

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

**ESTUDO DAS ROTAS DE FORMAÇÃO,
TRANSPORTE E CONSUMO DOS GASES
METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO
RESULTANTES DO TRATAMENTO DE ESGOTO
DOMÉSTICO EM REATORES UASB**

Cláudio Leite de Souza

Belo Horizonte

2010

Cláudio Leite de Souza

**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 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 Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Saneamento

Linha de pesquisa: Tratamento de águas residuárias

Orientador: prof. Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Co-orientador: prof. Gilberto Caldeira Bandeira de Melo

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2010

S729e Souza, Cláudio Leite de
Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB [manuscrito] / Cláudio Leite de Souza. — 2010.
viii, 127 f., enc.: il.

Orientador: Carlos Augusto de Lemos Chernicharo.

Co-orientador: Gilberto Caldeira Bandeira de Melo.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 123-127.

1. Saneamento – Teses. 2. Águas residuais – Purificação – Tratamento biológico – Teses. 3. Biogás – Teses. I. Chernicharo, Carlos Augusto de Lemos. II. Melo, Gilberto Cadeira Bandeira de. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628.3(043)

Ficha elaborada pelo Processamento Técnico da Biblioteca da EE/UFMG



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

Estudo das Rotas de Formação, Transporte e Consumo dos Gases Metano e Sulfeto de Hidrogênio Resultantes do Tratamento de Esgoto Doméstico em Reatores UASB

CLÁUDIO LEITE DE SOUZA

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:


Prof. CARLOS AUGUSTO DE LEMOS CHERNICHARO


Prof. GILBERTO CALDEIRA BANDEIRA DE MELO


Prof. MARCOS VON SPERLING


Profa JULIANA CALÁBRIA DE ARAÚJO


Prof. SÉRGIO FRANCISCO DE AQUINO


Prof. MARCELO ZAIAT

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Prof. Mauro da Cunha Naghettini
Coordenador

Versão Final aprovada por



Prof. Carlos Augusto de Lemos Chernicharo
Orientador

Belo Horizonte, 16 de abril de 2010.

*Dedico esse trabalho a
Deus e a minha
família.*

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Jesus Cristo, acima de tudo;

A minha esposa Suzana, especialmente;

A meus pais (Carlos e Fátima) e irmãos (Roberta e Rodrigo);

Aos meus queridos sobrinhos (Ruan e Raíssa);

A minha avó Nair que acaba de fazer 90 anos de idade, e todos aqueles meus antepassados que permitiram que estivesse aqui nesse ponto do espaço-tempo;

A toda a minha família em Ubá e na Bahia;

Ao meu grande orientador Carlos Chernicharo, pela confiança em meu potencial e pelas orientações sempre muito importantes;

Ao professor Gilberto Caldeira pelas orientações também importantes;

Ao professor Marcos von Sperling pelas dicas sempre enriquecedoras;

A todos aqueles que participaram deste trabalho: Roberto, Graziela, Jackson, Rafaela, Pedro, Natália, Cristiane, Lincoln, e Noraldo;

Aos funcionários do DESA e SMARH: Lucilaine, Olívia, Norma, Cláudia, Iara, Dona Chica, Reginaldo, aos meninos da Cruz Vermelha;

Ao Sr. Raimundo, nosso querido funcionário da ETE experimental, e a Suzane Inácio, secretária dos projetos de pesquisa;

Aos amigos Sérgio Aquino, Silvana Queiroz e Silvia Oliveira, pela participação no projeto de pesquisa e pelas contribuições sempre importantes;

Aos amigos do coral da FALE por me ensinar a ser mais descontraído e pelos inúmeros momentos divertidos. Em especial ao amigo Leandro.

Aos amigos do programa SMARH: Paulo Gustavo, Lívia, Érica, Ana Paula, Valéria, Paulo Vieira, André Cordeiro, André Rosa, Wagner, Miriam, entre outros;

Ao colegiado do programa SMARH e às agências de fomento de bolsas e de pesquisa: CAPES, FAPEMIG e CNPq.

“A crise nada mais é do que um mal do crescimento por meio do qual se exprime em nós, como no trabalho de parto, a lei misteriosa que da mais humilde química à mais elevada síntese do Espírito, faz com que todo o processo rumo a uma unidade maior se traduza e se transmita, a cada vez, em termos de trabalho e de esforço”.

Theillard de Chardin

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”.

Albert Einstein

“Mais importante do que saber é nunca perder a capacidade de sempre mais aprender. Mais do que poder precisamos de sabedoria, pois só esta manterá o poder em seu caráter instrumental, fazendo-o meio de potenciação da vida e de salvaguarda do planeta”.

Leonardo Boff

RESUMO

Este estudo objetivou avaliar os processos de formação, movimentação, desprendimento e consumo de metano e sulfeto de hidrogênio, resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB, no interior do reator e em estruturas hidráulicas próximas do mesmo. Os experimentos foram desenvolvidos em quatro reatores UASB, sendo três em escala piloto (340 L) e um em escala de demonstração (14 m³). Os pontos de amostragem foram estrategicamente definidos para as fases líquida e gasosa, de modo a possibilitar o monitoramento dos principais parâmetros de interesse, a exemplo de metano e sulfeto dissolvidos na fase líquida, metano e sulfeto na fase gasosa (biogás e gases residuais), dentre outros. Os resultados obtidos permitiram concluir que as concentrações de metano e sulfeto dissolvidos no efluente dos reatores UASB foram relativamente elevadas, variando entre 17 e 21 mg.L⁻¹ e entre 7 e 11 mgS.L⁻¹, respectivamente. As perdas de metano dissolvido no efluente dos reatores UASB se situaram maiores que 30% de todo o metano gerado na unidade, o que demonstra serem relevantes as perdas de potencial energético com a dissolução de metano no efluente. Além disso, foi muito baixa a remoção dos constituintes gasosos na região da superfície do decantador dos reatores UASB, a qual contém a camada de espuma, com a grande parcela do metano e do sulfeto ainda permanecendo dissolvida no líquido efluente. Os balanços de massa efetuados para os reatores UASB indicaram as seguintes faixas: i) para o balanço da DQO afluente: efluente solúvel (14-24%), lodo efluente (10-20%), lodo retido (8-10%), CH₄ biogás (24-30%), CH₄ dissolvido (16-18%), sulfato redução (4-5%); ii) para o balanço de enxofre afluente como sulfato e sulfeto dissolvidos: sulfato efluente (15-18%), sulfeto efluente (57-64%), sulfeto precipitado no lodo retido (3-5%), sulfeto absorvido pelas células do lodo retido (4-5%), sulfeto precipitado no lodo efluente, (2-4%), sulfeto absorvido pelas células do lodo efluente (2-5%), sulfeto no biogás (1%). Por fim, concluiu-se que uma unidade simples como uma caixa de dissipação após o reator UASB tem condições de remover metano e sulfeto dissolvidos na fase líquida na ordem de 40%. Se otimizada, essa unidade pode vir a ter uma eficiência ainda maior.

ABSTRACT

This study aimed at evaluating the processes of formation, movement, release and consumption of methane and hydrogen sulfide, generated during the treatment of domestic wastewater in UASB reactors, inside the reactor and at hydraulic structures close to it. The experiments were carried out in four UASB reactors, three in pilot scale (360 L) and one in demonstration scale (14 m³). The sampling points were strategically defined for the liquid and gaseous phases, as means of allowing the monitoring of the main parameters of interest, such as methane and sulfide dissolved in the liquid phase, methane and sulfide released to gas phase (biogas and waste gas), among others. The results allowed to conclude that the concentrations of dissolved methane and sulfide in the effluent of the UASB reactors were high, ranging from 17 to 21 mg.L⁻¹ and from 7 to 11 mgS.L⁻¹, respectively. Losses of dissolved methane in the effluent of UASB were higher than 30% of all methane formed in the reactor, confirming that losses of energy potential due to methane dissolution in the effluent are very significant. Moreover, the removal of gaseous constituents through the influence region of the settler surfaces of the UASB reactors was very small, with a large portion of the methane and sulfide still remaining dissolved in the liquid effluent. Mass balances were performed and indicated the following ranges: i) for the COD balance: soluble effluent (14-24%), washout sludge (10-20%), retained sludge (8-10%), CH₄ biogas (24-30%), dissolved CH₄ (16-18%), sulfate reduction (4-5%); and ii) for the sulfur balance: effluent sulfate (15-18%), sulfide effluent (57-64%), precipitated sulfide in the retained sludge (3-5%), absorbed sulfide for the cells in the retained sludge (4-5%), precipitated sulfide in the washout sludge (2-4%), absorbed sulfide for the cells in the washout sludge (2-5%), sulfide in the biogas (1%). Finally, it was concluded that a single unit after the reactor like a dissipation chamber can be able to remove dissolved methane and sulfide in the order of 40%. If optimized this type of unit can likely to have an even greater efficiency.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 CARACTERIZAÇÃO GERAL DOS GASES DE INTERESSE	4
3.1.1 <i>Metano (CH₄)</i>	4
3.1.2 <i>Sulfeto de hidrogênio (H₂S)</i>	4
3.2 REATORES UASB NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO	5
3.3 TRANSPORTE DE MASSA ENTRE FASES LÍQUIDA E GASOSA	9
3.3.1 <i>Leis fundamentais dos gases</i>	9
3.3.2 <i>Fatores que influenciam na solubilidade de gases em líquidos</i>	11
3.3.3 <i>Princípios da transferência de massa</i>	14
3.3.4 <i>Operações e processos de transferências de gases entre fases</i>	19
3.4 ASPECTOS DOS CONSTITUINTES GASOSOS EM REATORES ANAERÓBIOS	20
3.4.1 <i>Preliminares</i>	20
3.4.2 <i>Previsão da produção de metano e sulfeto em reatores anaeróbios</i>	21
3.4.3 <i>Equilíbrio entre fases para o metano</i>	22
3.4.4 <i>Equilíbrio entre fases para o sulfeto de hidrogênio</i>	23
3.5 REMOÇÃO DE GASES DISSOLVIDOS EM EFLUENTES DE REATORES ANAERÓBIOS	27
3.5.1 <i>Remoção de metano do efluente</i>	27
3.5.2 <i>Remoção de sulfeto do efluente</i>	28
3.6 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DO DESPRENDIMENTO DE GASES EM SUPERFÍCIES LÍQUIDAS	30
3.6.1 <i>Preliminares</i>	30
3.6.2 <i>Dispositivos de medição de emissões gasosas</i>	31
3.6.3 <i>Aplicabilidade dos dispositivos de medição de emissões a reatores UASB</i>	33
3.7 BALANÇO DE MASSA DE DQO E ENXOFRE EM REATORES UASB	35
3.8 ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS DA OXIDAÇÃO DE METANO E SULFETO EM REATORES UASB.....	38

3.9	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	39
4	MATERIAL E MÉTODOS	40
4.1	APARATO EXPERIMENTAL.....	40
4.2	PONTOS AMOSTRAIS E ANÁLISES LABORATORIAIS E DE CAMPO	42
4.3	AMOSTRAGEM E ANÁLISE PARA DETERMINAÇÃO DO SULFETO DISSOLVIDO NOS EFLUENTES	44
4.4	AMOSTRAGEM, ANÁLISE E CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DO METANO DISSOLVIDO NOS EFLUENTES... 44	
4.5	MEDIÇÕES DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS E DAS CONCENTRAÇÕES DE METANO E SULFETO	46
4.6	PROCESSAMENTO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	46
4.7	ESGOTO BRUTO AFLUENTE ÀS UNIDADES EXPERIMENTAIS.....	47
5	QUANTIFICAÇÃO DE METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS NO EFLUENTE DE REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO	48
5.1	INTRODUÇÃO	48
5.2	MATERIAL E MÉTODOS COMPLEMENTAR	50
5.2.1	<i>Aparato experimental e condições operacionais.....</i>	<i>50</i>
5.2.2	<i>Pontos de amostragem e frequência das análises</i>	<i>50</i>
5.2.3	<i>Cálculo para determinação do H₂S livre nos efluentes.....</i>	<i>51</i>
5.2.4	<i>Medições de metano e sulfeto dissolvidos em reatores UASB escala plena.....</i>	<i>51</i>
5.2.5	<i>Cálculo dos percentuais de perda de metano.....</i>	<i>52</i>
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.4	CONCLUSÕES	60
6	AVALIAÇÃO DO DESPRENDIMENTO DE GASES NAS SUPERFÍCIES LÍQUIDAS DE REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO	62
6.1	INTRODUÇÃO	62
6.2	MATERIAL E MÉTODOS COMPLEMENTAR	63
6.2.1	<i>Aparato experimental e condições operacionais.....</i>	<i>63</i>
6.2.2	<i>Pontos de amostragem e frequência das análises</i>	<i>64</i>
6.2.3	<i>Medições das concentrações de metano e sulfeto no gás residual – reator R_{demo}.....</i>	<i>65</i>
6.2.4	<i>Medições das concentrações de metano e sulfeto no gás residual – reatores piloto.....</i>	<i>67</i>
6.2.5	<i>Cálculo das razões de desprendimento dos gases dissolvidos.....</i>	<i>68</i>
6.2.6	<i>Cálculo dos fatores de emissão potencial de gás estufa.....</i>	<i>68</i>
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
6.4	CONCLUSÕES	77
7	AVALIAÇÃO DOS BALANÇOS DE MASSA DE DQO E ENXOFRE EM REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO.....	80
7.1	INTRODUÇÃO	80

7.2	MATERIAL E MÉTODOS COMPLEMENTAR.....	81
7.2.1	<i>Aparato experimental e condições operacionais.....</i>	<i>81</i>
7.2.2	<i>Pontos de amostragem e frequência das análises</i>	<i>82</i>
7.2.3	<i>Avaliação dos balanços de massas de DQO e Enxofre</i>	<i>83</i>
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
7.3.1	<i>Avaliação do balanço de massa de DQO em reatores UASB.....</i>	<i>87</i>
7.3.2	<i>Avaliação do balanço de massa de enxofre em reatores UASB</i>	<i>95</i>
7.4	CONCLUSÕES	101
8	AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS PARA MINIMIZAR A PERDA DE METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO NO EFLUENTE DE REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO ..	104
8.1	INTRODUÇÃO	104
8.2	MATERIAL E MÉTODOS COMPLEMENTAR	105
8.2.1	<i>Aspectos gerais.....</i>	<i>105</i>
8.2.2	<i>Escuma como agente oxidante dos compostos reduzidos.....</i>	<i>107</i>
8.2.3	<i>Caixa de dissipação externa ao reator.....</i>	<i>107</i>
8.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
8.3.1	<i>Avaliação do efeito da camada de escuma na redução de sulfeto e metano efluentes</i>	<i>109</i>
8.3.2	<i>Avaliação do efeito da caixa de dissipação (CD) na redução de sulfeto e metano efluentes.....</i>	<i>113</i>
8.4	CONCLUSÕES	116
8.4.1	<i>Avaliação do efeito da camada de escuma na remoção de sulfeto e metano efluente ao reator UASB</i>	<i>116</i>
8.4.2	<i>Avaliação do efeito da caixa de dissipação (CD) na redução de sulfeto e metano efluentes.....</i>	<i>117</i>
9	CONCLUSÕES GERAIS.....	119
10	RECOMENDAÇÕES	122
11	REFERÊNCIAS.....	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia da matéria orgânica (com redução de sulfato)	7
Figura 3.2 – Esquema de reator UASB e partes constituintes	9
Figura 3.3 – Gradiente de concentração em ambas as fases	17
Figura 3.4 – Situação de equilíbrio.....	17
Figura 3.5 – Esquema demonstrativo do controle de transferência de massa determinado pelo filme líquido, composto A, e controle determinado pelo filme gasoso, composto B.....	19
Figura 3.6 - Distribuição percentual das espécies de sulfeto em meio aquoso, em função do pH, para a temperatura de 25°	24
Figura 3.7 – Combinação Lei de Henry e da equação de dissociação dependente do pH.....	25
Figura 3.8 – Esquema da câmara de fluxo – elementos componentes e dimensões (cm)	33
Figura 4.1 – Fluxograma do aparato experimental, R_{pil_conv} , R_{pil_mod} , R_{pil_rec} : escala piloto; R_{demo} : escala demonstração	41
Figura 4.2 - Representação esquemática do R_{pil_conv}	42
Figura 4.3 - Representação esquemática do R_{pil_mod}	42
Figura 4.4 – Detalhamento dos pontos de amostragem.....	43
Figura 5.1 - Variação da solubilidade de metano e sulfeto em função da temperatura e pressão parcial.	49
Figura 5.2 - Vista do reator UASB, escala demonstração (R_{demo})	50
Figura 5.3- Vista dos reatores UASB, escala piloto (R_{conv} e R_{mod})	50
Figura 5.4 - Corte esquemático dos reatores mostrando os pontos monitorados	51
Figura 5.5 - Box-Plot dos dados de metano dissolvido para os reatores UASB (sendo $N = 28$ no R_{conv} 5h; 16 no R_{mod} 5h; 32 no R_{demo} 12h; 21 no R_{conv} 7h; 21 no R_{mod} 7h;)	53
Figura 5.6 - Box-Plot dos dados de sulfeto dissolvido total para os reatores UASB (sendo $N = 20$ no R_{conv} 5h; 7 no R_{mod} 5h; 23 no R_{demo} 12h; 21 no R_{conv} 7h; 21 no R_{mod} 7h;).....	54

Figura 5.7 - Box-Plot dos dados de metano no biogás para os reatores UASB (sendo N = 34 no R _{conv} 5h; 18 no R _{conv} 7h; 21 no R _{mod} 7h; 38 no R _{demo} 12h).....	56
Figura 5.8 - Box-Plot dos dados de sulfeto no biogás para os reatores UASB (sendo N = 3 no R _{conv} 5h; 19 no R _{conv} 7h; 7 no R _{mod} 7h; 1 no R _{demo} 12h).....	56
Figura 5.9 - Produção de metano no biogás do reator piloto R _{conv} (sendo N=21 no TDH 5 h; 17 no TDH 7 h)	59
Figura 5.10 - Produção de metano no biogás do reator demonstração R _{demo} (sendo N=23)	59
Figura 6.1 - Vista do reator UASB, escala demonstração (R _{demo})	64
Figura 6.2 - Vista dos reatores UASB, escala piloto (R _{conv} e R _{mod})	64
Figura 6.3 - Corte esquemático dos reatores mostrando os pontos monitorados	65
Figura 6.4 - Câmara de fluxo colocada na superfície do decantador do reator UASB.	66
Figura 6.5 - Esquema de operação da câmara de fluxo (Q1 = 5 L.min ⁻¹ . Q2 = 1,7 L.min ⁻¹).	66
Figura 6.6 - Esquema com operação da câmara e amostragem de seringas para análise de metano.	67
Figura 6.7- Esquema com operação da câmara e amostragem por lavagem para análise de sulfeto.	67
Figura 6.8 - Box-Plot dos dados de metano no biogás para os reatores UASB (sendo N = 34 no R _{conv} 5h; 8 no R _{conv} 7h; 21 no R _{mod} 7h; 38 no R _{demo} 12h).....	69
Figura 6.9 - Box-Plot dos dados de sulfeto no biogás para os reatores UASB (sendo N = 3 no R _{conv} 5h; 19 no R _{conv} 7h; 7 no R _{mod} 7h; 1 no R _{demo} 12h).....	69
Figura 6.10 - Produção de biogás dos reatores piloto (sendo N = 28 no R _{conv} 5h; 18 no R _{conv} 7h; 16 no R _{mod} 7h)	69
Figura 6.11 - Produção de biogás do reator R _{demo} (sendo N=28).....	69
Figura 6.12 - Box-Plot dos dados de metano no gás residual para os reatores UASB (sendo N = 25 no R _{conv} 5h; 13 no R _{mod} 5h; 10 no R _{demo} 12h; 19 no R _{conv} 7h; 18 no R _{mod} 7h).....	70
Figura 6.13 - Box-Plot dos dados de sulfeto no gás residual para os reatores UASB (sendo N = 9 no R _{conv} 5h; 7 no R _{mod} 5h; 6 no R _{demo} 12h; 18 no R _{conv} 7h; 14 no R _{mod} 7h)	70
Figura 6.14 - Box-Plot dos dados de metano dissolvido para o reator R _{conv} (sendo N = 28 no Afl/5h, 26 no Efl /5h, 21 no Afl /7h e 21 no Efl /7h).....	74

