase F.2, e, tais parcelas sejam atribuídas à perdas eventuais na operação do aparato experimental, perdas no procedimento de coleta, realização de ensaio físico-químico, e, principalmente, uma menção ao processo de oxidação bioquímica do metano através dos microrganismos MOB.

5.6.2 Balanço de massa de sulfeto de hidrogênio

Quanto ao balanço de massa calculado para as espécies de sulfeto de hidrogênio na Fase F.2, verifica-se que se obteve apenas 1,0 % de recuperação desse gás, e 2,8% mantém-se dissolvido no efluente da CD (Tabela 5.31). Na Fase F.1 também houve grande contribuição do processo de dessorção do gás sulfeto de hidrogênio, recuperando cerca de 89,7% para o gás residual e apenas 6,09% desse composto manteve no efluente tratado da CD.

Tabela 5.31: Dados de balanço de massa de sulfeto de hidrogênio na CD em condições de preenchimento.

Fases operacionais		**Parâmetros de balanço para H_2S**			
		T (ºC)	**Concentração (mg/L)**	**Fluxo (g/d)**	**Balanço (%)**
Fase F.1	Afluente	26,2	8,16	46,97	**100**
	Efluente	25,7	0,50	2,86	**6,09**
	Gás residual	27,7	400[a]	42,13	**89,69**
Fase F.2	Afluente	26,6	11,84	68,18	**100**
	Efluente	27,1	0,32	1,87	**2,75**
	Gás residual	26,0	912[a]	0,66	**0,97**

[a]Unidade de medida no gás residual: ppm.

Portanto, são resultados que apontam para o consumo de sulfeto de hidrogênio via mecanismo de dessorção, com o meio de suporte facilitando o desprendimento desse composto gasoso.

Verifica-se então que o desprendimento de sulfeto de hidrogênio foi mecanismo de tratamento relevante para elevadas relações rQ, e a oxidação prevaleceu nas condições de baixa introdução de ar.

A oxidação, por sua vez, deve ser avaliada idealmente por meio dos parâmetros sulfato, tiossulfato e enxofre elementar. Contudo, nesse trabalho, tal avaliação foi feita de forma exploratória.

Em termos comparativos, conforme discutido anteriormente, a câmara de preenchimento, nas suas configurações de Fase F.1 e Fase F.2 mostrou-se tão eficaz no controle de sulfeto de hidrogênio, tanto quando a unidade de preenchimento estudada por *Huete et al.* (2016), porém com uma amplitude mais extensa para processos de oxidação.

Os estudos *Huete et al.* (2016) perceberam a dessorção entre 28 a 31%, enquanto que aplicando um rQ de 17,7, a remoção de sulfeto de hidrogênio foi estendida à níveis de 89,7% por esse mecanismo.

5.6.3 Oxidação de sulfeto a sulfato

Nos termos da oxidação prevista do sulfeto de hidrogênio, os resultados sintetizados na Tabela 5.32 apontam que a oxidação desse composto e seus íons (H_2S e HS^-) na câmara de preenchimento com rQ de 0,1 teve um deslocamento para a formação e elevação das concentrações de sulfato (SO_4^{2-}) relativo às concentrações do afluente (R1).

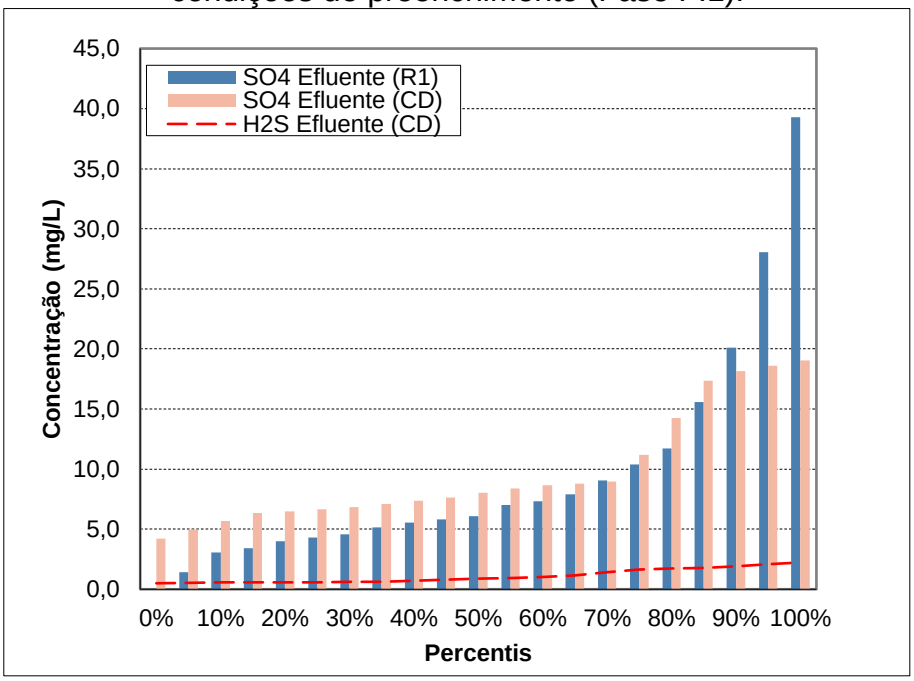
Tabela 5.32: Concentrações de sulfato na CD em condições de preenchimento.