Figura 6.15 - Box-Plot dos dados de metano dissolvido para o reator R_{mod} (sendo N = 16 no Afl /5h, 14 no Efl /5h, 21 no Afl /7h e 19 no Efl/7h).....	74
Figura 6.16 - Box-Plot dos dados de sulfeto dissolvido para o reator R_{conv} (sendo N = 20 no Afl /5h, 20 no Efl /5h, 21 no Afl /7h e 21 no Efl /7h).....	75
Figura 6.17 - Box-Plot dos dados de sulfeto dissolvido para o reator R_{mod} (sendo N = 7 no Afl /5h, 7 no Efl /5h, 21 no Afl /7h e 18 no Efl/7h).....	75
Figura 6.18 - Box-Plot dos dados de metano dissolvido para o reator R_{demo} (sendo N = 32 no Afl RISD, 32 no Efl RISD, 11 no Efl EHCE).....	75
Figura 6.19 - Box-Plot dos dados de sulfeto dissolvido para o reator R_{demo} (sendo N = 23 no Afl RISD, 23 no Efl RISD, 12 no Efl EHCE).....	75
Figura 7.1 – Fotos de equipamento usados para bombeamento de vazão constante para o reator (a: bomba deslocamento positivo; b: inversor de frequência) e para medição da produção de biogás (c: gasômetro Ritter tipo TG3; d: gasômetro Ritter tipo TG05)	82
Figura 7.2 - Corte esquemático dos reatores mostrando os pontos monitorados	82
Figura 7.3 – Ilustração das parcelas calculadas no balanço de massa de DQO.....	83
Figura 7.4 – Ilustração parcelas calculadas no balanço de massa de DQO	85
Figura 7.5 - Box-Plot dos dados de carga de DQO a condição operacional 1, R_{pil} - TDH 5h (sendo N = 23, 18, 20, 23, 8, 22, respectivamente, para Ef. sol., Sulf. red, CH_4 biog, CH_4 diss., Lodo ret., Lodo efl.).....	88
Figura 7.6 - Box-Plot dos dados de carga de DQO a condição operacional 2, R_{pil} - TDH 7h (sendo N = 21, 21, 17, 21, 4, 21, respectivamente, para Ef. sol., Sulf. red, CH_4 biog, CH_4 diss., Lodo ret., Lodo efl.).....	88
Figura 7.7 - Box-Plot dos dados de carga de DQO para a condição operacional 3, R_{demo} -TDH 12h (sendo N = 20, 18, 23, 24, 5, 20, respectivamente, para Ef. sol., Sulf. red, CH_4 biog, CH_4 diss., Lodo ret., Lodo efl.)	88
Figura 7.8 - Balanço de massa da DQO afluyente em relação à conversão - R_{pil} TDH 5h	91
Figura 7.9 - Balanço de massa da DQO convertida - R_{pil} TDH 5h.....	91
Figura 7.10 - Balanço de massa da DQO CH_4 - R_{pil} TDH 5h.....	92
Figura 7.11 - Balanço de massa da DQO lodo - R_{pil} TDH5h	92
Figura 7.12 - Balanço de massa da DQO afluyente total - R_{pil} TDH 5h.....	92
Figura 7.13 - Box-Plot dos dados de carga de enxofre para a condição operacional 1, R_{pil} - TDH 5h (sendo N = 21, 20, 1, 8, 8, 15, 15, respectivamente, para SO_4 efl., $H_2S_{efl.}$,	

H_2S_{biog} , $H_2S_{prec\ lod\ ret}$, $H_2S_{cel\ lod\ ret}$, $H_2S_{prec\ lod\ efl}$, $H_2S_{cel\ lod\ efl}$	96
Figura 7.14- Box-Plot dos dados de carga de enxofre para a condição operacional 2, R_{pil} - TDH 7h (sendo N = 21, 21, 19, 4, 4, 11, 11, respectivamente, para $SO_4\ efl.$, H_2S_{efl} , H_2S_{biog} , $H_2S_{prec\ lod\ ret}$, $H_2S_{cel\ lod\ ret}$, $H_2S_{prec\ lod\ efl}$, $H_2S_{cel\ lod\ efl}$)	96
Figura 7.15 - Box-Plot dos dados de carga de enxofre para operacional 3, R_{demo} /TDH 12h (sendo N = 22, 22, 1, 4, 4, 17, 17, respectivamente, para $SO_4\ efl.$, H_2S_{efl} , H_2S_{biog} , $H_2S_{prec\ lod\ ret}$, $H_2S_{cel\ lod\ ret}$, $H_2S_{prec\ lod\ efl}$, $H_2S_{cel\ lod\ efl}$)	96
Figura 7.16 - Balanço de massa do enxofre afluyente em relação ao sulfato e sulfeto - R_{pil} TDH 5h	98
Figura 7.17 - Balanço de massa do enxofre (sulfato) afluyente em relação à conversão - R_{pil} TDH 5h	98
Figura 7.18 - Balanço de massa do enxofre (sulfato e sulfeto) em relação a conversão - R_{pil} TDH 5h	98
Figura 7.19 - Balanço de massa do enxofre (sulfeto) no lodo - R_{pil} TDH 5h.....	98
Figura 7.20 - Balanço de massa do enxofre afluyente total (sulfato e sulfeto) - R_{pil} TDH 5h	99
Figura 8.1 - Corte esquemático dos reatores UASB mostrando todos os pontos monitorados.....	106
Figura 8.2 - Foto da caixa de dissipação (CD)	108
Figura 8.3 - Corte esquemáticos da CD – cotas em mm.....	108
Figura 8.4 - Box-Plot dos dados de metano dissolvido para a RISD (Sendo N = 28 para Afl./5h, 26 para Efl./5h, 21 para Afl./7h, 21 para Efl./7h, 32 para Afl./12h e 32 para Efl./12h).....	110
Figura 8.5 - Box-Plot dos dados de metano no gás residual para a RISD (Sendo N = 25 para 5h, 19 para 7h e 10 para 12h).....	110
Figura 8.6 - Box-Plot dos dados de sulfeto dissolvido para a RISD (Sendo 20 para Afl./5h, 20 para Efl./5h, 21 para Afl./7h, 21 para Efl./7h, 23 para Afl./12h e 23 para Efl./12h).....	110
Figura 8.7 - Box-Plot dos dados de sulfeto no gás residual para a RISD (Sendo N = 9 para 5h, 18 para 7h e 6 para 12h).....	110
Figura 8.8 - Box-plot das concentrações de metano dissolvido no afluyente e no efluyente da Caixa de Dissipação	114
Figura 8.9 - Box-plot das concentrações de metano no gás residual da Caixa de Dissipação.....	114

Figura 8.10 - Box-plot das concentrações de sulfeto dissolvido no afluente e no efluente da Caixa de Dissipação	114
Figura 8.11 - Box-plot das concentrações de sulfeto no gás residual da Caixa de Dissipação.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Valores para as constantes de Henry de CH ₄ e H ₂ S em função da temperatura.....	11
Tabela 3.2 – Valores calculados de supersaturação de metano no efluente de reatores anaeróbio	23
Tabela 4.1 – Principais características dos reatores UASB existentes no CePTS.....	41
Tabela 4.2 – Pontos de amostragem em cada reator UASB e respectivos parâmetros em análise para os objetivos específicos relacionados com as análises	43
Tabela 4.3 – Parâmetros de análise, métodos analíticos, freqüência e tipo de amostragem	44
Tabela 4.4 - Características do esgoto afluente aos reatores experimentais.....	47
Tabela 5.1 - Condições operacionais aplicadas aos reatores UASB	50
Tabela 5.2 - Resultados das análises de metano e sulfeto dissolvidos para ETE escala real.....	55
Tabela 5.3 - Cálculo do grau de saturação de metano dissolvido para os reatores UASB	57
Tabela 5.4 - Cálculo do grau de saturação de sulfeto dissolvido para os reatores UASB	58
Tabela 5.5 - Produção volumétrica de metano no biogás e dissolvido e perdas de metano dissolvido.....	59
Tabela 6.1 - Condições operacionais aplicadas aos reatores UASB	63
Tabela 6.2 – Diâmetros do decantador e separador e correspondentes áreas de superfícies líquidas.....	63
Tabela 6.3 - Razões de desprendimento de CH ₄ e nas superfícies do separador e do decantador dos reatores UASB.....	71
Tabela 6.4 - Razões de desprendimento de H ₂ S nas superfícies do separador e do decantador dos reatores UASB.....	72
Tabela 6.5 – Carga desprendida de H ₂ S e CH ₄ por unidade de área nas superfícies do separador e do decantador dos reatores UASB convencionais	74
Tabela 6.6 - Cargas de DQO e de metano dissolvido e fatores de emissão de metano	76
Tabela 7.1 - Condições operacionais aplicadas aos reatores UASB	81

Tabela 7.2 - Pontos, parâmetros a serem medidos e calculados no balanço de massa de DQO.....	84
Tabela 7.3 - Pontos, parâmetros a serem medidos e calculados no balanço de massa de enxofre.....	86
Tabela 7.4 - Resultados dos balanços de massa de DQO para as condições operacionais.....	93
Tabela 7.5 - Resultados dos balanços de massa de enxofre para as condições operacionais.....	100
Tabela 8.1 - Condições operacionais aplicadas aos reatores UASB	106
Tabela 8.2 - Balanço de massa do metano dissolvido consumido na região de influência da superfície do decantador (RISD).....	111
Tabela 8.3 - Balanço de massa do sulfeto dissolvido consumido na região de influência da superfície do decantador (RISD).....	112
Tabela 8.4 - Balanço de massa do metano dissolvido removido na caixa de dissipação (CD).....	115
Tabela 8.5 - Balanço de massa do sulfeto dissolvido removido na caixa de dissipação (CD).....	115

LISTA DE ABREVIATURAS

- AMBR – Anaerobic Migrating Bed Reator (reator anaeróbio de migração de lodo)
- AVS – Acid volatile sulfide (ácido volátil sulfeto)
- CD – Caixa de Dissipação
- CD – Caixa de dissipação
- CePTS – (Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento) estações de tratamento de esgotos (ETE)
- CLH – Constante da Lei de Henry
- CMC – Concentração Micelar Crítica
- COPASA – Companhia de Saneamento de Minas Gerais
- COT – Carbono orgânico total
- COV – Compostos orgânicos voláteis
- DDT – Dicloro-difenil-tricloroetano
- DMPD – Dimetil-p-fenilenodiamina
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- EHCE – Estrutura hidráulica de condução do efluente
- ETE – Estações de tratamento de esgotos
- FID – Flame Ionization Detector
- FPD – Flame Photometric Detector
- LAS – Alquilbenzeno linear sulfonado
- PCB – Bifenilo policlorado
- ppm – Parte por milhão
- RISD – Região de influência da superfície do decantador
- SAAE - Sistemas Autônomos de Água e Esgoto
- TCB – Triclorobenzeno
- TCD – Thermal Conductivity Detector
- TDH – Tempo de Detenção Hidráulica
- TRS – Tempos de retenção de sólidos
- UASB – Upflow anaerobic sludge blanket (reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)

1 INTRODUÇÃO

A utilização de reatores de manta de lodo para o tratamento de esgoto doméstico é uma realidade cada vez mais próxima e abrangente. Os reatores UASB têm permitido a ampliação do atendimento à população pelo serviço de tratamento de esgoto doméstico, especialmente em países em desenvolvimento e subdesenvolvidos a exemplo de Brasil, Colômbia, Índia, países do oriente Médio e África (CHERNICHARO, 2007).

Pode-se entender que a tendência de utilização dos reatores anaeróbios para tratamento das águas residuárias e, em específico, do esgoto doméstico, têm pertinência relativamente ao conceito de desenvolvimento sustentável. Segundo Lettinga (2005), sistemas de tratamento baseados na rota natural de mineralização, com o tempo, vão se impor como soluções de desenvolvimento sustentável, na medida em que esse conceito aponta no sentido da auto-suficiência e/ou economia de recursos. Portanto, segundo Lettinga (2005), os reatores UASB como principais representantes da tecnologia de tratamento anaeróbio, são a opção mais evidente atualmente para o tratamento principal das águas residuárias. Estes reatores participariam de um sistema de produção de recursos aproveitáveis para a sociedade, na medida em que os reatores anaeróbios removem/mineralizam grande quantidade da matéria orgânica afluyente e geram subprodutos úteis. Além disso, o tratamento do efluente do reator UASB seria complementado com outras unidades/processos, nos quais se completariam a mineralização e produção de outros subprodutos úteis, que o reator anaeróbio, por si só, não consegue processar.

Os reatores UASB congregam duas características fundamentais ao tratamento biológico, quais sejam, elevados tempos de retenção da biomassa e baixos tempos de detenção hidráulica (CHERNICHARO, 2007). Tais propriedades são conseguidas graças ao fluxo hidráulico ascendente e a elementos internos que fazem uma separação eficiente das três fases existentes no interior do reator (sólida, líquida e gasosa). O elemento chave neste processo é o separador trifásico, o qual se localiza na parte mais superior do reator e o divide em duas zonas de separação, uma sólido/líquido (zona de decantação) e outra líquido/gás (interior do separador). O efluente final sai a partir de uma dada altura na zona de decantação e o gás gerado sai através da interface líquida/gasosa no interior do separador.

Portanto, os subprodutos do tratamento de esgotos em reatores UASB são: i) o lodo biológico, contendo agregados de microrganismos, nutrientes e patógenos; ii) a camada de materiais

flutuantes na superfície líquida, denominada espuma; iii) o biogás contendo constituintes como metano, sulfeto de hidrogênio e gás carbônico; iv) o efluente contendo compostos dissolvidos (por exemplo, metano e sulfeto) e particulados.

O presente trabalho, que visa um aprofundamento no entendimento da tecnologia anaeróbia de tratamento de esgoto doméstico por reatores UASB, centra-se, especialmente, em dois destes subprodutos, a saber, biogás e compostos gasosos dissolvidos no efluente. No entanto, há investigações que se relacionam com os outros subprodutos (espuma e lodo) a fim de se buscar esclarecimentos sobre os processos que ocorrem no interior do reator e que dizem respeito a mecanismos de formação, transporte e consumo dos compostos gasosos de interesse (metano e sulfeto de hidrogênio).

De fato, os compostos gasosos metano (CH_4) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) necessitam de investigações, no contexto dos reatores UASB, com vistas a se buscar soluções para persistentes entraves ao mais amplo desenvolvimento da tecnologia. Os entraves atinentes ao metano, sobretudo, se relacionam com a compreensão do verdadeiro potencial combustível que se pode esperar destes reatores e de algumas formas para se maximizar este potencial combustível e minimizar fugas deletérias ao ambiente. Por sua vez, entraves atinentes ao sulfeto de hidrogênio dizem respeito, principalmente, às formas de se minimizar possibilidades de emissões de maus odores.

Assim, este documento se estruturou em oito capítulos, sendo que, após esta introdução, no segundo capítulo são mostrados os objetivos geral e específicos. No terceiro capítulo, é desenvolvida uma revisão bibliográfica que visa dar suporte às posteriores discussões dos resultados. No quarto capítulo, uma descrição geral do material e métodos que serviram de suporte para os objetivos específicos em seguida explorados. Nos capítulos de 5 a 8, cada objetivo específico da pesquisa gerou um capítulo praticamente auto-suficiente, de forma que, posteriormente, ele possa ser publicado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar os processos de formação, movimentação, desprendimento e consumo dos compostos gasosos metano e sulfeto de hidrogênio, resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB.

2.2 Objetivos específicos

1. Quantificar metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente de reatores UASB para diferentes condições operacionais e escalas de reator (piloto e demonstração);
2. Determinar as taxas de desprendimento de gases (metano e sulfeto) nas superfícies líquidas do interior do separador trifásico e do decantador de reatores UASB para diferentes condições operacionais e escalas de reator (piloto e demonstração);
3. Determinar o balanço de massa de DQO e enxofre no compartimento de digestão de reatores UASB, para diferentes condições operacionais e escalas de reator (piloto e demonstração);
4. Avaliar alternativas para minimizar a concentração de metano e sulfeto de hidrogênio no efluente do reator UASB.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Caracterização geral dos gases de interesse

3.1.1 Metano (CH₄)

O metano é um gás incolor, sua molécula é tetraédrica e apolar (CH₄), de pouca solubilidade em água. É o mais simples dos hidrocarbonetos e tem alto valor combustível. É o principal subproduto da decomposição anaeróbia de matéria orgânica. Normalmente apenas reduzidas quantidades são encontradas em esgoto não tratado. Ocasionalmente, porém, como resultado de atividade anaeróbia motivada por sólidos acumulados no fundo das tubulações de esgotos, o metano pode ser produzido (METCALF & EDDY, 2004).

3.1.2 Sulfeto de hidrogênio (H₂S)

Sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, inflamável, com característica de odor de ovo podre. É bem solúvel em água e pode ser preparado pela ação de ácidos minerais em sulfetos metálicos, geralmente ácido clorídrico com sulfeto ferroso. O sulfeto de hidrogênio pode também ser formado na decomposição anaeróbia de compostos orgânicos sulfurosos ou pela redução de sulfitos minerais ou sulfatos, porém não é formado na presença abundante de oxigênio. O enegrecimento do esgoto e do lodo resulta, geralmente, da formação de sulfeto ferroso (FeS) que é a combinação química de sulfeto com o ferro II presente no esgoto ou lodo. Vários outros sulfetos metálicos podem também ser formados (METCALF & EDDY, 2004).

O sulfeto de hidrogênio, em solução aquosa, pode se comportar com propriedades corrosivas e, em misturas gasosas, pode ser tóxico, mesmo em baixas concentrações. Altas concentrações no ar atmosférico podem prejudicar as glândulas olfativas, resultando na perda do cheiro. Esta perda do cheiro pode levar a uma falsa sensação de segurança que é muito perigosa. Pode ser encontrado no gás sintético do carvão, no gás natural e nos tipos de petróleo que contêm enxofre. O nome ácido sulfídrico é dado quando o sulfeto de hidrogênio está dissolvido em água. Embora o sulfeto de hidrogênio possa ser considerado o gás mais importante do ponto de vista de odores, outros compostos voláteis, tais como indol, escatol e mercaptanas, que também podem ser formados durante o processo de decomposição anaeróbia, podem causar odores até mais ofensivos do que o gás sulfídrico (METCALF &

EDDY, 2004).

3.2 Reatores UASB no tratamento de esgoto doméstico

Os reatores UASB são unidades que se prestam fundamentalmente à remoção de matéria orgânica carbonácea (DQO ou DBO, isto é, carboidratos, proteínas, lipídios ou seus metabólitos) em suspensão ou dissolvida nas águas residuárias. Em seu interior, o fluxo hidráulico é ascendente, isto é, a água residuária bruta é lançada na parte de fundo e o efluente tratado tem saída na parte mais superior do reator.

Assim, entre os níveis de entrada e saída de líquido, no perfil do reator, é que se desenrolam todos os processos físicos e bioquímicos, os quais determinam a eficiência de remoção ou tratamento da matéria carbonácea. Esse perfil caracteriza-se por uma distribuição do lodo biológico, o agente do tratamento, variando de muito denso e com partículas de boa sedimentação, próximas ao fundo, até uma distribuição mais dispersa e com partículas leves, próximas ao topo do reator. A região de lodo concentrado, ao fundo, denomina-se leito de lodo e a região de lodo disperso, mais superiormente, denomina-se manta de lodo (CHERNICHARO, 1997). Toda essa região do reator é conhecida como zona de digestão.

A remoção dos sólidos da matéria orgânica, no reator UASB, se dá por sucessivas e encadeadas conversões bioquímicas após a sua dispersão/difusão e ou aderência sobre massa de microrganismos presentes na zona de digestão. Em linhas gerais, a degradação completa da matéria carbonácea decorre da conversão dos sólidos orgânicos mais complexos a um produto sólido (lodo biológico) e a produtos gasosos misturados (biogás), principalmente, metano, gás carbônico e sulfeto de hidrogênio. Os compostos orgânicos complexos são degradados por diferentes grupos de microrganismos através de várias e encadeadas reações bioquímicas (fermentações, oxidações, reduções). Grupos de microrganismos (por exemplo, bactérias) produzem compostos que são utilizados como substrato por outros grupos de microrganismos (como outras bactérias ou arqueias) (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; GERARDI, 2003 e CHERNICHARO, 2007).

Uma vez que nenhum grupo de microrganismos apresenta condições de transformar diretamente matéria orgânica complexa nos produtos finais do processo anaeróbio, o processo só se completa pela atuação de vários grupos de microrganismos, ocorrendo a transformação sequencial do substrato. Inicialmente, o grupo das bactérias hidrolíticas utiliza exoenzimas

para hidrolisar substrato complexo e/ou particulado em substrato mais simples e dissolvido, passível de ser internamente assimilado pelas células. Na seqüência, o grupo das bactérias acidogênicas degrada açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, resultantes da hidrólise da matéria orgânica complexa, a vários compostos mais simples, como os ácidos orgânicos. As bactérias acetogênicas utilizam os compostos orgânicos intermediários (ácidos orgânicos) para produzirem acetato, hidrogênio e gás carbônico. Por sua vez, no último passo no processo, as arqueias metanogênicas produzem metano a partir da fermentação do ácido acético (organismos acetotrófico) e/ou a partir da redução de dióxido de carbono, utilizando o hidrogênio (organismos hidrogenotrófico) (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; GERARDI, 2003 e CHERNICHARO, 2007).