Fases operacionais		Estatísticas das concentrações (mg/L)						
		Média	**D. Padrão**	**Coef. Var[a]**	**Mínimo**	**Máximo**	**N dados[b]**	**Mediana**
Fase F.1	Afluente	**16,92**	9,86	58,3	8,44	19,02	8	**12,02**
	Efluente	**9,89**	5,46	55,2	4,23	9,89	8	**8,02**
Fase F.2	Afluente	**14,65**	7,12	48,6	7,97	25,40	7	**10,60**
	Efluente	**22,10**	9,43	42,7	6,02	29,87	5	**24,45**

[a] Coeficiente de variação (%); [b] Número de dados (unidade).

Operado em um meio de pH de 7,7 (± 0,3), na condição experimental da Fase F.1 (alto rQ de 4,3), não houve oxidação a sulfato, uma vez que esse composto foi diminuído do efluente em 42% na média (Figura 5.29).

Figura 5.29: Gráficos de distribuição de frequência de sulfetos na CD em condições de preenchimento (Fase F.1).

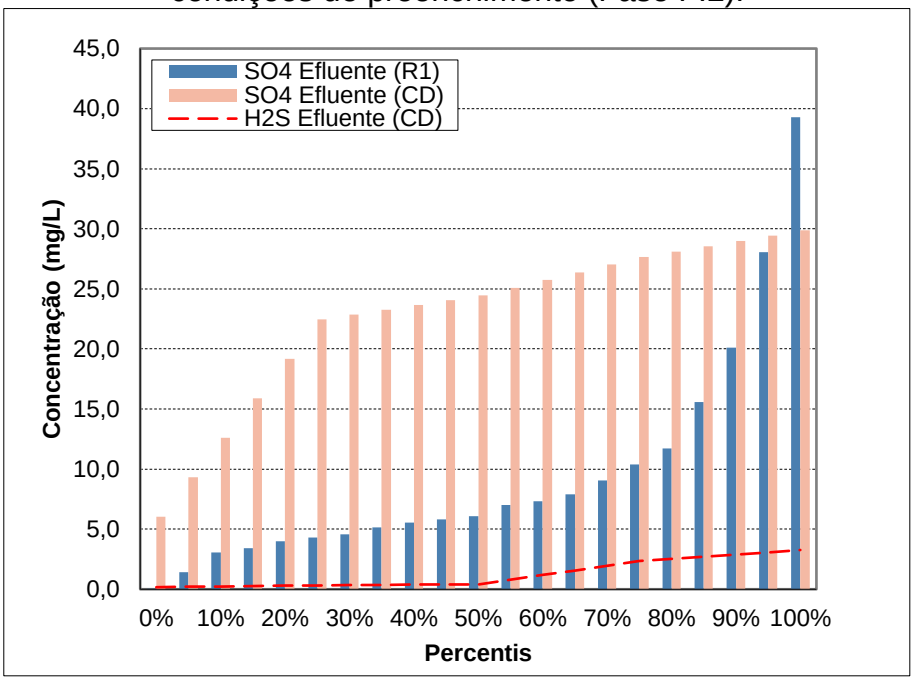


Ao passo que o balanço de massa da Tabela 5.31 indicou que houve conversão de cerca de 4,2% da massa de sulfeto de hidrogênio presente no efluente do reator anaeróbio, a concentração média de tiossulfato na condição da Fase F.1 foi aumentada de 5,6 (± 1,7) mg/L para 6,0 (± 6,6) mg/L no efluente da CD. Assim, sugerindo que a massa convertida tenha seguido a rota de oxidação a íons tiossulfato.