Outro grupo de bactérias anaeróbias que também podem converter ácidos orgânicos e hidrogênio são as bactérias redutoras de sulfato. Este grupo metaboliza diversos compostos orgânicos intermediários, utilizando os derivados de enxofre como aceptores finais de elétrons, tais como: sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados, que são reduzidos a sulfeto. Nesta situação as bactérias sulfatoredutoras competem com as arqueias metanogênicas e acetogênicas pelos substratos em questão. A magnitude desta competição está relacionada a vários aspectos, entre os quais se pode destacar o pH e a relação DQO/SO_4^{-2} no esgoto (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; GERARDI, 2003 e CHERNICHARO, 2007). A Figura 3.1 mostra, de forma simplificada, o complexo metabolismo anaeróbio e os grupos microbianos envolvidos no tratamento anaeróbio de esgoto doméstico.

O elemento diferencial e mais característico do reator UASB e que lhe subdivide em três zonas ou compartimentos é o separador de fases (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). A zona de digestão já foi descrita, as demais são a zona de sedimentação ou decantação e a zona de convergência e desprendimento do biogás. O fluxo ascensional ao atingir o separador trifásico deve ser composto idealmente por uma mistura de efluente líquido tratado, poucas partículas de lodo carregadas e bolhas de biogás geradas. Assim sendo, a razão de ser do dispositivo separador trifásico é o direcionamento independente das bolhas do biogás contidas na massa líquida, de tal forma que o fluxo líquido adentre em uma zona propícia à decantação, criada no extremo superior do reator (CHERNICHARO, 1997).

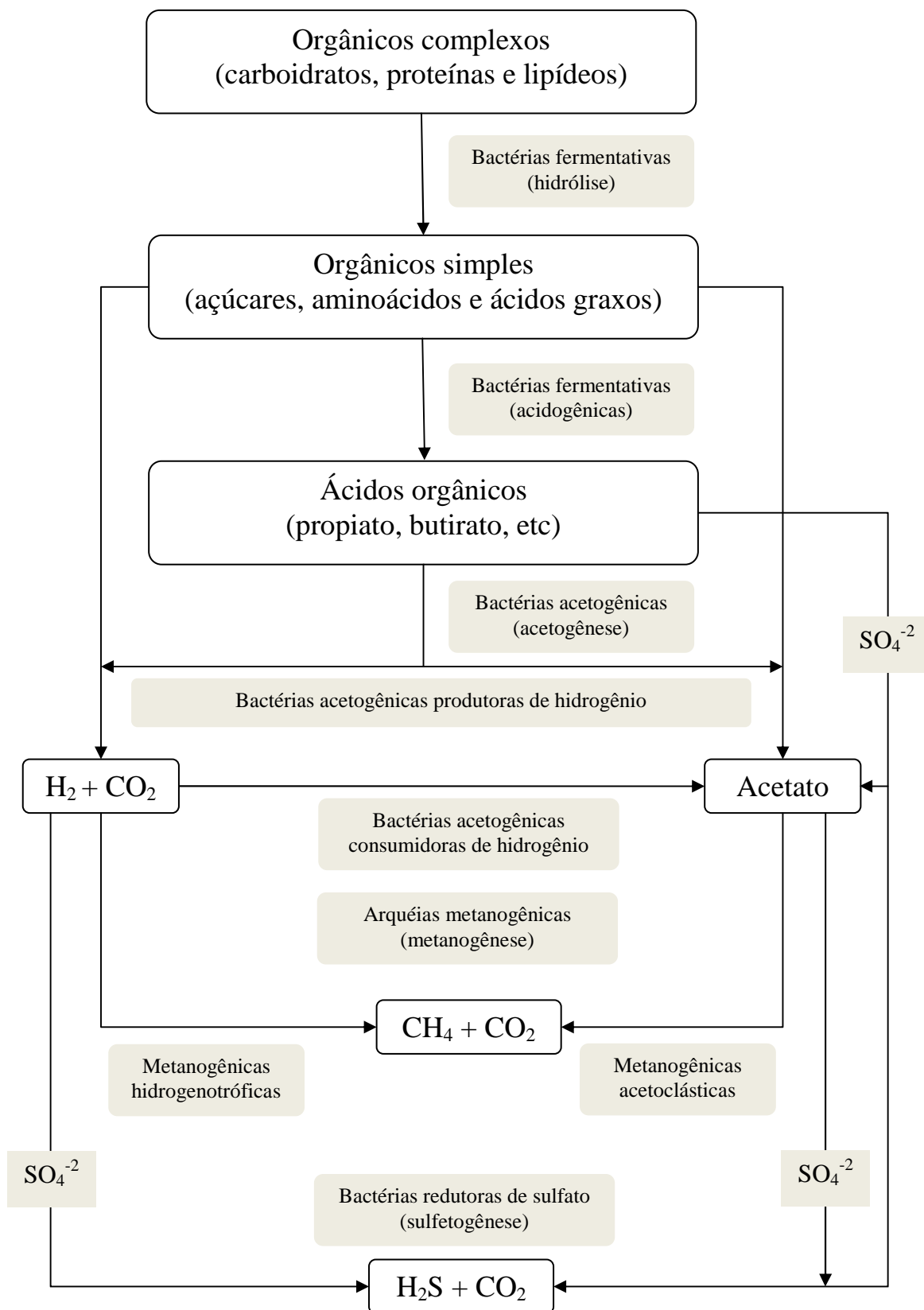


Figura 3.1 – Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia da matéria orgânica (com redução de sulfato)

Fonte: LETTINGA *et al* 1996 *apud* CHERNICHARO, 1997

Na seqüência, o fluxo líquido adentra ao decantador (zona de sedimentação) por aberturas devidamente protegidas com elementos defletores das bolhas de biogás. Nessa zona, uma condição de baixa turbulência deve governar o regime hidráulico para permitir que parte dos sólidos particulados que a atingiram possam sedimentar, se depositar na face externa da parede inclinada do separador e posteriormente retornar à zona de digestão. Como conseqüência de um bom desempenho da sedimentação, o líquido tratado alcança a parte mais superior do reator por onde irá sair clarificado, isto é, com poucas partículas suspensas.

Por sua vez, as bolhas de biogás, direcionadas na altura do início do separador trifásico, adentram em seu interior ascendendo na massa líquida até atingir à superfície de interface líquido/gás, através da qual irá se desprender para a fase gasosa. Tal atmosfera apresenta fluxo de saída por meio de tubulações, as quais devem conduzir o biogás a algum tipo de tratamento e/ou aproveitamento, sobretudo do valor energético do metano. Flocos de lodo, eventualmente aderidos às bolhas, podem subir até a interface, mas, após o desprendimento do gás, tenderão a sedimentar para novamente fazer parte da massa de lodo na zona de digestão (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Por fim, o grande mérito do reator UASB é tratar águas residuárias por via anaeróbia em alta taxa, ou seja, com baixos tempos de detenção hidráulica (TDH), mas com elevados tempos de retenção de sólidos (TRS) e com baixo crescimento celular. Além disso, possibilita a geração do subproduto biogás, devidamente canalizado e com elevado conteúdo de metano. Entretanto, apesar do baixo crescimento celular, periodicamente deve-se remover o lodo biológico em excesso, desidratando-o, por exemplo, em leitos de secagem, e mantendo uma massa biológica mínima para dar continuidade ao tratamento. A Figura 3.2 ilustra as partes físicas componentes do reator UASB.

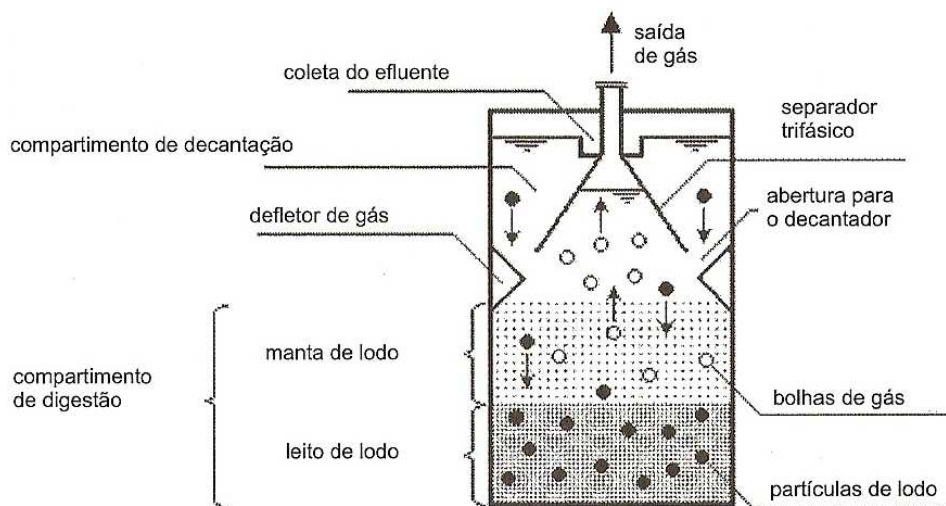


Figura 3.2 – Esquema de reator UASB e partes constituintes

Fonte: CHERNICHARO (2007)

3.3 Transporte de massa entre fases líquida e gasosa

3.3.1 Leis fundamentais dos gases

3.3.1.1 Lei dos gases ideais

A lei dos gases ideais é derivada da lei de Boyle (volume de um gás é inversamente proporcional à pressão para temperatura constante) e lei de Charles (volume de um gás é diretamente proporcional à temperatura para pressão constante), sendo então:

$$P.V = n.R.T \quad \text{(Equação 3-1)}$$

Onde P é a pressão absoluta, V é o volume ocupado pelo gás, n é o número de moles, T é a temperatura em Kelvin ($273,15 + ^\circ\text{C}$) e R é a constante universal da lei de gás. As unidades para os termos dessa lei são dadas pelas unidades da constante, a qual pode variar como:

- 0,082057 atm.L.mol⁻¹ K⁻¹;
- 0,000082057 atm.m³ mol⁻¹ K⁻¹;
- 8.314 Pa.L.mol⁻¹ K⁻¹.

A partir dessa lei se obtém o volume molar em várias temperaturas e pressões e, por decorrência, as densidades dos vários compostos químicos no seu estado gasoso.

3.3.1.2 Lei de Dalton relativa a pressões parciais

A lei de Dalton pode ser estabelecida da seguinte forma: em uma mistura gasosa, a pressão de cada componente é independente da pressão dos demais, a pressão total é igual à soma das

pressões parciais dos componentes.

A Lei de Dalton é uma lei acerca do comportamento dos gases ideais, que defende que se as moléculas de dois gases não se atraem nem se repelem, as colisões de cada um deles não são afetadas pela presença do outro. Por essa razão cada um dos gases exerce mesma pressão na mistura gasosa que exerceria se estivesse sozinho. A isto se chama pressão parcial de um gás. A pressão total exercida sobre as paredes em que a mistura está contida é calculada através da soma das pressões parciais. O conceito básico desta lei, em combinação com a Lei de Henry, auxilia em muitas considerações e cálculos de engenharia (SAWYER *et al.*, 1994).

3.3.1.3 Lei de Henry – lei de solubilidade de gases

A lei de Henry estabelece que “a quantidade de qualquer gás que se dissolve em um dado volume de um líquido, a temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão que o gás exerce acima do líquido”. Em forma matemática tem-se a equação 3-2:

$$C_{\text{equil}} = K_H \cdot P_{\text{gás}} \quad (\text{Equação 3-2})$$

Onde C_{equil} é a concentração do gás dissolvido no líquido em equilíbrio (mg.L^{-1}), $P_{\text{gás}}$ é a pressão parcial do gás acima do líquido (atm), e K_H é a constante da lei de Henry para um gás em uma dada temperatura ($\text{mg.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$).

Em alguns livros, encontra-se a Lei de Henry expressa de acordo com a equação 3-3:

$$p_1 = H_1 \cdot x_1 \quad (\text{Equação 3-3})$$

Onde p_1 é a pressão parcial do gás I na fase gasosa (atm), H_1 é a constante da lei de Henry para I ($\text{atm.fração molar}^{-1}$) e x_1 é a fração molar de I na fase líquida (fração molar^{-1}).

Em verdade, considera-se que a primeira expressão é mais apropriada para algumas análises do presente trabalho, portanto, de posse dos valores de constante de Henry para a equação 3-3, converteu-se as unidades de modo que se pudesse usá-las na equação 3-2. Com isso, montou-se a Tabela 3.1 que mostra os valores da constante da Lei de Henry aplicáveis para as duas equações, nas unidades pertinentes, para os gases metano e sulfeto de hidrogênio, em várias temperaturas. Além disso, calculou-se também a constante de Henry adimensional, na medida em que alguns trabalhos reportam essa constante sob tal formato.

Com isso, pela tabela percebe-se a grande diferença de solubilidade destes compostos, pois o valores da constante são muito maiores para o sulfeto, na unidade $\text{mg.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ (K_H), do que

para metano, o que significa que o metano é bem menos solúvel do que o sulfeto. Por outro lado, quando se analisa a constante de Henry na forma de H ou de H' , a interpretação é inversa, isto é, quanto menor é o valor da constante, maior é a solubilidade retratada.

Tabela 3.1- Valores para as constantes de Henry de CH₄ e H₂S em função da temperatura

T (°C)	CH ₄			H ₂ S		
	H atm.fração molar ⁻¹	K _H mg.L ⁻¹ .atm ⁻¹	H' gás/água (adimensional)	H atm.fração molar ⁻¹	K _H mg.L ⁻¹ .atm ⁻¹	H' gás/água (adimensional)
0	22.400	39,7	17,99	268	7.048	0,22
5	25.900	34,3	20,42	315	5.996	0,25
10	29.700	29,9	23,01	367	5.147	0,28
15	33.700	26,4	25,65	423	4.465	0,32
20	37.600	23,6	28,13	483	3.911	0,36
25	41.300	21,5	30,38	545	3.466	0,40
30	44.900	19,8	32,49	609	3.102	0,44
35	48.600	18,3	34,60	676	2.794	0,48
40	52.000	17,1	36,42	745	2.535	0,52
45	55.100	16,1	37,99	814	2.321	0,56
50	57.700	15,4	39,17	884	2.137	0,60

Fonte: PERRY e CHILTON (1973), tabelas 2-137 e 2-136

A lei de Henry é sem dúvida a mais importante de todas as leis de gases em problemas envolvendo líquidos. Com o conhecimento da lei de Dalton e da Lei de Henry, é possível resolver vários problemas envolvendo transferências de gás para dentro e para fora de líquidos (SAWYER *et al.*, 1994). Contudo a Lei de Henry é uma lei de equilíbrio e não é diretamente concernente acerca da cinética de transferência de gás, mas serve para indicar o quão longe está um sistema líquido-gás do equilíbrio, o qual, a seu turno, é um fator que influencia na taxa de transferência de gás.

3.3.2 Fatores que influenciam na solubilidade de gases em líquidos

Normalmente os valores da *constante da Lei de Henry* (CLH) são válidos para água pura. Assim, quando existem outros constituintes no meio líquido, há uma tendência de haver uma alteração na solubilidade dos constituintes gasosos.

Um trabalho que pode ser considerado relevante fez uma revisão crítica dos valores, métodos e fatores que influenciam a CLH. Trata-se do trabalho desenvolvido por Staudinger e Roberts (1996), os quais verificaram fatores que influenciam na CLH, e conseqüentemente, na solubilidade em meio aquoso. Eles, inicialmente, caracterizaram a CLH, para condições ambientais, como o coeficiente de partição do equilíbrio gás-água para um particular composto químico que esteja presente numa solução aquosa diluída. Além da já conhecida

influência da temperatura e do pH, Staudinger e Roberts (1996) exploraram, por exemplo, a influência de misturas complexas, sólidos suspensos, matéria orgânica dissolvida e surfactantes. A CLH que estes autores escolheram trabalhar foi a H' (adimensional).

Influência da temperatura

A influência da temperatura na solubilidades de gases ficou evidenciada pela Tabela 3.1. Mas a explicação teórica para este efeito, segundo Pöpel (1979) é que quando gases se dissolvem em água, este processo é geralmente acompanhado por liberação de calor. Assim, de acordo com o princípio de Le Chatelier, um aumento na temperatura resulta em um decréscimo na solubilidade.

Influência do pH

Na medida em que apenas as espécies químicas não dissociadas estabelecem trocas entre fase aquosa e gasosa, o pH influencia na solubilidade dos compostos por influenciar em seus equilíbrios entre espécies dissociadas e espécies não dissociadas.

Influência de misturas complexas

A presença de outros compostos químicos orgânicos pode provocar diminuições importantes na CLH medida para um composto particular por causar um aumento na solubilidade do composto. No entanto, a influência será potencialmente importante quando a concentração dos outros compostos se aproximar do limite superior que define solução diluída, isto é, perto de 10.000 mg.L^{-1} (Staudinger e Roberts, 1996).

Influência de sais dissolvidos

Segundo STAUDINGER e ROBERTS (1996), a influência dos sais dissolvidos sobre a CLH é bastante importante no caso de água do mar ou outras águas com salinidade similarmente elevada. Sendo que os efeitos são muito maiores na solubilidade de compostos apolares com elevado peso molecular.

Influência de sólidos em suspensão

Segundo STAUDINGER e ROBERTS (1996), somente a parcela não adsorvida de compostos químicos pode livremente participar das trocas entre as fases aquosa e gasosa. Conseqüentemente, quanto mais sólidos em suspensão houver na fase líquida, maior será a solubilidade, acarretando em uma CLH aparentemente menor.

O grau de adsorção de um composto químico sobre sólidos em suspensão é função do tipo de sólido e do tipo de composto em questão. Normalmente, sólidos orgânicos são mais adsorventes do que os inorgânicos. Com respeito às características do composto, quanto mais hidrofóbico for o composto químico mais suscetível de adsorção ele é. O coeficiente que mede a hidrofobicidade dos compostos é o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). Normalmente se referencia o logaritmo de K_{ow} , e quanto maior for este resultado mais hidrofóbico é o composto. Um composto apresenta elevada hidrofobicidade quando o $\log K_{ow}$ é maior que 3, como os pesticidas (Staudinger e Roberts, 1996).

Influência de matéria orgânica dissolvida

A matéria orgânica dissolvida também pode ser influente sobre a solubilidade, especialmente para compostos facilmente adsorvíveis (elevado $\log K_{ow}$), provocando uma CLH aparentemente menor. Para compostos orgânicos com moderada hidrofobicidade (com $\log K_{ow}$ próximo da faixa de 1 a 3), quantidades elevadas de ácidos úmicos (da ordem de 1.000 mg.L^{-1}) possivelmente devem provocar aumentos importantes na solubilidade (Staudinger e Roberts, 1996).

Influência de surfactantes

Em geral, os surfactantes convencionais têm habilidade de aumentar a solubilidade em água de solutos hidrofóbicos, isto é, solutos relativamente pouco solúveis (Chiou *et al.*, 1991; Staudinger e Roberts, 1996). Este fato normalmente é reportado para concentrações acima da Concentração Micelar Crítica (CMC), geralmente concentrações na faixa de 10 a 1000 mg.L^{-1} . Uma das características comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados micelas. A concentração onde se inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de concentração micelar crítica, CMC, que é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante (MINATTI, 2010).

Experimentos conduzidos por Chiou *et al.* (1991) demonstraram que para o alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) comercial, talvez o tipo mais importante de surfactante atualmente, o CMC nominal medido foi próximo de 500 mg.L^{-1} . Além disso, seus resultados permitiram a constatação de que a solubilidade foi bastante alterada, mesmo em concentrações abaixo desse limite de CMC, para compostos muito insolúveis como o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) e bifenil policlorado (PCB). Entretanto, para o triclorobenzeno (TCB) apenas em

concentrações bem superiores ao CMC foi que a solubilidade se mostrou expressivamente aumentada. Com a justificativa de que a solubilidade para o TCB é normalmente elevada comparativamente, isto é, próxima de 18 mg.L^{-1} , contra cerca de $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ para os outros dois compostos.

Influência de águas naturais e residuárias

A solubilidade demonstrada em águas naturais e residuárias, devido a complexidade de fatores influenciadores sobre suas características, é mais do que uma simples soma de efeitos como pH, sólidos suspensos e dissolvidos, surfactantes, em função do potencial efeito de interações sinérgicas entre os elementos dessa matriz de fatores (CHIOU *et al.*, 1991; STAUDINGER e ROBERTS, 1996).

Vários trabalhos revisados por Staudinger e Roberts (1996) demonstraram um efeito insignificante sobre a CLH aparente como função das características de águas naturais, tais como concentração de sais, sólidos suspensos e matéria orgânica. No entanto, o estudo desenvolvido por Yurteri *et al.* (1987), o qual Staudinger e Roberts (1996) também revisaram, encontrou uma influência realmente importante na solubilidade de tolueno em sobrenadante filtrado de digestor. Essa água residuária apresentou concentrações de alcalinidade de 1500 mg.L^{-1} e matéria orgânica avaliada em 200 mg.L^{-1} de COT. A redução da CLH, mensurada em cerca de 20%, foi atribuída à elevada concentração de COT, que poderia provocar significativa adsorção do tolueno sobre a matéria orgânica presente, resultando, portanto, em incremento da solubilidade (STAUDINGER e ROBERTS, 1996).