Nessa mesma linha de raciocínio, seria possível tecer uma análise exploratória sobre as parcelas dos 68,2 g/d do sulfeto de hidrogênio afluente na Fase F.2 pudera ser deslocada para a forma oxidada de tiossulfato (H_2SO_3). Contudo, neste trabalho não foi possível realizar tais ensaios.

Enquanto na condição experimental de baixo rQ (0,1), a Fase F.1 também operou em meio neutro de pH de 7,4 (± 0,2), e, ao contrário da deficiente conversão a sulfato, em termos de valores médios, na Fase F.2 houve um deslocamento positivo de 123% do sulfato sobre à concentração do efluente do reator UASB (Figura 5.30), ao passo que o balanço de massa calculou apenas 1,0% do sulfeto de hidrogênio sendo dessorvido como gás residual e 3,0% e mantendo-se dissolvido no líquido efluente da unidade de CD (0,2%).

Figura 5.30: Gráficos de distribuição de frequência de sulfetos na CD em condições de preenchimento (Fase F.2).



5.6.4 Oxidação de sulfeto a enxofre elementar

Por outra via, este trabalho utilizou amostras dos experimentos da Fase F.2 para medir e analisar a fase sólida do efluente da CD, de forma a mensurar, que fosse à nível exploratório, a possível precipitação de enxofre elementar, uma vez que nesta operação os mecanismos de oxidação de sulfetos predominaram.

De fato, partiu-se de um indício de verificação visual, qual se observava, diferente de fases anteriores, uma deposição de um material particulado de coloração branca, conforme apresentado nas fotografias da Figura 5.31. Por conseguinte, com o objetivo de entender as características das partículas, amostras do efluente passaram por ensaios para medições da fração sólida, e os resultados são mostrados na Tabela 5.33. Além dos sólidos sedimentáveis (SSed), sólidos suspensos (SS) e suas frações voláteis (SSV) e fixas (SSF), a amostra passou por análise de enxofre elementar (S^0) para delinear os caminhos de consumo de sulfeto de hidrogênio. Verificou-se que houve um depósito de 0,1 mL/L de sólidos com características sedimentáveis e um aporte de 4,0 mg/L de sólidos suspensos fixos. Por essas vias, mantém-se válido o pressuposto de 1,9 mg/L de enxofre que precipitou a partir da reação de oxidação de sulfeto de hidrogênio.

Figura 5.31: Fotografias da vista frontal da (a) configuração experimental “Fase F.2” e (b) detalhe da parede da unidade CD.

(a) (b)

Tabela 5.33: Resultados das análises de sulfeto de hidrogênio dissolvido de experimentos de recuperação.

Fases operacionais		**Parâmetros de sólidos**				
		SSed (mL/L)	**SS (mg/L)**	**SSV (mg/L)**	**SSF (mg/L)**	**S^0 (mg/L)**
Fase F.2	Afluente	**0,17**	34,00	34,00	**0,00**	**1,57**
	Efluente	**0,27**	56,00	52,00	**4,00**	**1,88**

Dessa forma, uma avaliação desses resultados, ainda que em nível exploratório, permite esboçar estimativas de das parcelas de sulfeto de hidrogênio oxidadas a sulfato e enxofre elementar (Tabela 5.34). Na configuração experimental da Fase F.2, cuja introdução de ar pressupôs um rQ de 0,1, a oxidação bioquímica de sulfeto de hidrogênio alcança conversões de 20,0% em íons sulfato (SO_4^{2-}) e 2,6% em enxofre elementar. Ainda 1,0% teve desprendimento para a fase gasosa e 2,8% se manteve nas formas dos íons sulfeto no efluente da CD. Os cerca de 73,7% faltantes foram presumidos na conversão em íons tiossulfato (S_2O_3).

Tabela 5.34: Dados de balanço de massa para sulfato e enxofre elementar na CD do experimento de recuperação.

	Parâmetros de balanço para H2S			
		Concentração (mg/L)	**Fluxo (g/d)**	**Balanço (%)**
Fase F.2	Afluente	11,84	68,18	**100**
	Efluente	0,32	1,87	**2,75**
	Gás residual	912,00	0,66	**0,97**
	Parâmetros de balanço para SO_4^{2-}			
	Afluente	14,65	84,38	
	Efluente	22,10	127,30	**20,00**
	Parâmetros de balanço para S^0			
	Afluente	1,57	9,04	
	Efluente	1,88	10,83	**2,62**

[a]Unidade de medida no gás residual: ppm.

6 CONCLUSÕES

Com vista ao tratamento dos gases dissolvidos em efluentes de reatores UASB, a câmara de dessorção enquadra-se como alternativa tecnológica de unidade compacta e de simplicidade operacional para promover a remoção dos gases metano e sulfeto de hidrogênio.

As configurações operacionais experimentadas indicaram a dessorção como mecanismo de tratamento, e as melhores eficiências de controle desses gases conjugaram em determinadas dosagens de ar, cujas relações rQ (quociente entre vazões ar/líquido) melhores encontradas foram na faixa de 8,0 (alta carga hidráulica, cerca de 1,0 m^3/m^2.min). Contudo, os experimentos de baixa carga (cerca de 0,1 m^3/m^2.min) apontaram que as melhores eficiências requerem ainda menores esforços energéticos, remetendo à rQ de 1,6.

As avaliações indicaram ainda que o aumento da altura de queda d'água (1,0 para 1,5 m) melhora as eficiências da dessorção, uma vez que eleva a energia cinética da fase líquida. Tendo sido atingidas eficiências de cerca de 64% de remoção de metano dissolvido e 53% de remoção de sulfeto de hidrogênio dissolvido com cargas hidráulicas de 0,3 m^3/m^2.min.

Além disso, a câmara de dessorção apresenta flexibilidade para adaptações diversas, por exemplo, uma inserção de meio suporte poderá melhorar as eficiências de remoção e, até mesmo, possibilitar a recuperação do gás metano, que, devido a sua maior solubilidade, poderá ter o seu processo de desprendimento intensificado através das áreas de contato desses elementos.

De fato, utilizando anéis de plástico como meio de suporte nas condições de rQ utilizadas nos experimentos de câmara simples, atinge-se patamares bem superiores de eficiências. Portanto, as configurações exploradas neste trabalho avaliaram que, utilizando uma altura de 1,5 m, o sistema respondeu com 89% na remoção de metano e 86% para sulfeto de hidrogênio.

Ainda nessa configuração com meio de suporte, mas com valores muito baixos de rQ (cerca de 0,1), houve manutenção da dessorção do gás metano e adicionalmente proporcionou-se menor diluição do gás residual, e concentrações seguras e acima do

limite superior de explosão desse gás no ar. Dessa forma, entende-se que há eventual possibilidade de aproveitamento energético dessa mistura gasosa nessas condições.

Nessas condições de baixa relação rQ e contato ar/líquido através do meio de suporte, verifica-se que o gás sulfeto hidrogênio foi removido em cerca de 87%. Contudo, os resultados foram exploratórios e precisam de maiores confirmações.

Portanto, a Câmara de Dessorção, seja na sua versão simples somente com queda livre, mas especialmente composta por preenchimento, apresenta-se como alternativa simples e eficiente, seja se o objetivo buscado no tratamento de efluentes de reatores UASB for o controle de maus odores ou controle da emissão de metano para mitigação de gás de efeito estufa e, potencialmente, para aproveitamento energético, ou mesmo os ambos.

7 RECOMENDAÇÕES

Este trabalho cumpriu de forma fulcral os caminhos e mecanismo de tratamento de gases metano e sulfeto de hidrogênio em câmara de dessorção. Não somente, ainda explorou os caminhos e processos que buscam a recuperação, seja do gás metano para os fins energético, seja para recuperação de enxofre elementar para fins de agregar valor comercial do subproduto da ETE.

Conquanto, tais apontamentos explorados de aparatos de escala piloto, cabem algumas recomendações para estudos futuros:

- amplificar experimentos para recuperação de metano, de modo a obter curvas de desempenho da câmara de dessorção;
- amplificar experimentos para recuperação de enxofre, de modo a obter curvas de desempenho da câmara de dessorção;
- realizar experimentos de combinações de câmaras de queda livre e com preenchimento e avaliar os parâmetros de desempenho da câmara de dessorção a partir de efluentes de cada vez menores concentrações de gases dissolvidos;
- realizar um trabalho de foco em determinar o balanços de energia da câmara de dessorção;
- buscar ampliação de escala da unidade a partir dos parâmetros determinados como ótimos neste trabalho, e validá-los em *scale-up*;
- realizar um trabalho de foco de aspectos de segurança dos equipamentos e operação da câmara de dessorção;
- realizar um trabalho de foco comparativo com outras técnicas de purificação de efluente de reator UASB para metano e sulfeto de hidrogênio;
- levantar elementos e realizar trabalho de foco em determinar os investimento de capital (CAPEX) e despesas operacionais (OPEX) envolvidos na técnica de câmara de dessorção;
- realizar um trabalho de foco em determinar as confrontantes do retorno de investimento (playback) em câmara de dessorção.