3.3.3 Princípios da transferência de massa

3.3.3.1 Preliminares

Difusão é o processo pelo qual moléculas, íons ou outras pequenas partículas, espontaneamente, misturam-se, movendo-se de regiões relativamente muito concentradas para regiões pouco concentradas. A difusão é causada pelo movimento molecular aleatório que conduz a uma mistura completa de determinado composto químico em um fluido, podendo ser um processo lento. Em gases, a difusão desenvolve-se em ritmo de cerca de 10 centímetros em um minuto, em líquidos, a taxa é cerca de $0,05 \text{ cm.min}^{-1}$, em sólidos, essa taxa pode ser apenas cerca de $0,00001 \text{ cm.min}^{-1}$ (CUSSLER, 1997). Ainda segundo Cussler (1997), essas baixas taxas de difusão são responsáveis pela sua importância. Em muitos

processos, a difusão ocorre em seqüência com outros fenômenos, e, em sendo o passo mais lento da seqüência, provoca limitações sobre a taxa global do processo.

Em meios gasosos e aquosos, as taxas dos fenômenos de difusão, muitas vezes, podem ser aceleradas pela agitação. Essa aceleração da mistura não é devida à difusão somente, mas a combinação de difusão e agitação. A difusão depende de movimentos aleatórios moleculares que ocorrem sobre pequenas distâncias moleculares. A agitação não é um processo molecular, mas um processo que move porções macroscópicas do líquido a distâncias muito maiores. Após este movimento macroscópico, a difusão mistura porções adjacentes do fluido. Em casos como na dispersão de poluentes, a agitação da água ou do vento produz efeitos qualitativamente semelhantes à difusão; estes efeitos são chamados de dispersão. Contudo, os processos de difusão e dispersão são descritos com modelos semelhantes (CUSSLER, 1997).

A difusão pode ser analisada de duas formas. Primeiramente, pode ser descrita com a Lei de Fick, tendo como principal parâmetro o coeficiente de difusão. Neste caso uma descrição mais fundamental e científica é buscada. Por outro lado, quando se pretende uma solução mais simplificada, sobretudo em problemas de engenharia, se utiliza de modelo com os parâmetros “coeficientes de transferência de massa”.

3.3.3.2 Lei de Fick

Em situações nas quais existem gradientes de concentração de uma substância, se produz um fluxo de partículas que tende a homogeneizar a dissolução e uniformizar a concentração. O fluxo homogeneizador é uma consequência estatística do movimento aleatório das partículas.

Para a difusão unidimensional, por meio de uma área A, o fluxo como consequência da difusão das moléculas é definido como mostrado na equação 3-4 (CUSSLER, 1997).

$$J_1 = - A \cdot D \cdot \delta c_1 / \delta z \quad \text{(Equação 3-4)}$$

Na qual: A é a área através da qual a difusão ocorre (m²); D é o coeficiente de difusão molecular dependente da natureza da substância e do meio (m².s⁻¹); z é a distância (m); $\delta c / \delta z$ é o gradiente de concentração (g.m⁻³.m⁻¹).

Importa destacar que somente o gradiente de concentração determina a taxa de difusão por unidade de área. O sinal negativo refere-se ao fato de que a direção de difusão é oposta ao gradiente de concentração positivo (PÖPEL, 1979).

Alguns valores para o coeficiente (D) de difusão de gases em água, para 20°C, segundo Pöpel (1979) são, em ordem crescente: $1,41 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para H_2S ; $1,50 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para CH_4 ; $1,64 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para N_2 ; $1,68 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para CO_2 ; $1,80 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para O_2 .

3.3.3.3 Coeficientes de transferência de massa

A definição de transferência de massa é baseada em argumentos empíricos, à semelhança dos usados no desenvolvimento da Lei de Fick. Se o interesse é a transferência de massa a partir de alguma interface dentro de uma solução bem misturada, é esperado que a quantidade de massa transferida seja proporcional à diferença de concentração e à área interfacial. A constante de proporcionalidade é sumarizada por k, denominado coeficiente de transferência de massa de acordo com a equação 3-5 (CUSSLER, 1997).

$$N_1 = k \cdot A \cdot (c_{1i} - c_1) \quad (\text{Equação 3-5})$$

Onde N_1 é o fluxo na interface ($\text{moles}_1 \cdot \text{s}^{-1}$), o qual inclui difusão e convecção; k é o coeficiente de transferência de massa ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); A é a área de interface (m^2); c_{1i} e c_1 são concentrações na interface e na massa da solução, respectivamente, ($\text{moles}_1 \cdot \text{m}^{-3}$).

3.3.3.4 Transferência de massa através de interfaces entre fases

O problema de transferência de um composto gasoso de uma fase líquida para outra fase gasosa pode ser descrito através dos coeficientes de transferência de massa. Contudo, nestes casos a transferência de massa ocorre através de uma interface que separa uma fase aquosa bem misturada para uma fase gasosa também bem mistura, ou vice versa (CUSSLER, 1997). Muitos são os trabalhos experimentais que exploram a dita “teoria dos dois filmes” (HUDSON e AYOKO, 2008a; HVITVED-JACOBSEN, 2002; PAKER *et al.*, 2008). Apesar da existência das várias teorias de transferência de massa em interfaces gás-líquido, a teoria dos dois filmes é a que fornece uma compreensão do fenômeno fundamental. De forma que proporciona o desenvolvimento de expressões empíricas simples para usos na prática (HVITVED-JACOBSEN, 2002).

3.3.3.5 Teoria dos dois filmes

Quando um soluto gasoso difunde a partir de uma fase aquosa para uma fase gasosa, ou vice-versa, como há mudanças nas concentrações do soluto nas duas fases, o fluxo de soluto deve depender dos coeficientes de transferência de massa nas duas fases (CUSSLER, 1997).

A Figura 3.3 ilustra que os gradientes de concentração em ambas fases existem e que a resistência total para a transferência de massa é a soma da resistência em cada fase. Assim, o deslocamento do composto volátil “A” entre água-gás vai continuar enquanto houver gradiente nos dois filmes. Assim, espera-se que a resistência ao transporte de massa resida principalmente nas finas camadas de água e gás da interface, isto é, nos dois filmes onde os gradientes são indicados. Portanto, quando a situação se encontrar em equilíbrio a configuração tende a se comportar como mostrado na Figura 3.4.

A resistência na interface propriamente dita é assumida desprezível, pois, teoricamente, condições de equilíbrio existem na interface.

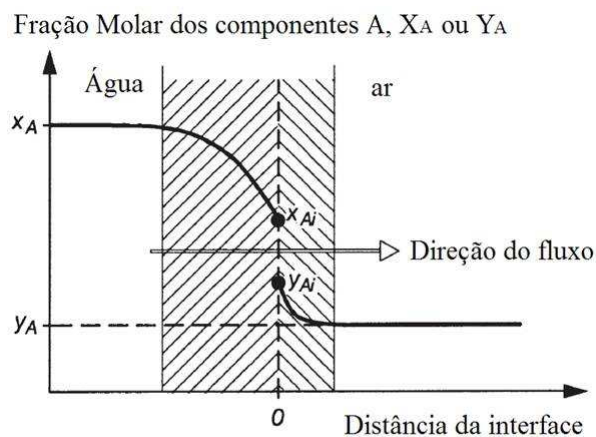


Figura 3.3 – Gradiente de concentração em ambas as fases

Fonte: HVITVED-JACOBSEN (2002)

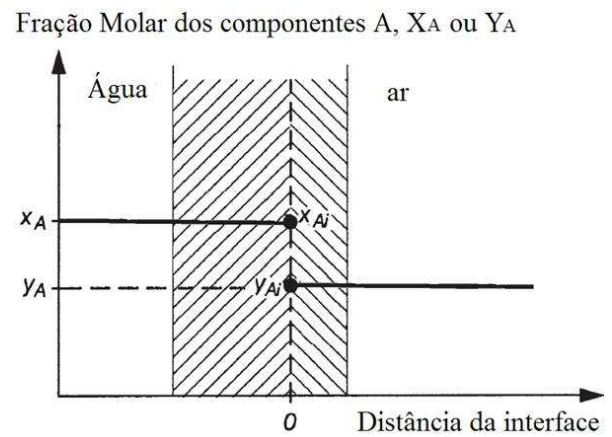


Figura 3.4 – Situação de equilíbrio

Fonte: HVITVED-JACOBSEN (2002)

De acordo com a teoria dos dois filmes, é apropriado considerar o transporte entre fase aquosa e fase gasosa em duas etapas: da massa líquida para a interface e da interface para o gás, ou vice-versa. A força motriz (*driving force*) para a transferência de massa por unidade de área superficial é determinada pela diferença entre a fração molar atual, x_1 e y_1 , e o correspondente valor de equilíbrio, assumido na interface, x_{1i} e y_{1i} . Como mostrado nas equações 3-6 e 3-7.

$$J_1 = k_{L1} \cdot (x_1 - x_{1i}) \quad \text{(Equação 3-6)}$$

$$J_1 = k_{G1} \cdot (y_{1i} - y_1) \quad \text{(Equação 3-7)}$$

Nas quais: J_1 é taxa de fluxo do componente I ($\text{moles}_1 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); k_{L1} é o coeficiente de transferência de massa de I na fase líquida ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); k_{G1} é o coeficiente de transferência de massa de I na fase gasosa ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); x_1 é a concentração molar de I na fase líquida ($\text{moles}_1 \cdot \text{m}^{-3}$); y_1 é a concentração molar de I na fase gasosa ($\text{moles}_1 \cdot \text{m}^{-3}$).

Para se saber qual das equações (3-6 ou 3-7) será mais relevante, isso depende de qual parte dos limites tem maior resistência ao transporte de massa. Por exemplo, se a maior resistência existe no filme de água, então; $k_{L1} < k_{G1}$, assim a equação 3-7 é a descrição relevante da taxa de fluxo.

A partir de um sistema constituído pelas equações 3-7 e 3-8 e a equação da Lei de Henry, obtêm-se as equações 3-8 e 3-9, as quais merecem uma interpretação cuidadosa, sobretudo como função da influência de CLH sobre a resistência global de transferência de massa.

$$1/K_{L1} = [1/k_{L1}] + [P/(H_1 \cdot k_{G1})] \quad (\text{Equação 3-8})$$

$$1/K_{G1} = [1/k_{G1}] + [H_1/(P \cdot k_{L1})] \quad (\text{Equação 3-9})$$

Nas quais: K_{L1} é coeficiente global de transferência de massa associado à fase líquida ($m.s^{-1}$); P é a pressão total exercida na fase gasosa (atm); K_{G1} é coeficiente global de transferência de massa associado à fase gasosa ($m.s^{-1}$).

A equação 3-8, por exemplo, expressa que a resistência total à transferência de massa através dos limites água-gás é igual à soma das resistências para o filme líquido e o filme gasoso. A importância da magnitude da constante de Henry é evidente. Para elevados valores de CLH (tanto na unidade atm.fração molar⁻¹ quanto na forma adimensional), traduzindo baixa solubilidade, a exemplo para o O₂ e CH₄, a resistência principalmente existe no filme de água e a turbulência no líquido aumenta o processo de transferência do composto da fase líquida para a fase gasosa (CUSSLER, 1997).

A importância da turbulência na fase líquida é reduzida para componentes gasosos com um CLH relativamente baixa, enquanto turbulências na fase gasosa melhorarão a taxa de liberação. Baseados nos valores de CLH, Liss e Seater (1974) apud Hvitved-Jacobsen (2002), classificaram qual tipo de resistência de transferência de massa prepondera:

- Fluxo através do filme líquido controla a transferência de massa se $H > 250$ atm.fração molar⁻¹;
- A resistência em ambos os filmes pode ter importância se H situa-se entre 1 e 250 atm.fração molar⁻¹;
- Fluxo através do filme gasoso controla a transferência de massa se $H < 1$ atm.fração molar⁻¹;

Consideração similar foi sistematizada no trabalho de Hudson e Ayoko (2008a) que, explorando a CLH em seu formato adimensional, definiram como valor crítico para a CLH 0,001, de forma que valores significativamente abaixo deste apresentam controle da transferência de massa determinado pela fase gasosa. Por outro lado, para valores significativamente acima, o controle é pela fase líquida.

Portanto, de fato, o metano e o sulfeto de hidrogênio, em função de suas constantes da Lei de Henry, se situam em um grupo de compostos em que o fluxo de massa entre fases é controlado pela resistência no filme líquido. Dessa forma, o principal mecanismo a influenciar o desprendimento desses dois gases é a agitação/turbulência na fase líquida. A Figura 3.5 mostra, esquematicamente, a situação de controle do fluxo pela resistência no filme líquido (composto A) e controle do fluxo pela resistência no filme gasoso (composto B).

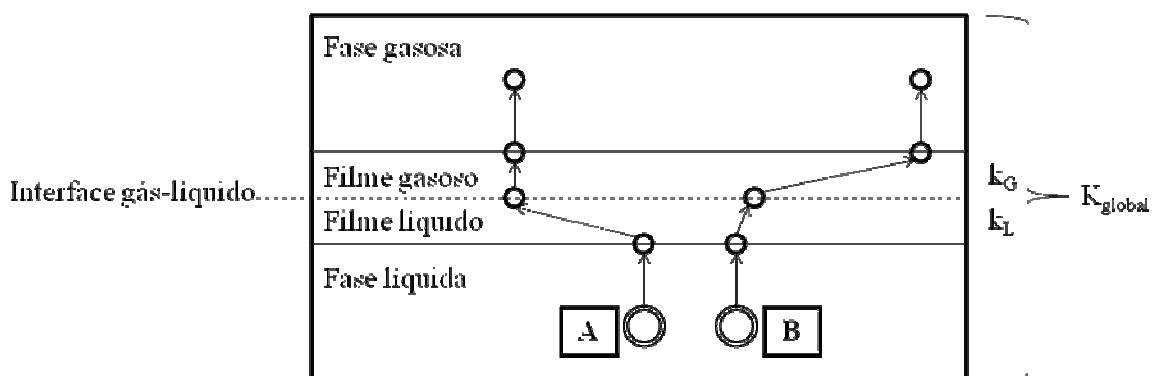


Figura 3.5 – Esquema demonstrativo do controle de transferência de massa determinado pelo filme líquido, composto A, e controle determinado pelo filme gasoso, composto B

Fonte: PAKER *et al.* (2008)

3.3.4 Operações e processos de transferências de gases entre fases

A remoção física de gases do meio líquido, tais como dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, uma variedade de compostos orgânicos voláteis e, até mesmo, o metano, é também comumente acompanhada de alguma aeração, isto é, contato livre ou forçado com o ar atmosférico. Os princípios gerais envolvidos são os mesmos que nas transferências de gases para dentro do meio líquido, como no caso do processo de aeração (SAWYER *et al.*, 1994).

Volatilização em unidades com superfície quiescente

A volatilização ocorre quando moléculas de substâncias dissolvidas escapam para a fase gasosa. A força motriz para estes processos em líquidos não turbulentos é a difusão molecular

(SILVA *et al.*, 2007). Superfícies quiescentes são caracterizadas pelo baixo grau de agitação observado na interface gás-líquido, sendo comumente encontradas em processos de tratamento de esgotos (e.g., tanques de sedimentação, lagoas de estabilização). As emissões de contaminantes em unidades com superfícies quiescentes podem ser influenciadas pela velocidade do vento que afeta os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa através da geração, eventual, de turbulências, formação de ondas e correntes de arraste (SANTOS *et al.*, 2009).

Volatilização em vertedores e estruturas de queda d'água (dissipação)

Emissões em vertedores e estruturas de queda d'água são difíceis de modelar devido ao número de mecanismos de transferência de massa que ocorrem. Cinco formas de transferência de massa podem ocorrer entre as fases líquida e gasosa: (1) transferência do (ou para o) filme de esgoto em queda, (2) gotículas que se desintegram do jato de esgoto, (3) através de respingos e gotículas aspergidas geradas pelo impacto do filme com a superfície líquida, (4) através da superfície líquida altamente agitada, (5) transferência das (ou para as) bolhas de ar que resultam da entrada do jato no seio da massa líquida (SÁ *et al.*, 2005).

Remoção através de bolhas de gás em sistemas aerados (stripping)

Em processos com aeração, as bolhas formadas pela injeção de ar na massa líquida impregnam-se do constituinte gasoso de interesse, remetendo-o à atmosfera (confinada ou não) ao alcançarem a superfície do líquido. Alguns modelos consideram que as bolhas de ar atingem a interface ar-líquido completamente saturadas do composto, enquanto que outros modelos admitem saturação parcial (SANTOS *et al.*, 2009).

3.4 Aspectos dos constituintes gasosos em reatores anaeróbios

3.4.1 Preliminares

Em se considerando as rotas normais da digestão anaeróbia da matéria orgânica, essencialmente se têm como produtos finais gasosos metano e dióxido de carbono. Em função da maior ou menor existência de compostos sulfatados na água residuária a tratar, se efetivará uma rota alternativa de utilização da matéria orgânica que é a redução de sulfato (sulfetogênese), na qual o sulfato é o aceptor final de elétrons da reação bioquímica. Assim sendo, ter-se-á mais ou menos sulfeto de hidrogênio, que é o produto final dessa reação, juntamente com dióxido de carbono.

O biogás de reatores UASB é geralmente constituído por metano em alto teor (70 a 80 %) e em menor concentração por gás carbônico devido à grande solubilidade deste composto gasoso no líquido (VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994). Segundo Noyola *et al.* (2006), o biogás de reatores que tratam esgotos domésticos apresenta uma composição de metano (70 a 80%), nitrogênio (10 a 25%) e dióxido de carbono (5 a 10%), sendo que o nitrogênio ocorre em função do stripping pelo biogás do nitrogênio dissolvido que adentra o reator com o esgoto bruto. Agrawal *et al.* (1997) reportam concentrações de H₂S no biogás de reatores UASB entre 0,11 e 0,39%.

Todos estes constituintes gasosos, em maior ou menor grau, se solubilizam no líquido, o que dificulta, portanto, a sua captura normal e condução para destino adequado. A este respeito van Haandel e Lettinga (1994) e Noyola *et al.* (2006) comentam que parcela significativa dos gases gerados no processo de tratamento tende a permanecer dissolvida no líquido e, assim, sair com o efluente tratado ou encontrar outra rota de desprendimento.

De fato, o biogás é produzido em um digestor anaeróbio quando as concentrações dos constituintes na fase líquida excedem as concentrações de saturação (VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994). A lei de Henry permite que se calcule, para uma dada pressão parcial de um componente na fase gasosa, a sua concentração de saturação na fase líquida. No entanto, segundo Pauss *et al.* (1990), nos processos anaeróbios, nos quais muitos diferentes gases (metano, nitrogênio, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono) são produzidos e/ou consumidos, o problema de transferência de líquido-gás é pobremente documentado. Os mesmos autores complementam afirmando que nestes processos biológicos com formação de gases, a transferência de massa líquido-gás é crucial.

3.4.2 Previsão da produção de metano e sulfeto em reatores anaeróbios

A estimativa da produção de metano pode ser feita a partir da massa de DQO degradada, de acordo com a equação 3-10:



A partir da Equação 3-10 observa-se que um mol de metano requer dois moles de oxigênio para sua completa oxidação a dióxido de carbono e água, ou seja, cada 16 gramas de CH₄ produzido e retirado da fase líquida correspondem à remoção de 64 gramas de DQO do

despejo. Naturalmente que, o metano que permanece dissolvido do efluente do reator poderia ainda representar DQO convertida, mas não removida na condição gasosa. Todavia, a grande volatilidade do metano faz com que ele tenda a não ser lido no teste de DQO, seja em função de volatilização no procedimento de coleta (pontual ou composta) ou mesmo quando da consecução das análises, como reportado por Hartley e Lant (2006) e Paus *et al.* (1990).

Para uma mesma quantidade de material orgânico presente no esgoto, a redução de sulfatos diminui a quantidade de metano produzido. A redução de 1,5g de SO_4^{2-} é equivalente a utilização de 1,0g de DQO, o que significa uma menor disponibilidade para conversão em CH_4 . A estimativa da DQO utilizada para redução do sulfato presente no esgoto pode ser dada pela equação 3-11:



Verifica-se que 1 mol de S^{2-} requer dois moles de oxigênio para sua oxidação a um mol de sulfato. Portanto, cada 96 g de SO_4^{2-} presente no esgoto pode consumir 64 g de oxigênio ou DQO (relação 1,5 SO_4^{2-} : 1,0 DQO). Por sua vez, como o sulfeto de hidrogênio é mais solúvel do que o metano, sua remoção efetiva do sistema pode não se dar tão facilmente. Contudo, em situações em que a coleta das amostras líquidas não é feita de forma pontual e considerando que a análise de DQO também pode não ser feita em curto tempo após a coleta, grande parte do sulfeto pode escapar da amostra e não estar inclusa no teste de DQO. Neste aspecto, Guisasola *et al.* (2008) reportam que em vários testes que desenvolveram, as amostras coletadas foram preservadas em geladeira por 24 e 3 horas, o que resultou que do sulfeto total original da amostra, apenas 5 e 40%, respectivamente, permaneciam em solução depois destes tempos. Além disso, Aquino *et al.* (2006) reportam que o sulfeto contido na amostra, poderia também escapar de ser lido como DQO no momento da feitura da análise, em função das condições de meio ácido, motivadora do desprendimento do H_2S .