8 REFERÊNCIAS

AISSE, M.M., LOBATO, M.B., BONA, A., GARBOSSA, L.H.P. Estudo comparativo do reator UASB e do reator anaeróbio compartimentado sequencial no tratamento de esgoto sanitário. IN: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: AIDIS, 2000.

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.

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

APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. Washington: American Public Health Association; 2012, 1360 p.

ARNESEN, A. S., SAMPAIO, A. O. Tratamento dos gases odorantes de EEE e ETE por biofiltração. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2013, Goiânia. Anais... Goiânia: ABES, 2013.

BANDARA, W.M., SATOH, H., SASAKAWA, M., NAKAYARA, Y., TAKASHI, M. OKABI, S. Removal of residual dissolved methane gas in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating low-strength wastewater at low temperature with degassing membrane. Water Research, v. 45, p. 3533-3540, 2011.

BAUDEZ, J.C., MARKIS, F., ESHTIAGHI, N., SLATTER, P. The rheological behaviour of anaerobic digested sludge. Water research, v. 45, n. 17, p. 5675-5680, 2011.

BERNI, M., DORILEO, I., NATHIA, G., FOSTER-CARNEIRO, T., LACHOS, D., SANTOS, B.G.M. Anaerobic Digestion and Biogas Production: Combine Effluent Treatment with Energy Generation in UASB Reactor as Biorefinery Annex. International Journal of Chemical Engineering, p. 1-8, 2014.

BONIN, C., MARTIN, MARTIN, G., GRAGNIC, G. Bioepuration de gaz odorants de stations d'epuration d'eaux urbaines. II Simposium International sur la caractérisation et la réduction des émissions d'odeurs et de COV dans l'industrie de procédés. Louvain-la-Neuve (Bélgica), 1993.

BOTHEJU, D., GLARBORG, P., TOKHEIM, L-A. The Use of Amine Reclaimer Wastes as a NOx Reduction Agent. Energy Procedia, v.37, p. 691-700, 2013.

BROWN, N. Methane dissolved in wastewater exiting UASB reactors: concentration measurement and methods for neutralization. Masters' Thesis- Sustainable Energy Engineering- Royal Institute of Technology, 2006, 174 f.

BMU. Development of renewable energy sources in Germany. Graphics and tables Version: July 2012. BMU-KI III - Based on statistical data from the Working Group on Renewable Energy-Statistics (AGEE-Stat). Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2011.

CAKIR, F.Y., STENSTROM, M.K. Greenhouse gas production: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology. Water Research, v.39, p.4197-4203, 2005.

CAO, Y.; PAWŁOWSKIA, A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v.16, p. 1657-1665, 2012.

CARDOSO, F.A., SOUZA, M.L., HARTMANN, C.M., GOMES, D. Minimização do odor em estação de tratamento de esgoto através da utilização de peróxido de hidrogênio como oxidante de sulfeto de hidrogênio. 26º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental da ABES (Porto Alegre/Brasil), 2011.

CHANG, F.Y.; LIN, C.Y. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. International Journal of Hydrogen Energy, v. 29, n. 1, p. 33-9, 2004.

CHERNICHARO, C.A.L (Coordenador). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Rio de Janeiro: FINEP/PROSAB, 2001, 540 p.

CHERNICHARO, C.A.L. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios. 2ª Edição, Volume 5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA/UFMG, 2007. 379 p.

CHERNICHARO, C. A. L., STUETZ, R. M., SOUZA, C. L., MELO, G. C. B. Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 15, n. 13, p. 229-236, 2010.

CHERNICHARO, C.A.L., VAN LIER, J.B., NOYOLA, A., RIBEIRO, T.B. Anaerobic sewage treatment: state of art, constraints and challenges. Rev Environ Sci Biotechnol, n.14, p. 649-679, 2015.

CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa. Campinas: Editora Unicamp, 1998.

COPASA. ETE Arrudas. Belo Horizonte: Companhia de Saneamento de Minas Gerais. Disponível em: <http://www.copasa.com.br/wps/portal/internet/imprensa/noticias/releases/2012/maio/ete-arrudas-20050310-ie470/>. Acessado em 02 jun 2017.

CORSI, R.L., Quigley, C.J. VOC Emissions from Sewer Junction Boxes and Drop Structures: Estimation Methods and Experimental Results. Journal of the Air & Waste Management Association, v. 46, p. 224-233. 1996.

COURAS, C.S., LOUROS, V.L., GRILO, A.M., LEITÃO, J.H., CAPELA, M.I., ARROJA, L.M., NADAIS, M.H. Effects of operational shocks on key microbial populations for biogas production in UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactors. Energy, v. 7, n. 25, p. 866-874, 2014.

CUSSLER, E. L. Diffusion mass transfer in fluid systems. 2th edition Cambridge University Press, 2009. 631 p.

DESA. CePTS - Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento da UFMG/Copasa. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária, 17p. Disponível em: <http://www.desa.ufmg.br/docs/livreto_CePTS.pdf>. Acessado em 02 jun 2017.

DÍAZ, I.; PÉREZ, S.I., FERRERO, E.M., FDZ-POLANCO, M. Effect of oxygen posing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. Bioresource Technology, v.102, p. 3768-3775, 2011.

DOMÍNGUEZ, A., MENÉNDEZ, J.A., PIS, P.P. Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 77, p.127-132, 2006.

DWA. DWA-M 363: Origem, tratamento e utilização do biogás. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaf, Abwasser und Abfall e. V., Hennef, 2010.

ENGINEERING TOOLBOX. Gases - Explosion and Flammability Concentration Limits. Disponível em: <http://www.engineeringtoolbox.com/explosive-concentration-limits-d_423.html>. Acessado em 02 jun 2017.

EPA. Opportunities for Combined Heat and Power at Wastewater Treatment Facilities: Market Analysis and Lessons from the Field. EPA, U.S. Environmental 158 Protection Agency. U.S. Environmental Protection Agency Combined Heat and Power Partnership, 2011.

FEUP. Transferência de massa. Faculade de Engenharia da Universidade do Porto. Departamento de Engenharia Qímica. Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=249&Itemid=423>. Acessado em 18 jun 2017.

FUNASA.. Manual de saneamento básico: orientações técnicas. 3ª Edição. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2007, 408p.

GINORIS, Y.P.; GHESTI, G.F.; MALAFAIA, F.R.; BRASIL, A.; MACEDO, J.L.; ITAI, Y. Evaluation of municipal sewage sludge as a biomass resource for the production of energy by gasification. 13th International Symposium on Energy from Biomass and Waste. Venice, Italy. 2010.

GLÓRIA, R.M., MOTTA, T.M., SILVA, P.V.O., COSTA, P., BRANDT, E.M.F., SOUZA, C.L., CHERNICHARO, C.A.L. Stripping and dissipation techniques for the

removal of dissolved gases from anaerobic effluents. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.33, n.4, p. 713-721, 2016.

GOOGLE EARTH. Google Earth - Mapas. Disponível em: <https://www.google.com.br/intl/pt-PT/earth/>. Acessado em 02 jun 2017.

HANSON, R.S., HANSON, T.E. Methanotrophic bacteria. Microbiological Reviews, v. 60, n. 2, p. 439-471, 1996.

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.

HATAMOTO, M. YAMAMOTO, H., KINDAICHI, T., OZAKI, N., OHASHI, A. Biological oxidation of dissolved methane in effluents from anaerobic reactors using a down-flow hanging sponge reactor. Water Research, n.44, p. 1409-1418, 2010.

HEERTJES, P.M.; VAN DER MEER, R.R. Dynamics of liquid flow in an upflow reactor used for anaerobic treatment of wastewater. Biotecnology and Bioengineering, n. 20, 1577-1594, 1978.

HEILE, S., CHERNICHARO, C.A.L., BRANDT, E.M.F., McADAM, E.J. Dissolved gas separation for engineered anaerobic wastewater systems. Separation and Purification Technology, n. 189, p. 405-418, 2017.

HUDSON, N., AYOKO, G.A. Odour sampling. 1. Physical chemistry considerations. Bioresource Technology, v.99, p. 3982-3992, 2008.

HUETE, A., COBOS-VASCONCELOS, D., MORGAN-SAGASTUME, J., GÓMES-BORRAZ, T., NOYOLA, A. Eliminación biológica de CH4 y H2S disueltos en el efluente de un reactor anaerobio que trata aguas residuales municipales. IV Conferencia Latinoamericana de Saneamiento (Lima/Perú), 2016.

INPE. Dados observacionais. Brasília: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Disponível em: <http://bancodedados.cptec.inpe.br/>. Acessado em 26 mai 2017.

JORDÃO, J.E., PESSOA, C.A. Tratamento de esgotos domésticos. 4ª Ed. Rio de Janeiro: SEGRAC, 2009, 935 p.

KELLER, J., HARTLEY, K. Greenhouse gas production in wastewater treatment: process selection is the major factor. Water Science and Technology, v.47, n.12, p.43 48, 2003.