3.4.3 Equilíbrio entre fases para o metano

Teoricamente, o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa para o metano produzido, em reatores anaeróbios, seria um equilíbrio simples, isto porque o metano é um gás que não se dissocia em meio aquoso, diferentemente do dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e da amônia. Por outro lado, enquanto para o dióxido de carbono verificou-se que o mesmo tende a

estar em um quase equilíbrio sob condições normais de operação de reator anaeróbios, poucos dados têm sido reportado sobre a transferência gasosa do metano (PAUSS *et al.*, 1990).

Segundo Pauss *et al.* (1990) gases altamente solúveis, tais como CO₂, H₂S, NH₃, são mais prováveis de estarem no equilíbrio até mesmo para baixos valores de coeficiente de transferência de massa, enquanto gases fracamente solúveis como O₂, N₂, H₂ e CH₄ são previstos de estarem longe do equilíbrio. Em reatores anaeróbios, tal condição seria provocada por baixos valores de coeficientes de transferência de massa possivelmente ocasionados por níveis de mistura deficientes.

No trabalho desenvolvido por Hartley e Lant (2006), fez-se uma avaliação da condição de saturação de metano no efluente de reatores anaeróbios, a partir de simplificações assumidas nos cálculos. Com isso, chegou-se a valores realmente preocupantes e até certo ponto, alarmantes. A Tabela 3.2 mostra tais valores calculados que atingiram, até mesmo, quase 7 vezes a saturação dada pela Lei de Henry. Todavia, mesmo que as simplificações nos cálculos tenham provocado superestimação no grau de saturação de metano dissolvido, fica patente a importância deste tema e a falta de informação acerca do equilíbrio líquido-gás de metano em sistemas anaeróbios.

Tabela 3.2 – Valores calculados de supersaturação de metano no efluente de reatores anaeróbio

Referências	CH ₄ saturação (mg.L ⁻¹) (a)	CH ₄ dissolvido calculado (mg.L ⁻¹) (b)	Grau de saturação (b/a)	% perda de CH ₄ dissolvido (b/ CH ₄ gerado)
Noyola <i>et al.</i> (1988)	17,2	64,5	3,8	85
Noyola <i>et al.</i> (1988)	13,3	57,5	4,3	81
Singh <i>et al.</i> (1996)	13,9	95,3	6,9	85
Nicholas e Harris (1997)	23,0	53,0	2,3	38
Lettinga <i>et al.</i> (1983)	17,9	43,5	2,4	45
Lettinga <i>et al.</i> (1983)	20,3	50,5	2,5	72
Barbosa e Sant'Anna (1989)	17,3	86,5	5,0	79
Kobayashi <i>et al.</i> (1983)	14,0	26,6	1,9	82

Fonte: HARTLEY E LANT (2006)

3.4.4 Equilíbrio entre fases para o sulfeto de hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio é um composto, como alguns outros, que tem a particularidade de se dissociar em meio aquoso. A Equação 3-12 mostra as possíveis reações pelas quais passa o sulfeto de hidrogênio a partir da fase gasosa.



A dissociação das espécies está relacionada à temperatura e ao pH do meio, conforme diagrama de distribuição ilustrado na Figura 3.6, desenvolvido para a temperatura de 25°. A partir da análise do diagrama, depreende-se:

- A forma não dissociada (H_2S) é o principal componente dissolvido, para valores de pH inferiores a 7;
- A forma dissociada (HS^-) predomina para valores de pH entre 7 e 12;
- A concentração de sulfeto livre (S^{2-}) é desprezível, na faixa de pH associada ao tratamento de esgotos;
- Para pH próximo a 7 existe aproximadamente 50% de H_2S e 50% de HS^- .

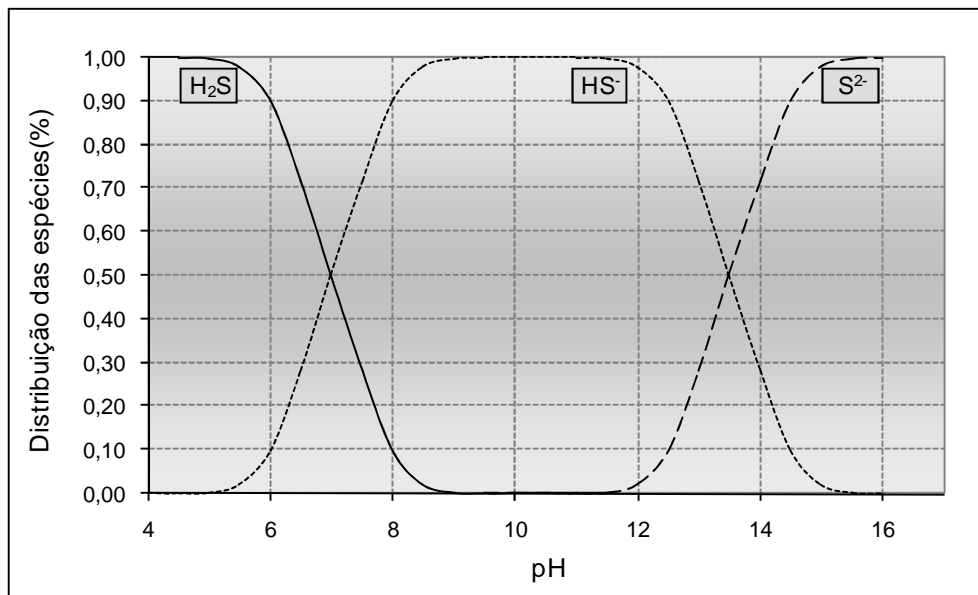


Figura 3.6 - Distribuição percentual das espécies de sulfeto em meio aquoso, em função do pH, para a temperatura de 25°

Fonte: CHERNICHARO (2007)

A liberação para a atmosfera é fortemente dependente do pH porque somente a forma molecular e não a forma dissociada, pode ser emitida. Por isso, quando se aplica a Lei de Henry, somente a forma molecular, H_2S , deve ser levada em consideração (HVITVED-JACOBSEN, 2002).

A equação 3-13 determina a razão entre as concentrações de HS^- e H_2S em função do pH.

$$\text{pH} = \text{pK}_{s1} + \log \left(\frac{C_{\text{HS}^-}}{C_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}} \right) \quad (\text{Equação 3-13})$$

Na qual, pK_{s1} é 7,0 para 25°C.

As curvas na Figura 3.7 são a combinação resultantes da Lei de Henry e da equação de dissociação dependente do pH. Por exemplo, para um pH próximo a 7 e uma temperatura de 15°C, a relação entre a pressão parcial de H_2S na fase gasosa, em ppm, e a concentração na fase líquida de sulfeto total dissolvido (H_2S e HS^-), em $g.m^{-3}$, seria próxima de 100. Assim, para uma concentração de sulfeto total dissolvido de $10 g.m^{-3}$, a concentração esperada na fase gasosa seria de 1000 ppm. Contudo, essas curvas descrevem condições de equilíbrio, por isso, elas são essencialmente para avaliação de potencial de risco para problemas de desprendimentos de gás sulfídrico. Turbulências no esgoto, causadas por quedas e o grau de ventilação da atmosfera são importantes para estabelecer as condições de equilíbrio mostradas na Figura 3.7.

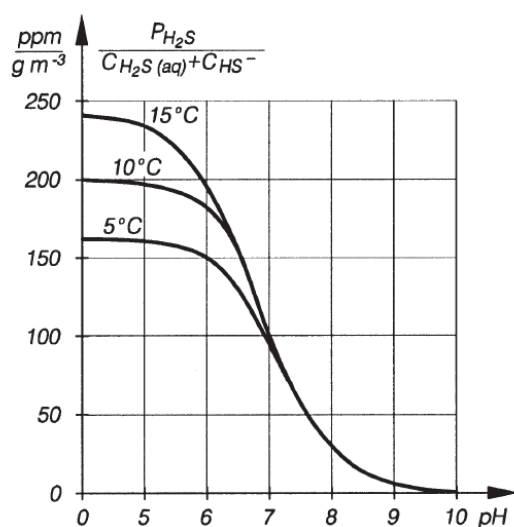


Figura 3.7 – Combinação Lei de Henry e da equação de dissociação dependente do pH

Fonte: HVITVED-JACOBSEN (2002)

A emissão de sulfetos e de outros gases mal odorantes a partir da superfície de reatores depende da taxa de geração, da turbulência e das taxas de ventilação dessa superfície (WEF, 1995). Segundo Silva *et al.* (2007), a liberação de sulfeto de hidrogênio e de outros compostos para a atmosfera, a partir de um líquido, depende basicamente de cinco fatores: i) da concentração deste composto no líquido; ii) da área superficial do líquido exposta à atmosfera; iii) do grau de turbulência do fluxo líquido; iv) do pH; e v) da temperatura.

A partir dessas duas referências anteriormente citadas, percebe-se que o sulfeto de hidrogênio, e outros compostos odorantes, serão desprendidos para fase gasosa a depender da sua maior ou menor geração (concentração na fase líquida), seja nas tubulações que transportam o

esgoto até a ETE, seja no reator anaeróbio que irá remover a grande parcela da carga orgânica afluyente. Além disso, fatores como pH e temperatura do líquido, mas sobretudo fatores físicos determinarão o grau de transferência desses gases para uma fase gasosa confinada e naturalmente daí para a atmosfera.

Em tubulações de sistemas de esgotamento sanitário tem-se percebido que as concentrações de sulfeto na atmosfera das canalizações são menores do que aquelas de equilíbrio dadas pela Lei de Henry (MATOS e AIRES, 1995; YONGSIRI *et al.*, 2003). Os motivos apontados para tal fenômeno seriam relacionados com a ineficiência de ventilação na fase gasosa, a baixa turbulência da fase líquida e uma possível rápida oxidação do sulfeto de hidrogênio nas paredes das tubulações. Inclusive, é informado que a porcentagens de atendimento à concentração de equilíbrio na fase gasosa seriam apenas de 2 a 20%, nestas condições (MATOS e AIRES, 1995). Portanto, poder-se-ia supor que esta ocorrência eventualmente se daria também em reatores UASB ou em estruturas externas ao mesmo, de forma que haveria ainda possibilidade de aumentar a concentração de sulfeto na fase gasosa e diminuir, conseqüentemente, a concentração da fase líquida.

Segundo Pauss *et al.* (1990), para reatores anaeróbios em estado estacionário com nenhuma limitação de transferência de massa, a concentração de determinado gás dissolvido se aproximaria muito do valor de equilíbrio. Neste caso, a constante de transferência de massa se aproximaria do infinito, o que significa que a limitação da transferência do gás entre fases seria determinada somente pelo processo de produção. Aparentemente, esse poderia ser o caso do sulfeto de hidrogênio em reatores anaeróbios.

3.5 Remoção de gases dissolvidos em efluentes de reatores anaeróbios

3.5.1 Remoção de metano do efluente

Lettinga (2005) refere-se ao tratamento de esgotos domésticos em reatores UASB, bem projetados e bem operados, como tendo entre várias características positivas a de proporcionar uma recuperação da maior parte do biogás produzido. E o mesmo autor complementa, informando que essa boa capacidade ainda pode ser melhorada com a recuperação do metano dissolvido no efluente. No entanto, o autor não descreve as possíveis formas de se fazer isso. Talvez porque ainda se fazem necessários mais estudos nesse sentido.

Nesse sentido, como indicações de possíveis formas de se remover o metano do efluente do reator têm-se as seguintes referências:

- Greenfield e Batstone (2004) indicam que o metano, por ter elevada difusão, pode ser submetido, relativamente facilmente, a um *stripping* em uma câmara específica após o reator anaeróbio;
- Keller e Hartley (2003) propõem como medidas fáceis para capturar o metano no efluente e gerar energia a partir dessa captura, *stripping* com ar e uso do *off-gas* na incineração do metano.

Contudo, Cakir e Stenstrom (2005) criticam a proposição de Keller e Hartley (2003), pois afirmam que ainda não se pode claramente entender que esta opção seria economicamente viável para todos os processos anaeróbios. Em seu trabalho, Cakir e Stenstrom (2005) concluem que uma possível alternativa para remover o metano no efluente de reatores anaeróbios seria uma etapa de pós-tratamento aeróbio que poderia oxidar biologicamente o metano. No entanto, se poderia especular sobre possibilidades de volatilização do metano, nessas unidades, antes que a oxidação propriamente dita se processe.

Por fim, o trabalho de Hartley e Lant (2006) parece ser o único que, de fato, avaliou uma alternativa para minimização de metano no efluente do reator. Eles imprimiram uma mistura das câmaras do reator AMBR (*Anaerobic Migrating Bed Reator*) com o próprio biogás gerado no sistema, o qual apresentava ar. Por isso, eles denominaram o processo de microaerado. Com essa alternativa, eles conseguiram minimizar a saída de metano dissolvido no efluente do reator (as perdas do metano produzido atingiram valores menores que 11%), e também

conseguiram minimizar as concentrações efluentes de sulfeto, pois a sulfato redução aparentemente foi suprimida e eventualmente promoveu-se oxidação de algum sulfeto produzido.

No entanto, nenhum trabalho especificamente com o metano dissolvido no efluente de reator UASB foi encontrado, entendendo-se, portanto, que tal problema ainda não foi verdadeiramente abordado.

3.5.2 Remoção de sulfeto do efluente

3.5.2.1 Preliminares

A remoção de sulfeto de hidrogênio do efluente de reatores anaeróbios tratando esgotos domésticos pode ser realizada de três formas, enumeradas a seguir:

1. inibir a geração do sulfeto de hidrogênio pelos microrganismos formadores (ZHANG *et al.*, 2007; LOPES *et al.*, 2005);
2. diminuir a concentração dos sulfetos que se formaram, seja por via química ou bioquímica (ZHANG *et al.*, 2007; LOPES *et al.*, 2005);
3. remover, por processos físicos, o sulfeto de hidrogênio do meio líquido, visando o tratamento do efluente gasoso gerado, o qual conterà esse composto (CAMPOS e PAGLIUSO, 1999).

3.5.2.2 Inibição da geração de H₂S

Nos processos que inibem a formação de sulfetos, duas formas de atuação são possíveis. A primeira é através da elevação do potencial redox, seja por aeração ou por adição de nitrato. A segunda forma é através da inibição da atividade das bactérias formadoras de sulfeto por meio da adição de compostos que sejam tóxicos ao metabolismo delas (ZHANG *et al.*, 2007).

3.5.2.3 Remoção química ou bioquímica de H₂S

A remoção química de sulfetos pode ser feita através da precipitação por adição de sais de metais ou adição de oxidantes químicos (peróxido de hidrogênio, cloro). Por exemplo, na presença de metais bivalentes como ferro, cobre, zinco e manganês, o sulfeto dissolvido em parte se precipita, formando sulfetos metálicos, promovendo a diminuição da concentração de sulfeto de hidrogênio no meio líquido, o qual poderia ser emitido para atmosfera (ZHANG *et al.*, 2007).

A oxidação biológica ou bioquímica do sulfeto contido na massa líquida pode ser efetuada no próprio reator ou em unidades separadas. Na presença de nitrato, em baixas concentrações, bactérias oxidadoras de sulfeto irão utilizá-lo como aceptores de elétrons. Já na presença de concentrações traço de oxigênio, bactérias como a *Beggiatoa* poderão oxidar o sulfeto de hidrogênio a enxofre elementar, acumulando-o em suas células, e, eventualmente, oxidar o enxofre acumulado a sulfato (ZHANG *et al.*, 2007).

3.5.2.4 Remoção física de H₂S

Em se considerando que a maior parcela do sulfeto de hidrogênio produzido vai estar dissolvida no efluente que deixa o reator, uma dada agitação desse líquido em seu encaminhamento pode promover a volatilização para a atmosfera. Isso pode ser minimizado evitando-se as quedas do esgoto em que ocorre grande turbulência. Caso não seja possível evitar tais turbulências, recomenda-se cobrir totalmente esses locais (CAMPOS e PAGLIUSO, 1999).

Idealmente, deveria ser utilizada uma unidade ou processo para, de forma controlada, capturar o H₂S para posterior tratamento, de modo a prevenir a gradual e descontrolada emissão nas superfícies líquidas expostas, dentro da tubulação de condução, na unidade aeróbia posterior ou mesmo fora da estação, isto é, no corpo hídrico que recebe o efluente. Esta consideração foi confirmada no estudo de Pagliuso *et al.* (2002), no qual foi testado um processo de tratamento do gás residual gerado numa estação de grande porte dotada de reatores UASB com a finalidade de minimizar a geração de odores.

Pagliuso *et al.* (2002) constataram, neste mesmo estudo, que quando o gás residual foi tomado de uma caixa de passagem na tubulação efluente e não da atmosfera do decantador do reator, a concentração de H₂S medida na entrada da unidade aeróbia de pós-tratamento, no ponto mais longe da saída do reator, caiu de 50 para 5 ppm e o odor virtualmente desapareceu na ETE. A concentração de sulfeto na atmosfera gasosa da caixa de passagem após o reator UASB foi mensurada em 500 ppm em ambas situações.

Após uma análise destas informações, fica claro que a queda da concentração de sulfeto de 500 ppm, no gás da caixa de passagem perto do reator, para 50 ppm, no fim da tubulação efluente, significa que a emissão de H₂S para o ar ambiente ocorreu na própria caixa de passagem ou ao longo da extensão da tubulação, em possíveis pontos de fuga, o que gerava os maus odores relatados. No entanto, com a mudança da fonte do gás residual a ser tratado,

entende-se que a grande parcela da queda da concentração de sulfeto de 500 para 5 ppm, entre os mesmos pontos (caixa de passagem e fim da tubulação efluente), ocorreu devido à exaustão da caixa de passagem próxima ao reator em substituição à exaustão da superfície tampada do decantador do reator.

Dentre as tecnologias de tratamento de sulfeto e outros gases de mau odor presente em gases residuais, a biofiltração apresenta-se como uma opção simples e barata. Nela o gás poluído é purificado através de sua passagem por um meio poroso biologicamente ativo, isto oferece um número de vantagens para tratar gases poluídos com baixas concentrações de compostos químicos (CAMPOS e PAGLIUSO, 1999; SILVA *et al.*, 2007). O custo benefício das diversas tecnologias para o tratamento do gás residual sugere que os biofiltros sejam a opção mais atrativa para países em desenvolvimento no controle de odor em estações de tratamento de esgotos (CHERNICHARO e STUETZ, 2008).

3.6 Métodos de avaliação do desprendimento de gases em superfícies líquidas

3.6.1 Preliminares

Segundo Schirmer (2004), emissões evaporativas são provenientes de áreas abertas para a atmosfera, a exemplo de tanques de decantação, lagoas de estabilização, reatores biológicos abertos etc. A estimativa do desprendimento de compostos voláteis dissolvidos em massas líquidas, tais como lagoas anaeróbias e outras unidades de sistemas de tratamento de esgoto doméstico, tende a ser uma tarefa relativamente complicada (HUDSON e AYOKO, 2008b).

Segundo Hudson e Ayoko (2008a), duas seriam as formas usuais utilizadas para estimar as taxas de emissão para determinado composto a partir de fontes de área: i) medidas indiretas usando métodos micrometeorológicos e ii) medidas diretas das emissões usando dispositivos específicos (câmara estática, câmara dinâmica, túnel de vento). Como as medidas diretas são mais utilizadas para problemas do tipo tratado na presente pesquisa, as discussões se seguem a respeito delas.

Para medição da emissão (desprendimento), dispositivos de amostragem são colocados na superfície de interface (líquido-gás ou sólido-gás) em questão. O dispositivo pode ser estático, sem fluxo de gás induzido em seu interior, ou dinâmico, com fluxo de gás de arraste isento do composto a ser medido e com vazão conhecida. A taxa de emissão pode ser calculada pela

multiplicação da vazão de gás pela concentração do composto em questão, dividindo este produto pela área onde a emissão foi avaliada, isto é, a área do dispositivo (HUDSON e AYOKO, 2008b). Contudo, Hudson e Ayoko (2008b) advertem que o uso de qualquer dispositivo de coleta de amostras gasosas representa uma perturbação na superfície emissora e, conseqüentemente, prejudica a obtenção da verdadeira emissão natural.

3.6.2 Dispositivos de medição de emissões gasosas

3.6.2.1 Túnel de vento

O túnel de vento é projetado para simular uma condição atmosférica de fluxo paralelo, com velocidade conhecida, à superfície emissora e sem mistura vertical. Essa técnica requer a produção de um fluxo de ar com velocidades de 0,3 a 1,0 m/s no túnel. Esse ar é misturado aos gases emitidos da superfície, sendo a mistura gasosa amostrada para posterior análise. Tal dispositivo tem a vantagem de poder ser aplicado para todos os compostos orgânicos voláteis (COV) (SCHIRMER, 2004). No entanto, o túnel de vento é bem mais complexo em seu projeto e operação, o que dificulta a sua aplicação. Contudo, para simular as condições de emissão de odores em superfícies e quantificar tais processos, o túnel de vento tem demonstrado ser, de fato, o melhor dispositivo (HUDSON e AYOKO, 2008b).

3.6.2.2 Câmara de fluxo estática

Dispositivos estáticos são definidos como aqueles nos quais um gás de arraste não passa ativamente através do dispositivo no processo de medição (HUDSON e AYOKO, 2008b). Segundo Schirmer (2004), a mistura entre o gás e o composto volatilizado se dá no interior de uma câmara isolada do meio externo, que pode ser também a mesma câmara de fluxo utilizada na amostragem dinâmica, sendo que não há entrada de gás de arraste no interior da câmara e, naturalmente, há um transporte dos compostos do meio líquido para o gasoso.

Para Schirmer (2004), os resultados obtidos com esta técnica são bastante precisos, embora a técnica dinâmica aproxime-se mais dos valores reais de emissão (pois na prática os gases não estão isolados do meio externo). Por sua vez, Hudson e Ayoko (2008b) ponderam que as concentrações de substâncias voláteis aumentarão no *head-space* do dispositivo com o transcorrer do tempo de ensaio, diminuindo a “*driving force*” e, com isso, diminuindo a taxa de emissão do composto volátil à medida que o tempo passa. Dessa forma, o sucesso da aplicação desse dispositivo requer um curto tempo de ensaio e que várias medições sejam

efetuadas.

3.6.2.3 Câmara de fluxo dinâmica

Segundo Eklund (1992), câmaras de fluxo têm sido amplamente usadas para medições de emissões de compostos orgânicos voláteis e poluentes gasosos inorgânicos em variedades de fontes. Além disso, o mesmo autor afirma que a câmara de fluxo, sendo isolada do ambiente externo (velocidade do vento etc.), produz resultados que não são dependentes das condições meteorológicas do dia de avaliação, por isso, os dados são comparáveis entre dias e locais diferentes.

O funcionamento geral de uma câmara de fluxo segue naturalmente uma operação dinâmica, com vazões de entrada e saída de ar no seu interior; nesse caso, ocorre uma mistura entre os gases desprendidos da superfície líquida e o ar alimentado ao interior da câmara (gás de arraste). A câmara deve ser projetada de tal forma a equilibrar as pressões externa e interna, de modo a não influenciar a transferência de massa dos compostos (SCHIRMER, 2004).

Eklund (1992) recomenda a utilização desse dispositivo em avaliações de emissões em superfícies líquidas quiescentes com ou sem uma camada flutuante de material orgânico. Naturalmente que tal camada flutuante constitui em uma barreira adicional ao transporte de massa, como reportado por Hudson e Ayoko (2008a).

Eklund (1992) recomenda um desenho específico para a câmara de fluxo, resultado da combinação de uma série de fatores que foram sendo otimizados ao longo do tempo de utilização e testes desse dispositivo, sobretudo no contexto da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, USEPA. Inclusive, é recomendado um fluxo de ar de arraste de 5,0 L.min⁻¹. Muito embora outros fluxos sejam possíveis, é ressaltado que quanto menor for o fluxo, há uma tendência de as emissões obtidas serem minoradas em relação ao valor mais real.

Por fim, em seu guia prático para medições utilizando câmaras de fluxo, Eklund (1992), no que diz respeito ao tamanho e volume da câmara, afirma que a sensibilidade do método não depende do tamanho da câmara e de seu volume, mas que a superfície delimitada pelo dispositivo deve ser tão grande quanto for possível de forma que as emissões observadas não sejam indevidamente influenciadas por emissões não representativas a partir de áreas relativamente pequenas. Por outro lado, o mesmo autor afirma que a área perturbada pelas

bordas da câmara deve representar uma pequena percentagem da área total de amostragem. Nesse sentido, um desenho para a câmara de fluxo é proposto de forma muito clara como é apresentado na figura 3.8.

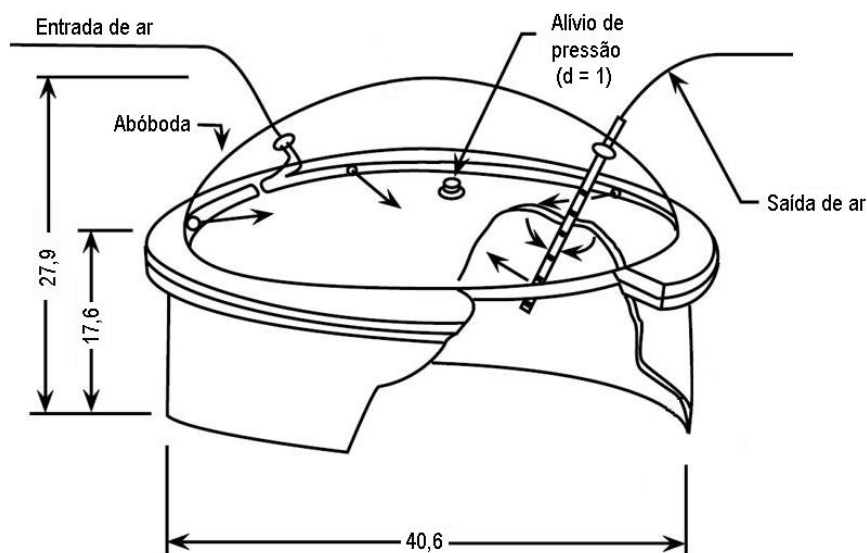


Figura 3.8 – Esquema da câmara de fluxo – elementos componentes e dimensões (cm)

FONTE: EKLUND (1992)

3.6.3 Aplicabilidade dos dispositivos de medição de emissões a reatores UASB

Nos reatores UASB existem duas superfícies líquidas através das quais ocorrem processos de transferência de massa entre fases, isto é, transporte de metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos, entre outros gases, da fase líquida para a fase gasosa. Essas duas superfícies líquidas são: a superfície do interior do separador trifásico e a superfície do decantador. A fase gasosa superior à superfície do separador trifásico é necessariamente fechada, com atmosfera comunicando com a tubulação de condução do biogás. Por sua vez, a atmosfera do decantador pode ser aberta à atmosfera ambiente ou mesmo fechada, mas com alguma mínima comunicação com o ambiente externo. Eventualmente a fase gasosa do decantador pode sofrer exaustão para tratamento do gás residual em unidade específica.

Para o caso da superfície do interior do separador trifásico, a quantificação da emissão dos gases produzidos no processo biológico se dá naturalmente, tal qual em uma câmara estática, no entanto, com a diferença de que não há alteração entre a operação normal do reator e a operação quando em se processa a medição da emissão. Portanto, o aspecto negativo da câmara estática não tem relevância para a quantificação da emissão na superfície do separador trifásico. Importante ressaltar que no interior do separador trifásico há, com frequência, a

formação de uma camada de espuma, que é constituída de materiais flutuantes com características heterogêneas (SOUZA, 2006). Portanto, pode haver uma maior dificuldade de transferência de massa dos gases dissolvidos, em função dessa barreira física. Porém, por outro lado, como existe a agitação do desprendimento das bolhas emergentes, pode haver uma compensação e até mesmo um resultado global vantajoso em termos de emissão.

De forma semelhante, no caso de emissões na superfície de decantadores fechados e *com exaustão* de sua atmosfera, a operação normal já coincide com o princípio de mensuração de emissão em uma câmara de fluxo. Contudo, neste caso, aplica-se o conceito de câmara de fluxo dinâmica, na medida em que o ar entra a partir do exterior e arrasta os poluentes atmosféricos de interesse, a exemplo de metano e sulfeto de hidrogênio, para uma destinação correta.

Por sua vez, quando o decantador do reator é fechado e *sem exaustão* da atmosfera, em sua operação normal, a fase gasosa do reator aproxima-se da operação de uma câmara de fluxo estática com um tempo de operação infinito. Possivelmente, nesta condição as emissões seriam muito baixas, na medida em que a “driving force” seria bastante reduzida pela dificuldade de renovação da atmosfera. Neste sentido, talvez não se justifique mensurar emissões em câmara de fluxo, pois na prática praticamente não há fluxo na referida atmosfera, portanto o desprendimento é minimizado ao extremo.

Por fim, restariam as emissões nas superfícies dos decantadores de reatores UASB plenamente abertos, para os quais as emissões se assemelham às de superfícies quiescentes, com a particularidade de poder haver turbulências na fase líquida provocadas pela saída do efluente, quando essa não ocorre por via submersa. Neste caso, os métodos dinâmicos (câmara de fluxo ou túnel vento) podem ser os mais apropriados.

Face à dificuldade financeira e operacional em usar o túnel de vento, a câmara de fluxo se mostra uma alternativa mais apropriada ao presente trabalho. Isto porque, para os constituintes de interesse, metano e sulfeto de hidrogênio, que têm constantes de Henry (H) relativamente elevadas, a virtual diferença nas condições de turbulência da fase gasosa entre atmosfera real e atmosfera criada no interior da câmara, deixa de ter relevante importância.

A importância de diferenças na turbulência da fase gasosa haveria para gases odorantes pouco voláteis (como os ácidos graxos voláteis e alguns compostos orgânicos voláteis (COV), os

quais apresentam baixos valores para a constante de Henry (H_A). Assim, no caso de compostos com elevada constante de Henry, a turbulência que mais importa é a da fase líquida, pois é essa que mais repercute no aumento do processo de transferência de massa (HUDSON e AYOKO, 2008a; PARKER *et al.*, 2008).

3.7 Balanço de massa de DQO e enxofre em reatores UASB

Balanços de massas são ferramentas que podem se mostrar importantes no gerenciamento de reatores de tratamento de esgotos, todavia poucos são os trabalhos que se propuseram a investigar balanços de DQO e de enxofre em unidades de tratamento, especialmente em reatores anaeróbios do tipo UASB. Nesse sentido, Seghezzeo (2004) afirma que o balanço de massa, especificamente de DQO, pode ser uma ferramenta útil para esclarecer o fluxo de matéria orgânica através do reator, avaliar a performance do processo, validar métodos e parâmetros, além de prever as saídas. De forma análoga, pode-se considerar também importante o balanço de massa de enxofre no reator. Segundo von Sperling (1996), o balanço de massa é uma descrição quantitativa de todos os materiais que entram, saem e se acumulam em um sistema com limites físicos definidos, sendo baseado na lei de conservação de massa (massa não é criada, nem destruída, mas transformada).

A principal forma de enxofre que adentra o reator de tratamento, juntamente com o esgoto bruto, é o anion sulfato (SO_4^{-2}). Menores concentrações de sulfeto (dissolvido e precipitado) e enxofre orgânico são também reportadas (Gostelow *et al.*, 2001). Assim, a principal conversão de espécies de enxofre que ocorre em reatores UASB é a redução desassimilativa do sulfato, o qual é o aceptor dos elétrons da reação metabólica que gera como produto o sulfeto de hidrogênio (H_2S).

Deve se considerar também a possibilidade do sulfeto formado se precipitar, pois o sulfeto de hidrogênio pode combinar com ferro e outros metais em sedimentos naturais e lodos para formar precipitados pouco solúveis. Tais compostos precipitados são denominados AVS (“*acid-volatile sulfide*”) e são uma importante classe de sulfetos metálicos em ambientes anóxicos (APHA, 2005).

Naturalmente que, sendo o enxofre um nutriente essencial para os organismos vivos, parte do enxofre é absorvida pelos microrganismos responsáveis pelo tratamento dos esgotos. Segundo Chernicharo (2007), a maioria dos microrganismos, incluindo os metanogênicos, utiliza o

sulfeto como fonte de enxofre. Segundo Bitton (2005) *apud* Subtil (2007), microorganismos assimilam formas oxidadas como também reduzidas de enxofre. Os microorganismos anaeróbios assimilam formas reduzidas, tais como sulfetos, por outro lado, aeróbios utilizam a forma mais oxidada. A razão carbono/enxofre é da ordem de 100/1.

Portanto, o sulfeto produzido no reator anaeróbio (UASB), em parte, permanece junto com o efluente, dissolvido nele. Parte desse sulfeto é adsorvida ao lodo do reator como precipitado, outra parte é direcionada, na forma gasosa, para a atmosfera do separador trifásico do reator, vindo a se tornar um dos constituintes do biogás. Por fim, parte do sulfeto é assimilada como nutriente para o interior das células. Todavia, na medida em que o lodo do reator é carregado como particulado no efluente, essas parcelas de enxofre, teoricamente imobilizadas na condição sólida, têm oportunidade de sair da unidade.

Para van Haandel e Lettinga (1994), seriam quatro as opções para degradação ou não do material orgânico em sistemas de tratamento, quais sejam, conversão em lodo (anabolismo), conversão em metano (catabolismo fermentativo), conversão por oxidação (catabolismo oxidativo) e permanência na fase líquida (descarga no efluente). Esses autores ainda complementam que se não houver acumulação de material orgânico no sistema de tratamento (estado estacionário), então a massa diária de material orgânico no afluente tem que ser igual à soma das massas diárias do material orgânico que deixa o sistema como metano, lodo ou presente no efluente, mais a massa diária de material orgânico oxidado. Em linha semelhante, Seghezzi (2004) afirma que o balanço de DQO é baseado no fato de que quando um fluxo e carga relativamente constantes são aplicados ao reator, por um período de tempo relativamente longo, e a matéria orgânica não acumula no sistema, um estado estacionário (“*steady state*”) é estabelecido.

No intuito de desenvolver balanço de massa de DQO em suas pesquisas, alguns autores estabelecem que a DQO afluente deve ser igual à DQO que é convertida em metano, somada das parcelas de DQO que são convertidas em lodo e que saem com o efluente (RAMOS, 2008; RISSOLI e BERNARDES, 2005). No entanto, estes autores não consideram a parcela devida à conversão (redução) de sulfato a sulfeto, a qual também consome (oxida) DQO, e que pode ser muito importante, sobretudo, em esgotos com concentrações razoavelmente elevadas de sulfato (AGRAWAL *et al.*, 1997).

De forma similar, Pierotti (2007) reporta um balanço de massa de DQO, desenvolvido em

notas de aula do prof. Lettinga, que considera que a parcela devida a metano se divide em metano no biogás e metano dissolvido, em quantidades percentuais de 20 a 25% da DQO afluente, para ambas as parcelas. Além disso, no mesmo balanço é colocado o percentual de 40 a 50% para a DQO efluente e de 10% para a DQO que é convertida em lodo. Como se observa, tal balanço também nada informa sobre a parcela devida à sulfato redução, mas, de certa forma, avança no estabelecimento das faixas de percentuais das parcelas, e, sobretudo, na divisão do metano formado nas duas parcelas referidas.

Importa registrar esta grande incerteza ou desconhecimento sobre a parcela devida ao metano dissolvido no efluente do reator, pois muito pouco ou praticamente nada tem sido feito no estudo da concentração efluente de metano em reatores anaeróbios, particularmente reatores UASB. Apesar disso, já na década de 90 alguns pesquisadores levantavam a problemática da perda de metano dissolvido no efluente. Tanto Agrawal *et al.* (1997) e Singh e Viraraghavan (1998), fazendo cálculos de perda de metano no efluente de reatores UASB de acordo com a lei de solubilidade de Henry, quantificaram a perda, respectivamente, em cerca de 50% e 60 % da produção teórica de metano. Seghezzeo (2004) levanta a problemática da perda de metano no efluente e como resultado de cálculos de seu estudo é colocado um valor da ordem de 18 % da DQO total afluente. Por sua vez, Keller e Hartley (2003) quantificaram as perdas de metano dissolvido no efluente chegando a valores menores da ordem de 14 % da produção total de metano. Portanto, dependendo das considerações de cálculo que se façam, os resultados de perda de metano podem variar, o que gera confusão e problemas para essa quantificação mais exata, inclusive se quiser considerá-los em balanço de massa da DQO.

Nesse sentido, importa considerar, no balanço de massa de DQO, as parcelas devidas ao metano produzido, seja o que sai no biogás ou o que escapa dissolvido no efluente, a parcela devida à sulfato redução, a parcela que é convertida em lodo, a qual pode ser subdividida no lodo retido no reator e na parcela de lodo que é carregada junto com o efluente, e, por fim, a parcela que sai efluente solubilizada (DQO filtrada).

Todavia, não podem ser descartadas perdas de DQO em reatores UASB em processos biológicos internos ao reator que consumam o metano. Neste respeito, aparentemente não existe qualquer menção de possibilidade ou impossibilidade de oxidação anaeróbia de metano em reator UASB. Assim, para se inferir que esteja ocorrendo a oxidação biológica do metano no interior do reator, há que se fechar o balanço de massa de DQO, ou seja, considerando

todas as parcelas possíveis e importantes.

3.8 Aspectos microbiológicos da oxidação de metano e sulfeto em reatores UASB

Embora não tenha sido ainda reportado, o consumo de metano devido à oxidação biológica (aeróbia ou anaeróbia) no próprio reator UASB, por hipótese, poderia ocorrer. Zehnder e Brock (1980) foram os pioneiros na investigação da oxidação anaeróbia de metano, realizada por lodo digerido de esgoto e também por sedimentos anóxicos, concluindo que o metano não é biologicamente inerte em ambientes anaeróbios. Por sua vez, a oxidação aeróbia do metano é realizada por bactérias denominadas metanotróficas. Estas bactérias são amplamente distribuídas na natureza e crescem com metano como sua única fonte de carbono.

As metanotróficas apresentam um papel importante no ciclo global de metano, por removê-lo antes de atingir a atmosfera, diminuindo desta forma sua emissão e conseqüentemente seus danos à atmosfera (HANSON e HANSON, 1996).

Dadas as evidências da oxidação de metano em ambientes anaeróbios naturais, é possível que esse processo possa também ocorrer tanto no interior de reatores UASB, na presença de microrganismos anaeróbios oxidadores de metano, quanto na camada de espuma formada na superfície dos decantadores, pela atividade de bactérias metanotróficas aeróbias, por se tratar de uma região onde possivelmente se estabeleçam condições aeróbias e com elevados teores de metano dissolvido.

Também na camada de espuma é possível que se estabeleçam condições para a oxidação de sulfetos, sobretudo se os reatores forem mantidos abertos e/ou com possibilidades que a luz solar atinja a camada de espuma. Nestas condições, microrganismos específicos (tais como, *Beggiatoa sp.*, *Thiotrix sp.*, *Chlorobium sp.*) se desenvolveriam junto à camada flutuante, os quais poderiam ser capazes de oxidar sulfeto e produzir sulfato, além de acumular grânulos intracelulares de enxofre elementar para serem oxidados posteriormente.

Neste aspecto, um trabalho desenvolvido por Ferrera *et al.* (2004), constataram que, seja para um inóculo constituído por uma cultura pura de *Chlorobium limicola*, seja para um inóculo constituído por sedimento de lago sulfuroso, houve estabilização no processo de oxidação de sulfeto, em reator operado continuamente, com taxas de remoção de sulfeto relativamente elevadas. Esta pesquisa foi desenvolvida em um reator não aerado e iluminado, condição

semelhante a que pode existir na camada de espuma do decantador. No entanto, a biomassa era imobilizada em meio suporte e o efluente passava nos vazios do material de enchimento do reator.

Em trabalho de bancada com biofilmes, Kuhl e Jørgensen (1992) constataram que a oxidação biológica de sulfeto seria extremamente rápida, sobretudo comparando-se com as taxas conhecidas de oxidação química espontânea. Contudo, Hvitved-Jacobsen (2002) alertam que a oxidação de sulfeto a enxofre elementar e sulfato pode ocorrer em condições aeróbias, no entanto, os detalhes destas oxidações ainda não são bem conhecidos e podem ser devidos a processo químicos ou biológicos.

Plas *et al.* (1992) realizaram experimentos que mostram que o aumento na concentração de sulfeto resultou em um desproporcional crescimento da oxidação química comparada com a biológica. Para concentrações baixas de sulfeto, a reação química tendeu a ser relativamente bastante reduzida. Nestes experimentos as concentrações altas foram da ordem de 2,5mM, enquanto as concentrações baixas foram abaixo de 1mM. A atividade biológica esteve presente mesmo para baixas concentrações de sulfeto. O inóculo foi uma mistura de *Thiobacillus sp.* com contaminante heterotrófico. Na faixa de pH ótimo para atividade biológica, a oxidação química representou cerca de 18% da oxidação total.

Um método biotecnológico promissor na remoção de sulfeto de efluentes é baseado na capacidade de bactérias incolores de enxofre de oxidar parcialmente sulfeto a enxofre elementar ($\text{H}_2\text{S} + 0,5\text{O}_2 = \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O}$). Normalmente, as bactérias incolores de enxofre oxidam completamente sulfeto a sulfato ($\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$), gerando mais energia metabolicamente útil em comparação com a oxidação parcial. A fim de obter S^0 como produto final, a oxidação de sulfeto deve ser forçada no sentido da produção de enxofre elementar sólido, por exemplo, aplicando cargas altas de sulfeto ou baixas concentrações de oxigênio (LENS e KUENEN, 2001).

3.9 Considerações finais

Pela revisão da literatura desenvolvida, entendeu-se que ...