KIRK, R.; OTHMER, D.F.; MARK, H.F. Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology. 3rd Edition. New York: Wiley, 1984.

KRAYZELOVA, M.; BARTACEK, J.; KOLESAROVA, N.; JENICEK, P. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. Bioresource Technology, n.172, p. 297-302, 2014.

LETTINGA G. Introduction. In: International course on anaerobic treatment. Wageningen Agricultural University / IHE Delft. Wageningen, 17-28 Jul 1995.

LETTINGA, G.; HULSHOFF-POL, L.W. UASB - Process design for various types of wastewaters. Water Science and Technology, v. 24, n. 8, p. 87-107, 1991.

LETTINGA, G.; ROERSMA, R.; GRIN, P. Anaerobic treatment of raw domestic sewage at ambient temperatures using a granular bed UASB reactor. Biotecnology and Bioengineering, n. 25, p. 1701-1723, 1983.

LETTINGA, G.; VAN NELSEN, A.F.H.; HOBMA, S.W.; DE ZEEU, W.W.; KLAPWIJK, A. Use of the upflow sludge (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. Biotecnology and Bioengineering, n. 25, p. 1701-1723, 1980.

LETTINGA, G.; VINKEN, J.N. Feasibility of the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process for the treatment of low strength water. Proceedings of the 35th Purdue Industrial Waste Conference, p. 625-634, 1980.

LIMA, A.B.B.V. Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio em sistema sequencial constituído de ozonização em processo biológico aeróbio. Dissertação de Mestrado-Hidráulica e Saneamento-Universidade de São Paulo, 2006, 99 f.

LOBATO, L. C. S. Aproveitamento energético de biogás gerado em reatores UASB tratando esgoto doméstico. 2011. 184 f. Tese de Doutorado-Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos- Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011.

McDONALD, I.R. BODROSSY, L., CHEN, Y., MURRELL, J.C. Molecular ecology techniques for the study of aerobic methanotrophs. Applied and Environmental Microbiology, v. 74, n. 5, p. 1305-15, 2008.

MACEDO, F.J., MAESTRI, R S., MAGO, A.D., HOINASKI, L., LISBOA, H M., BELLI FILHO, P. Avaliação das emissões odorantes de uma estação de tratamento de esgotos e a eficiência de um biofiltro para tratamento de odores. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2013, Goiânia. Anais... Goiânia: ABES, 2013.

MACHADO, L.M., MELO, D.F., SOUZA, C.L, SANTO, B.C.E., ALVES, L.S. Projeto e implantação de câmara de dessorção de metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos em efluentes de reatores UASB tratando esgoto doméstico. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 29, 2017, São Paulo. São Paulo: ABES, 2017.

MARIN, C. A., ISHISATO, E. M., BONGIOLO, A. A., LEITE, B. Z. Estudo de caso: Aplicação de peróxido de hidrogênio para oxidação de sulfetos em sistema anaeróbio de grande porte. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2013, Goiânia. Anais... Goiânia: ABES, 2013.

MATSUURA, N. HATAMOTO, M. SUMINO, H. SYUTSUBO, K. YAMAGUCHI, T. OHASHI, A. Recovery and biological oxidation of dissolved methane in effluent from UASB tratment of municipal sewage using a two-stage closed downflow hanging sponge system. Journal of Environmental Manegement, v.151, p. 200-209, 2015.

METCALF, L.; EDDY, H.P. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. 5ª Edição. São Paulo: McGraw-Hill, 2016. 2008 p.

MWH. Water Treatment: Principles and Design. 2th edition. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005, 1948 p.

NADAIS, H., BARBOSA, M., CAPELA, I., ARROJA, L., RAMOS, C.G., GRILO, A., SOUZA, S.A., LEITÃO, J.H. Enhancing wastewater degradation and biogas production by intermittent operation of UASB reactors. Energy, v. 36, n. 4, p. 2164-2168, 2011.

NOYOLA, A., SAGASTUME, J.M.M., HERNANDEZ, J.E.L. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy resource recovery. Environmental Science Biotechnology, v.5, p. 93-114, 2006.

OLIVEIRA, C.J.S. Avaliação da microaeração na eficiência, estabilidade operacional, qualidade do biogás e controle de odor em sistemas anaeróbios de tratamento. 2013. 105 f. Dissertação de mestrado-Engenharia Civil-Universidade Federal do Ceará, 2013.

OLIVEIRA, S.C. Tratamento estatístico de dados ambientais (apostila). Belo Horizonte: SMARH/UFMG, 2014, 140 p.