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Aparato experimental

Para a consecução desta pesquisa, aparatos experimentais constituídos de reatores UASB em escala piloto e em escala de demonstração foram usados. A área experimental na qual os reatores se encontram instalados é denominada Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS), antes conhecida como ETE experimental UFMG/COPASA, localizado na estação de tratamento de esgotos da bacia do ribeirão Arrudas, em Belo Horizonte. Esta ETE recebe grande parte do esgoto sanitário gerado pela região metropolitana de Belo Horizonte e uma pequena fração é retirada para alimentar as unidades experimentais, após o esgoto bruto passar pelo tratamento preliminar (gradeamento e desarenação).

Para atender os propósitos dos objetivos específicos, foram conduzidos experimentos em 3 unidades de reator UASB. Estes reatores foram denominados R_{pil_conv} , R_{pil_mod} , e R_{demo} . Eventualmente, nos capítulos dos objetivos específicos que se seguem a este item de material e métodos, esses nomes foram simplificados em função da não utilização de alguma unidade. Eles são caracterizados como a seguir (ver também Tabela 4.1):

- R_{pil_conv} : reator UASB em escala piloto ($V = 340$ litros), com as mesmas características de volume e seção transversal que o reator R_{pil_mod} , todavia possuindo apenas um estágio de coleta de biogás. Trata-se, portanto, de um reator UASB convencional. A ele foi seqüenciada uma caixa de dissipação com função específica de possibilitar volatilização dos gases ainda dissolvidos no líquido.
- R_{pil_mod} : reator UASB em escala piloto ($V = 340$ litros), com as mesmas características de volume e seção transversal que o reator R2, todavia possuindo duplo estágio de coleta de biogás. O primeiro estágio de coleta de biogás localiza-se na parte inferior do compartimento de digestão do reator, e visa propiciar melhores condições da mistura substrato/ biomassa/escuma, conforme identificado em pesquisa desenvolvida por Oliveira (2007);
- R_{demo} : reator UASB em escala de demonstração ($V = 14 \text{ m}^3$). Reator convencional, o qual permite o desenvolvimento de uma consolidada camada de escuma na superfície do decantador.

A Tabela 4.1 mostra as principais características de cada um dos reatores UASB, instalados

no CePTS.

Tabela 4.1 – Principais características dos reatores UASB existentes no CePTS

Características	Reatores UASB		
	R_{pil_conv}	R_{pil_mod}	R_{demo}
Diâmetro transversal (m)	0,30	0,30	2,00
Altura útil total (m)	4,00	4,00	4,50
Volume (m ³)	0,340	0,340	14,0

O fluxograma mostrado na Figura 4.1 permite um melhor entendimento dos aparatos (reatores UASB) os quais foram utilizados na pesquisa e dos objetivos específicos para os quais cada unidade contribuiu. As Figuras 4.2 e 4.3 mostram as representações esquemáticas dos reatores R_{pil_conv} , R_{pil_mod} .

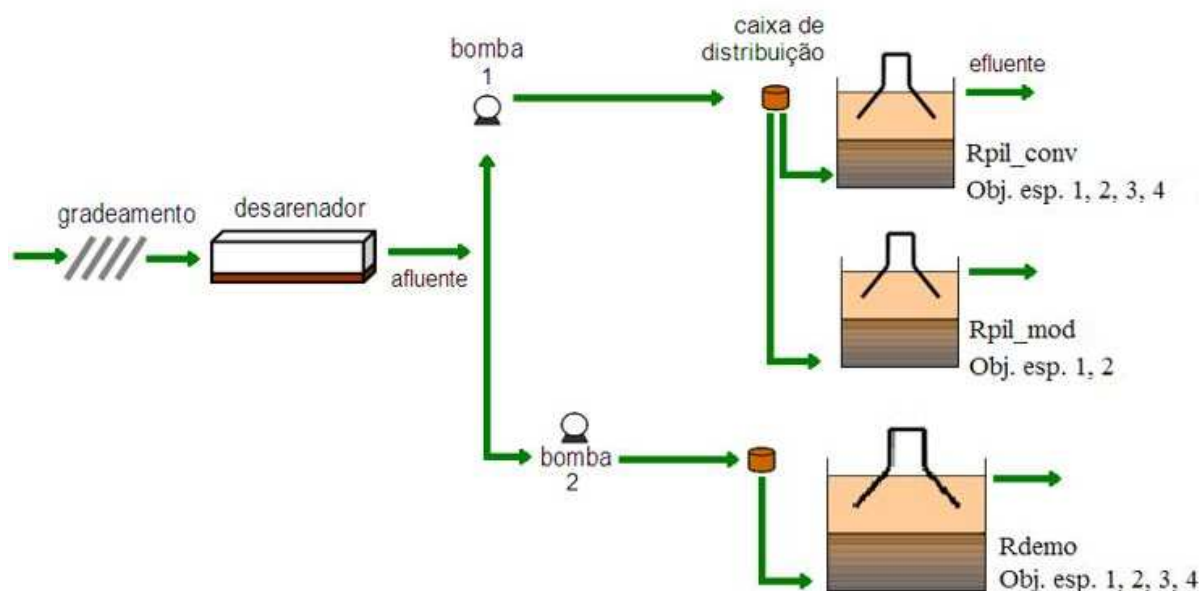


Figura 4.1 – Fluxograma do aparato experimental, R_{pil_conv} , R_{pil_mod} , R_{pil_rec} : escala piloto; R_{demo} : escala demonstração

Os reatores piloto são mostrados em cortes esquemáticos nas Figuras 4.2 e 4.3, sendo que se percebe claramente a grande diferença entre eles, consubstanciada na coifa adicional posicionada próxima ao fundo do reator. Além disso, percebe-se que o conduto que conduz o fluxo de líquido, lodo e gases é direcionado para o interior da coifa superior, a qual é ainda dotada de aberturas que permitem a saída de sólidos da espuma eventualmente desconstituídos pelo efeito provocado com a introdução do fluxo vindo da coifa inferior. Maiores detalhes dimensionais e dos propósitos originais devem ser buscados com os autores que originalmente desenvolveram esta configuração de reator (PEREIRA, 2007; PEREIRA *et al.*, 2009).

Adicionalmente, pelas Figuras 4.2 e 4.3, percebem-se alguns dos pontos de amostragem (2, 3 e 4) na parte externa do reator, constituídos por registros rosqueados, os quais permitem a introdução de conexão rosqueada para mangueira. A seu turno, para o reator R_{demo} , os pontos de amostragem para as amostras pontuais (equivalentes aos pontos 2 e 3) foram feitos com mangueiras de teflon em sistema de sifão, com posicionamento no interior do reator (decantador) por meio de contra-peso que permitia o esticamento devido para a mangueira junto à parede do reator. Também se consegue visualizar, sobre as tampas de cada unidade os orifícios com adaptadores de PVC para conexão da mangueira de exaustão e para a entrada do ar externo.

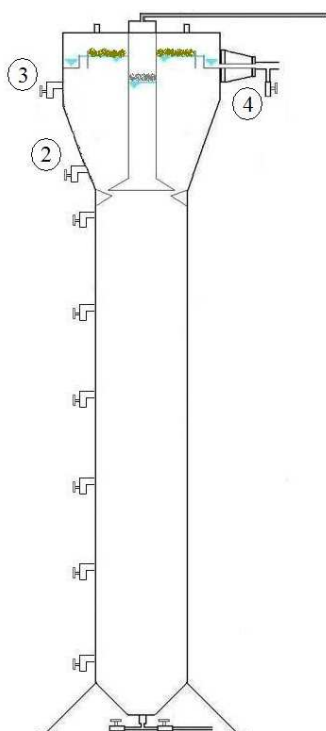


Figura 4.2 - Representação esquemática do R_{pil_conv}

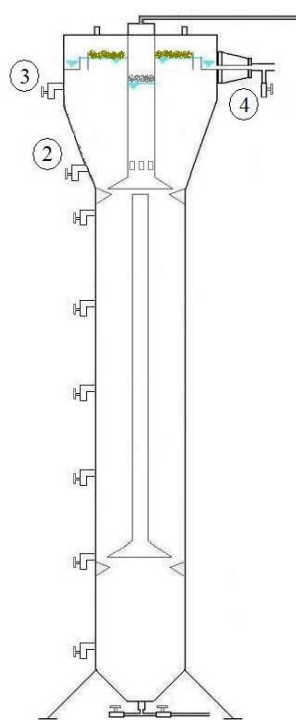


Figura 4.3 - Representação esquemática do R_{pil_mod}

4.2 Pontos amostrais e análises laboratoriais e de campo

Para cada reator UASB monitorado, durante toda a pesquisa, diversos pontos amostrais foram explorados. São eles: afluente (esgoto bruto), efluente (esgoto tratado) em até 4 pontos diferentes a partir da saída da zona de digestão do reator, pontos do perfil de lodo na zona de digestão do reator, biogás e gás residual (decantador e caixa de dissipação). Todos estes pontos estão, nesta seqüência, numerados de 1 a 9 e são mostrados na Figura 4.4. Os detalhes de todas as análises para todos os pontos estão colocados nas Tabelas 4.2 e 4.3, com natureza, método, freqüência e tipo de amostragem.

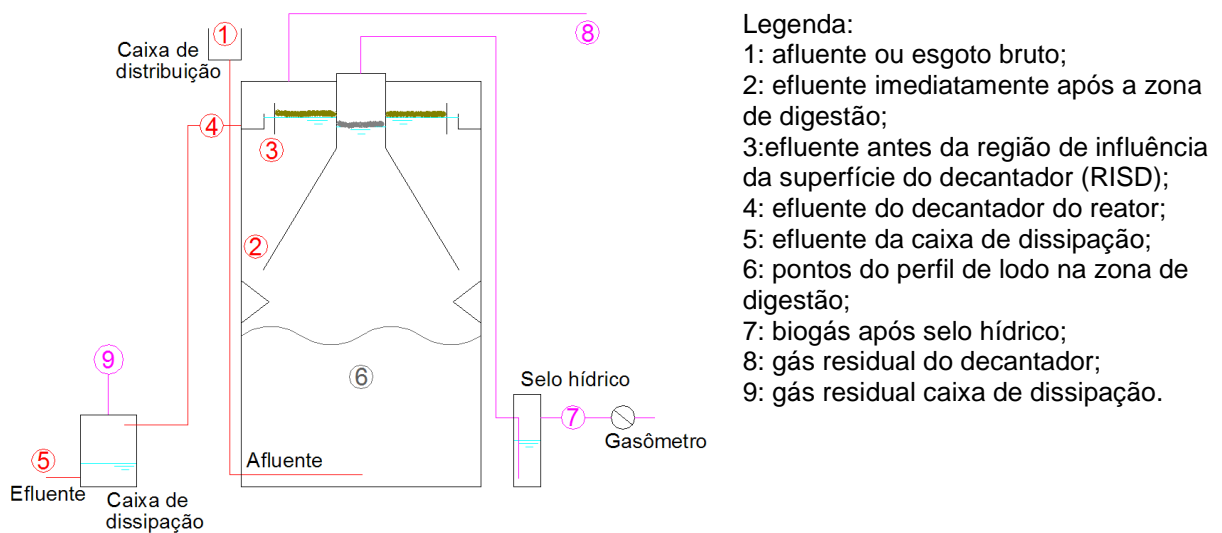


Figura 4.4 – Detalhamento dos pontos de amostragem

Tabela 4.2 – Pontos de amostragem em cada reator UASB e respectivos parâmetros em análise para os objetivos específicos relacionados com as análises

Ponto (Nº)	Natureza	Parâmetros	Objetivos específicos
1	Líquida, esgoto bruto	SS, DQO _{total} , DQO _{filtrada} , pH, T, SO ₄ ⁻² , Sulfeto dissolvido	1, 2, 3
2	Líquida, efluente da zona de digestão	pH, T, SO ₄ ⁻² , Sulfeto dissolvido e CH ₄ dissolvido	3
3	Líquida, efluente antes da RISD	pH, T, Sulfeto dissolvido e CH ₄ dissolvido	1, 2, 3 e 4
4	Líquida, efluente após o decantador	SS, DQO _{total} , DQO _{filtrada} , pH, T, Sulfeto dissolvido e CH ₄ dissolvido	1, 2, 3 e 4
5	Líquida, efluente da caixa de dissipação	pH, T, Sulfeto dissolvido e CH ₄ dissolvido	4
6	Lodo, perfil da zona de digestão	ST, STV, Sulfeto precipitado	3
7	Gasosa, separador trifásico do reator	H ₂ S gás e CH ₄ gás	1, 2, 3
8	Gasosa, decantador do reator	H ₂ S gás e CH ₄ gás	1, 2 e 4
9	Gasosa, caixa de dissipação	H ₂ S gás e CH ₄ gás	4

Tabela 4.3 – Parâmetros de análise, métodos analíticos, frequência e tipo de amostragem

Parâmetro	Método	Frequência	Amostragem/pontos
Série de sólidos (SS, SSV)	Gravimétrico	2/semana	Composta (1,4)
DQO total e filtrada	Colorimétrico	2/semana	Composta (1,4)
pH	Potenciométrico	2/semana	Pontual (1,2,3,4,5)
Temperatura	Potenciométrico	2/semana	Pontual (1,2,3,4,5)
SO ₄ ⁻² (sulfato)	Turbidimétrico	2/semana	Pontual (1,2)
Sulfeto dissolvido (sulfeto)	Plas <i>et al.</i> (1992)	2/semana	Pontual (1,2,3,4,5)
Sulfeto precipitado (sulfeto)	Acid-Volatile Sulfide	1/quinzena	Pontual (6)
CH ₄ dissolvido (metano)	Alberto <i>et al.</i> (2000)	2/semana	Pontual (2,3,4,5)
ST e STV	Gravimétrico	1/quinzena	Pontual (6)
H ₂ S gás	Cromatográfico	2/semana	Pontual (7)
H ₂ S gás	Lavagem solução zinco-alcalina	2/semana	Pontual (8, 9)
CH ₄ gás	Cromatográfico	2/semana	Pontual (7, 8, 9)

Obs: a grande maioria das análises, incluindo os cuidados na amostragem preservação, seguiram recomendações do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005)*”

4.3 Amostragem e análise para determinação do sulfeto dissolvido nos efluentes

As análises de sulfeto nas amostras líquidas foram realizadas segundo o protocolo adaptado por Plas *et al.* (1992). Este método é de princípio colorimétrico e a curva padrão foi produzida com o reagente sulfeto de sódio. Os cuidados nas coletas e os procedimentos de pré-tratamento das amostras foram seguidos segundo as recomendações contidas no *Standard Methods* (APHA, 2005), método 4500.

Alguns procedimentos desenvolvidos foram: previamente, em laboratório, acrescentava-se um volume de 10 mL da solução de acetato de zinco a 0,01M em tubos de 15 mL. Em campo, adicionava-se um volume de 200 µL das amostras já pré-tratadas (coagulação/sedimentação dos particulados) nos tubos com a solução de acetato de zinco. Novamente em laboratório, adicionava-se 1 mL da solução (0,5% w/v) dimetil-p-fenilenodiamina (DMPD) e 70 µL da solução (10% w/v) de sulfato férrico amoniacal em cada tubo. Após 20 minutos de reação, media-se a absorbância em espectrofotômetro no comprimento de onda de 663 nm.

4.4 Amostragem, análise e cálculo para determinação do metano dissolvido nos efluentes

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

- i. Coletava-se cerca de 25 ml dos efluentes evitando-se ao máximo turbulências,

fechando-se imediatamente os frascos de coleta, após o preenchimento desejado. Para tal se utilizaram-se frascos de antibiótico de 60 ml, tampas de borrachas e lacres de alumínio.

- ii. Na seqüência, após preservação em geladeira até o momento da análise, os frascos eram ambientados por pelo menos 50 minutos à temperatura controlada (25°C) e agitados por 10 minutos, com agitadores magnéticos, para permitir o estabelecimento do equilíbrio entre a fase líquida e gasosa, ainda dentro da incubadora.
- iii. Então, a fase gasosa do frasco era amostrada e analisada por cromatografia a gás com injeção de 0,5 ml no injetor manual do aparelho (cromatógrafo Perkin Elmer, detector FID, fluxo de 35 ml/min. com o gás de arraste nitrogênio ultra-puro, coluna empacotada carbowax).
- iv. Para o desenvolvimento dos cálculos após a análise de cromatografia, os frascos eram pesados e, a partir da tara de cada frasco, determinava-se a massa de água e, conseqüentemente, o volume de líquido em cada frasco (massa específica da água de 1,0 g/mL) e, por fim, determinava-se o volume da fase gasosa por diferença em relação a capacidade total de 60 ml do frasco.
- v. O cálculo então era feito de acordo com a equação 4.1.

$$[CH_4]_{dissol} = \frac{[\%CH_4]_{gás} \cdot [d \cdot V_{gás} + (P_T - P_V) \cdot K_H \cdot V_L]}{100} \quad \text{(Equação 4-1)}$$

Na qual:

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

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

d é a densidade do metano (calculada como $595,4 mg.L^{-1}$ a $25^\circ C$ e $0,91 atm$);

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

P_T é a pressão atmosférica ($0,910 atm$ para a cidade de Belo Horizonte, MG);

P_V é a pressão de vapor de água ($0,032 atm$ a $25^\circ C$);

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

V_L é o volume da fase líquida (mL).

4.5 Medições da produção de biogás e das concentrações de metano e sulfeto

A produção de biogás foi monitorada em gasômetros da marca Ritter®, modelo TG05 para os reatores piloto e modelo TG3 para o reator demonstração (R_{demo}), com leitura da quantidade produzida em um dia de operação.

Por sua vez, a quantificação do percentual de metano no biogás, era desenvolvida com análise via cromatografia gasosa (cromatógrafo Perkin Elmer, detector TCD, fluxo de $17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com gás de arraste: hélio, coluna empacotada carbowax). Com essas mensurações se obtinha também a quantidade volumétrica de metano que era produzida em um dia de operação dos reatores.

Já a quantificação do percentual de sulfeto no biogás foi desenvolvida, no primeiro período experimental, por meio do método de lavagem do fluxo gasoso em frasco lavador, o qual continha solução zinco alcalina (150 mL de solução de acetato de zinco a 22% adicionado a 850 mL de NaOH 2N). O volume de solução usada no frasco lavador foi de 50 mL. O tempo de lavagem praticado era cronometrado e, em geral, ficava próximo de 5 minutos. Após a solubilização do sulfeto de hidrogênio, por meio da lavagem do biogás, a quantificação de sulfetos dissolvidos na fase líquida era feita utilizando-se também o método colorimétrico adaptado por Plas *et al.* (1992).

No segundo período experimental, com habilitação do cromatógrafo a gás para análises de compostos de enxofre, as análises de sulfetos passaram a ser feitas via cromatografia (cromatógrafo Perkin Elmer, detector FPD, fluxo de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com gás de arraste: hélio, coluna capilar).

4.6 Processamento e análise dos resultados

Gráficos do tipo box-plot foram utilizados para mostrar as estatísticas descritivas dos dados dos parâmetros monitorados evidenciando as suas medianas, percentis 25% e 75% e extremos (mínimo e máximo).

Para fazer comparações entre as medidas de tendência central dos parâmetros testados nas diferentes condições experimentais (operacionais) para os dados dos reatores UASB, foram realizados testes de hipótese por meio do pacote STATISTICA 6.0. Para que a hipótese de

igualdade entre as tendências centrais (medianas) seja negada, o programa mostra, como resultado do processamento dos dados, o valor de p , que deve ser menor do que α , onde α é o nível de significância. Considerou-se como nível de significância, o valor comumente aplicado de 5%.

Como não se pode garantir que as amostras seguissem uma distribuição de dados próxima da distribuição normal, o que inclusive normalmente não se verifica para dados ambientais (OLIVEIRA, 2006) foram utilizados testes de estatística não paramétrica para as comparações de amostras duas a duas. Para comparação de amostras independentes foi utilizado o teste de Mann-Whitney e para comparação de amostras dependentes e pareadas foi utilizado o teste de Wilcoxon.

4.7 Esgoto bruto afluente às unidades experimentais

A Tabela 4.4 mostra as características do esgoto afluente às unidades experimentais nos dois períodos estudados. Testes estatísticos do tipo Mann Whitney para amostras independentes, ao nível de significância de 5%, sobre os parâmetros do esgoto bruto destes dois períodos, permitiram as constatações de que houve diferenças nas medianas das amostras quanto aos parâmetros DQO, sulfeto dissolvido e temperatura. Por outro lado, para o parâmetro sulfato dissolvido não foi constatada diferença estatisticamente significativa. Contudo, cabe a ponderação de que tais diferenças não foram tão expressivas a ponto de poderem ser consideradas como as principais diferenças entre as condições avaliadas. Mas, eventualmente, podem explicar diferenças notadas nos fenômenos investigados.