PAGLIUSO, J.D.; PASSIG, F.H.; Villela, L.C.H. Odour treatment and energy recovery in anaerobic sewage treatement plants. VII Oficina e Simpósio Latino-Americano de Digestão Anaeróbia (Mérida, Yucatán/ México), IWA/FEMISCA, 2002.

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 Environ Microbiol*, v. 56, n. 6, p. 1636–1643, 1990.

PERRY, R. H., CHILTON, C.H. Chemical engineers' handbook, 5th edition. New York: McGraw-Hill, 1973.

PLAS, C., HARANT, H., DANNER, H., JELINEK, E., WIMMER, K., HOLUBAR, P.; BRAUN, R. Ratio of biological and chemical oxidation during the aerobic elimination of sulphide by colourless sulphur bacteria. Applied Microbiology and Biotechnology, V.36, n.6, p. 817-822, 1992.

PÖPEL, H.J. Aeration and gas transfer. 2ed Delft, Delft University of Technology Publishing Co, Lancarter, EUA, 1979. 589 p.

RAHMÉ, Z.G., ZYTNER, R.G., CORSI, R.L., MADANI-ISFAHANI, M. Predicting oxygen uptake and VOC emissions at enclosed drop structures. Journal of Environmental Engineering, p. 47-52, jan 1997.

ROSA, A. P. Aproveitamento de biogás e lodo excedente de reatores UASB como fonte de energia renovável em estações de tratamento de esgoto. 2013. 152 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SAWYER, C.N., MCCARTY P.L., PARKIN, G.F. Chemistry for Environmental Engineering and Science. 5 th Edition, McGraw-Hill. 2003

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. São Paulo: LTC, 2007. 640 p.

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-Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos-Universidade Federal de Minas Gerais, 2010, 127 f.

SOUZA, C.L., CHERNICHARO, C.A.L., AQUINO, S.F. Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. Water Science Technology, v.11, n.64, p. 2259−2264, 2011.

SOUZA, C.L., CHERNICHARO, C.A.L., MELO, G.C. Methane and hydrogen sulfide emissions in UASB reactors treating domestic wastewater. Water Science Technology, v.7, n.65, p. 1229−1237, 2012.

SOUZA, C.L. CHERNICHARO, C.A.L., PEREIRA, J.O., MELO, G.C., AQUINO, S.F. Determinação de metano dissolvido em efluentes de reatores UASB: identificação da perda potencial energético e das emissões de gás de efeito estufa. Anais do 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Recife, 2009.

SUBTIL, E. L. Avaliação da redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando esgoto sanitário em escala real. Dissertação

apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental - Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2007, 100f.

TAKAHASHI, M., TAKASHI, Y., KURAMOTO, Y., NAGANO, A., SHIMOZAKI, S., SUMINO, H., ARAKI, N., YAMAZAKI, S., KAWAKAMI, S., HARADA, H. Performance of a pilot-scale sewage treatment: An up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) and a down-flow hanging sponge (DHS) reactors combined system by sulfur-redox reaction process under low-temperature conditions. Bioresource Technology, n.102, p. 753-757, 2011.

TANAKA, Y. A dual purpose packed-bed reactor for biogas scrubbing and methane-dependent water quality improvement applying to a wastewater treatment system consisting of UASB reactor and trickling filter. Bioresource technology, v. 84, n. 1, p. 21-28, 2002.

TREYBAL, R.E. Mass transfer operation. London: McGraw-Hill, 1981.

VAN DER VAART, D.R.; VATUVUK, W.M.; WEHE, A.H. Thermal and catalytic incinerators for the control of VOCs. Journal of the Air and Waste Management Association, v. 41, n. 1, p. 92, 1991.

VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbio de esgoto. Um manual para regiões de clima quente. Campina Grande: Universidade Federal da Paraíba, 1994. 242 p.

VAN LIER, J.B., TILCHE, A., AHRING, B.K, MACARIE, H., MOLETTA, R., DOHANYOS, M., HULSHOFF POL, L.W., LENS, P., VERSTRAETE, W. New perspectives in anaerobic digestion. Water Science anf Technology, v. 43, n. 1, p. 1-18, 2001.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Volume 1: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 1ª Edição. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1995, 240 p.

YEO, J., AN, J., REID, R., RITTMAN, B.E., LEE, H-S. Contribution of liquid/gas mass-transfer limitations to dissolved methane oversaturation in anaerobic treatment of dilute wastewater. Environmental Science & Technology, n.49, p. 10366−10372, 2015.