Tabela 4.4 - Características do esgoto afluente aos reatores experimentais

Parâmetro	1º período experimental			2º período experimental		
	Mediana	Média	Desvio P	Mediana	Média	Desvio P
DQO total (mg.L ⁻¹)	446 (32) ^a	442	100	508 (21)	520	79
Sulfato dissolvido (mgS.L ⁻¹)	14,15 (22)	14,20	2,60	14,80 (21)	14,56	1,87
Sulfeto dissolvido (mgS.L ⁻¹)	1,22 (22)	1,63	0,86	0,80 (21)	0,91	0,54
Temperatura ^b (° C)	25,5 (70)	25,1	2,8	23,8 (44)	24,1	2,2
Reator	R _{pil_conv} , R _{pil_mod} , R _{demo}			R _{pil_conv} , R _{pil_mod}		
Operação (dias)	190			88		

^a entre parênteses o número de dados que originou os resultados de mediana, média e desvio padrão

^b calculada como média das temperaturas do afluente e efluente

5 QUANTIFICAÇÃO DE METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS NO EFLUENTE DE REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO

Objetivo específico 1

5.1 Introdução

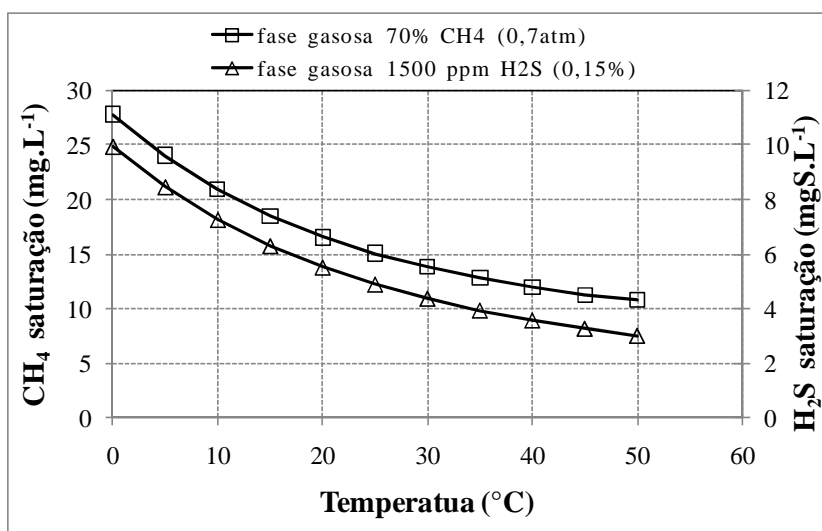
Van Haandel e Lettinga (1994) e Noyola *et al.* (2006) comentam que parcela significativa dos gases gerados no processo de tratamento anaeróbio de esgoto doméstico pode permanecer dissolvida no líquido e, assim, sair com o efluente tratado ou encontrar uma outra rota de desprendimento. De fato, o biogás é produzido em um digestor anaeróbio quando as concentrações dos constituintes na fase líquida excedem as concentrações de saturação (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

A lei de Henry permite que se calcule, para uma dada pressão parcial de um componente na fase gasosa, a sua concentração de saturação na fase líquida. Tanto Agrawal *et al.* (1997) e Singh e Viraraghavan (1998), fazendo cálculos de perda de metano no efluente de reatores UASB de acordo com a lei de solubilidade de Henry, quantificaram a perda, respectivamente, em cerca de 50% e 60 % da produção teórica de metano. Outra referência mais recente (SEGHEZZO, 2004), levanta a problemática da perda de metano no efluente e como resultado de cálculos de seu estudo é colocado um valor da ordem de 18 % da DQO total afluyente. Por sua vez, Keller e Hartley (2003) quantificaram as perdas de metano dissolvido no efluente chegando a valores menores, da ordem de 14 % da produção total de metano.

A Figura 5.1 mostra a variação da solubilidade do metano e do sulfeto em função da temperatura e para condições predefinidas de pressão parcial do gás na atmosfera superior à massa líquida (condições usuais de concentração no biogás de reatores UASB tratando esgoto doméstico). Assim, normalmente, se tem que o metano é um gás com baixa solubilidade em água, ao passo que o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio são muito solúveis.

Segundo van Haandel e Lettinga (1994), as perdas práticas de metano de reatores UASB podem variar de 20 a 50 % motivadas pela saída de metano dissolvido no efluente e também como resultado da transferência deste gás da superfície de água no reator para a atmosfera. Por sua vez, em trabalho recente, Hartley e Lant (2006) desenvolveram a hipótese de que o metano dissolvido no efluente de reatores anaeróbios diversos, incluindo reatores UASB, poderia estar supersaturado em relação à saturação calculada pela proposição da lei de Henry.

A partir de dados de trabalhos publicados em geral na década de 80 e por meio de simplificações assumidas para o balanço de massa de DQO, os referidos autores conseguiram chegar a valores de supersaturação de metano consideráveis e também a perdas de metano dissolvido que chegam a ultrapassar 80 %. Como conclusão, inclusive, os autores apontam para a necessidade de um melhor entendimento urgente sobre a questão da supersaturação de metano em sistemas anaeróbios.



Solubilidade do metano e sulfeto calculada a partir das constantes da lei de Henry contidos em Perry e Chilton (1973), tabelas 2-137 e 2-136, respectivamente.

Figura 5.1 - Variação da solubilidade de metano e sulfeto em função da temperatura e pressão parcial.

Assim como Hartley e Lant (2006), Singh e Viraraghavan (1998) reportam o trabalho de Pauss *et al.* (1990) que sugeriram a importância da supersaturação em reatores anaeróbios, no momento em que levantam a possibilidade de que tenha ocorrido supersaturação de metano no efluente dos reatores UASB que os mesmos monitoraram. Em verdade, Pauss *et al.* (1990) discutem os problemas de transferência de massa de gases da fase líquida para fase gasosa, como o CH₄ e H₂ em sistemas anaeróbios.

O objetivo deste trabalho foi mensurar as concentrações de metano e H₂S dissolvidos nos efluentes de reatores UASB com vistas a avaliar o grau de saturação (subsaturação ou supersaturação) destes gases no meio líquido e avaliar e discutir sobre as perdas de metano do sistema com a dissolução deste no efluente do reator.

5.2 Material e métodos complementar

5.2.1 Aparato experimental e condições operacionais

O aparato experimental neste objetivo foi constituído pelos três reatores UASB, os dois na escala piloto e o outro na escala de demonstração. As Figuras 5.2 e 5.3 mostram fotos dos reatores. Na Tabela 5.1 as condições operacionais aplicadas nos períodos experimentais para os reatores estudados são mostradas.

Tabela 5.1 - Condições operacionais aplicadas aos reatores UASB

Condição	Vazão (L.h ⁻¹)	TDH (h)		Reator	Duração (dias)	Período experimental
		Referência	Observado			
1	68	5	5,0	R _{conv} e R _{mod}	190	1
2	52	7	6,5	R _{conv} e R _{mod}	88	2
3	1115	12	12,5	R _{demo}	190	1



Figura 5.2 - Vista do reator UASB, escala demonstração (R_{demo})



Figura 5.3- Vista dos reatores UASB, escala piloto (R_{conv} e R_{mod})

5.2.2 Pontos de amostragem e frequência das análises

Em geral, as análises executadas seguiram uma frequência de duas vezes por semana dentro de cada período experimental. As coletas foram pontuais sobre os pontos amostrais estabelecidos, seja na fase líquida ou na fase gasosa. Tais pontos são mostrados na Figura 5.4, em desenho esquemático, e são denominados pontos 1 (efluente líquido) e 2 (efluente gasoso ou biogás).

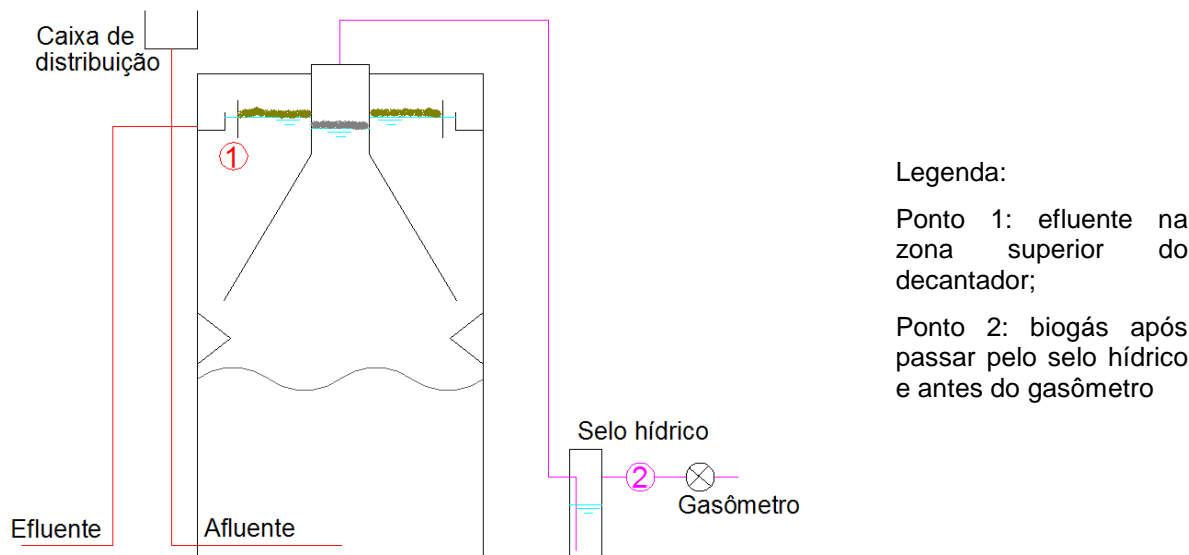


Figura 5.4 - Corte esquemático dos reatores mostrando os pontos monitorados

O ponto amostral na fase líquida, em cada reator, tinha a particularidade de ser na parte superior do decantador, isto é, antes do efluente deixar o reator pela canaleta efluente (reatores piloto) ou pelos tubos perfurados submersos (reator demonstração).

5.2.3 Cálculo para determinação do H_2S livre nos efluentes

Para o cálculo do sulfeto dissolvido livre (não dissociado), com finalidade de se discutir sobre o grau de saturação do sulfeto gasoso na massa líquida, desenvolveu-se cálculos segundo o que foi estabelecidos por Hvitved-Jacobsen (2002), para condição de equilíbrio, como função da influência de variações no pH.

5.2.4 Medições de metano e sulfeto dissolvidos em reatores UASB escala plena

De forma a atestar o problema das elevadas concentrações de metano e sulfeto dissolvidas nos efluentes de reatores UASB na escala plena, algumas campanhas de coletas foram complementarmente desenvolvidas em ETE que operam com reatores UASB, nas cidades de Belo Horizonte e de Itabira, ambas em Minas Gerais. A ETE de Belo Horizonte (ETE Onça) é considerada a maior estação de tratamento de esgotos do gênero (reatores UASB) no mundo. Em cada ETE três campanhas de monitoramento foram desenvolvidas, sendo que as coletas foram feitas buscando-se aproximar ao máximo das condições de coletas desenvolvidas nas unidades experimentais. Os pontos amostrais coletados foram tomados em posições semelhantes.

5.2.5 Cálculo dos percentuais de perda de metano

Com os resultados das análises de metano dissolvido e procedendo-se a conversão dessas concentrações para termos de produção volumétrica de metano que deixou o reator dissolvido com o efluente, calculou-se o valor percentual de perda de volume de metano, seja em relação ao volume total de metano gerado (dissolvido + biogás), seja em relação ao volume total de metano produzido como biogás. Para tal, utilizou-se dos valores de tendência central dos dados, representados pelas medianas de cada um dos parâmetros (volume diário de metano produzido no biogás, concentração de metano dissolvido e vazão afluente). A equação 5-1 mostra a formulação de cálculo da produção volumétrica de metano dissolvido.

$$P_{CH_4} = \frac{[CH_4]_{dissol} \cdot Q}{d} \quad \text{(Equação 5-1)}$$

Na qual:

P_{CH_4} = produção volumétrica de metano dissolvido (L CH₄.d⁻¹, a 25°C);

$[CH_4]_{dissol}$ = concentração de metano dissolvido (mg.L⁻¹);

Q = vazão de esgoto afluente ao reator (L.d⁻¹);

d = densidade do metano (calculada como 595,4 mg.L⁻¹ a 25° C e 0,91 atm)

5.3 Resultados e discussão

As concentrações de metano dissolvido são mostradas na Figura 5.5, para os efluentes no ponto superior do decantador dos reatores. Os valores da Figura 5.5 mostram que as concentrações efluentes de metano dissolvido, em termos da mediana, foram sempre maiores que 17 mg.L⁻¹ e atingindo cerca de 22 mg.L⁻¹. Estes valores representariam uma DQO no efluente de 70 a 90 mg.L⁻¹, correspondente unicamente ao metano dissolvido se o mesmo fosse lido na análise de DQO. Todavia, como reportado por Hartley e Lant (2006), o metano dissolvido não acusa DQO no procedimento normal do teste.

Hartley e Lant (2006) também encontraram valores de metano dissolvido, no efluente de reator anaeróbio dotado de mistura por recirculação do biogás, que chegaram a níveis próximos a estes (20 a 30 mg.L⁻¹), para as situações que produziram maiores concentrações. No entanto, as concentrações de metano dissolvido que os mesmos autores obtiveram por meio de cálculos, explorando dados publicados anteriormente, nos efluentes de reatores anaeróbios, foram muito maiores (40 a 90 mg.L⁻¹) do que as concentrações medidas no

presente trabalho.

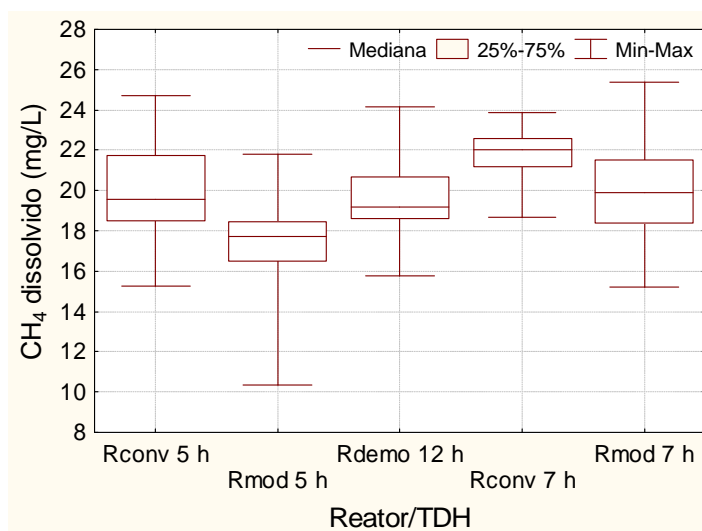


Figura 5.5 - Box-Plot dos dados de metano dissolvido para os reatores UASB (sendo N = 28 no R_{conv} 5h; 16 no R_{mod} 5h; 32 no R_{demo} 12h; 21 no R_{conv} 7h; 21 no R_{mod} 7h;)

Ao seu turno, o trabalho de Guisasola *et al.* (2008), no qual se mediu a concentração de metano dissolvido em tubulações de estações elevatórias de esgotos domésticos em escala real e de laboratório, resultou em concentrações dissolvidas, em geral, de 80 a 100 mg.L⁻¹ de DQO, com exceções que ocorreram para TDH muito curtos ou muito longos. Naturalmente que nestes sistemas existem diferenças importantes relativamente aos reatores propriamente ditos, os quais têm uma atmosfera gasosa totalmente separada, ao passo que nos tubos de estações elevatórias não há fase gasosa separada e o sistema é pressurizado. Todavia, aparentemente as concentrações atingidas são muito similares. É bem provável que quase todo o metano produzido nesses sistemas fique solubilizado, na medida em que não há fase gasosa que não seja constituída pelas bolhas de gases. Além disso, como a biomassa de microrganismos é bem menor na tubulação de elevatória, a produção de metano também será bem menor.

Ainda em relação à Figura 5.5, é possível observar a menor concentração de metano dissolvido no efluente do reator R_{mod}, em relação ao reator R_{conv}, para as duas condições de TDH, 5 e 7 horas (comprovação estatística pelo teste de Wilcoxon para amostras dependentes e pareadas a nível de significância de 5%). Esta diferença situou-se, em termos de mediana, próximo a 2 mg.L⁻¹, e naturalmente deve estar relacionada com a modificação empreendida no reator R_{mod} que possibilita uma maior agitação na região da superfície do separador trifásico, isto é, na região de desprendimento de gases gerados na zona de digestão, intensificando o coeficiente de transferência de massa. Além disso, a Figura 5.5 possibilita

que se percebe que para o TDH de 7 horas as concentrações de metano dissolvido aumentaram relativamente às concentrações no TDH de 5 horas, tanto para R_{mod} quanto para R_{conv} (comprovação estatística pelo teste de Mann Whitney para amostras independentes ao nível de significância de 5%). Por sua vez, o reator R_{demo} , na escala demonstração, mesmo operando em condição de TDH bem maior, não apresentou concentrações de metano dissolvido maiores que as concentrações dos reatores piloto. O fato das concentrações nos reatores R_{conv} e R_{mod} , para o TDH de 7 horas, terem sido um pouco maiores, pode estar relacionado com a concentração de DQO ligeiramente maior (cerca de 60 mg.L^{-1} maior) e uma temperatura do líquido mais baixa (cerca de 1°C menor) no afluente durante essa condição (2º período experimental), em comparação com o TDH 5 horas.

A Figura 5.6 mostra as concentrações de sulfetos dissolvidos totais nos efluentes dos reatores UASB monitorados. Os valores, em grande parte, se situam entre 7 e 11 mgS.L^{-1} , o que resulta que a grande parcela da conversão do sulfato a sulfeto (sulfato-redução) vai para essa via, isto é, sulfeto dissolvido e não para o biogás ou precipitado no lodo, pois os valores de sulfato afluente foram em torno de 14 mgS.L^{-1} . Esses valores se aproximam bastante dos obtidos por Guisasola *et al.* (2008), que a partir de uma concentração de sulfato no esgoto muito semelhante, da ordem de 15 mgS.L^{-1} , obtiveram concentrações de sulfeto dissolvido total variando de 9 a 12 mg.L^{-1} , em geral, nas tubulações das estações elevatórias de esgoto pesquisadas.

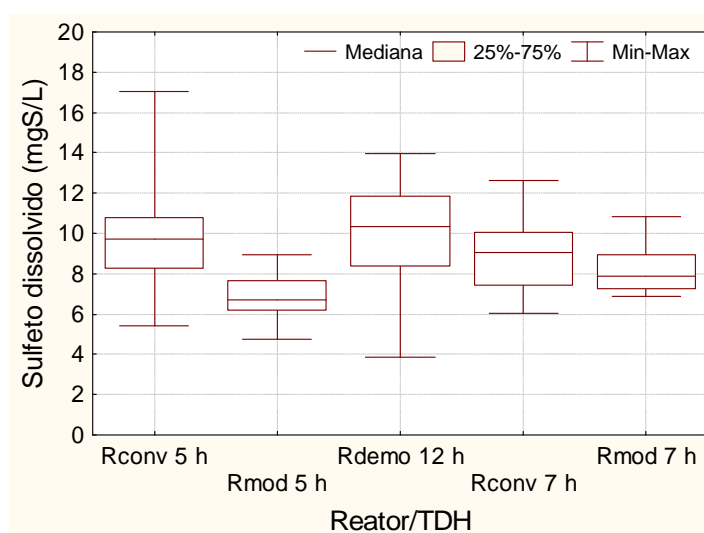


Figura 5.6 - Box-Plot dos dados de sulfeto dissolvido total para os reatores UASB (sendo $N = 20$ no R_{conv} 5h; 7 no R_{mod} 5h; 23 no R_{demo} 12h; 21 no R_{conv} 7h; 21 no R_{mod} 7h;)

Comparativamente entre reatores, os valores da Figura 5.6 se apresentam relativamente próximos, em geral, sobretudo considerando a mediana. No entanto, é possível perceber uma

tendência da concentração ser maior no R_{conv} , em relação ao R_{mod} . A comprovação estatística pelo teste de Wilcoxon para amostras dependentes e pareadas, a nível de significância de 5%, ocorreu apenas para o TDH de 7 horas. Enquanto isso, para o TDH de 5 horas, a confirmação estatística ocorre apenas para um nível de significância de 7%, possivelmente em função do menor número de dados para o reator R_{mod} 5h.

Com relação às medições de metano e sulfeto dissolvidos nos efluentes de reatores UASB em escala plena, montou-se a Tabela 5.2 com os dados obtidos em três campanhas desenvolvidas para cada ETE monitorada (ETE Onça e ETE Itabira). O monitoramento foi desenvolvido entre dezembro de 2008 e abril de 2009. Os resultados de metano dissolvido mostram valores dentro da faixa obtida para os reatores experimentais (pilotos e demonstração), e particularmente próximos entre si, seja entre valores de uma mesma ETE ou valores entre as ETE. A média de metano dissolvido se aproximou muito do valor de 20 mg.L^{-1} para as duas ETE. Com relação ao sulfeto, de uma maneira geral, os valores foram bem mais baixos, comparativamente aos dados dos reatores experimentais, e de maneira mais pronunciadamente baixos para a ETE Itabira. Possivelmente as concentrações de sulfato afluentes a essas ETE fossem menores.

Tabela 5.2 - Resultados das análises de metano e sulfeto dissolvidos para ETE escala real.

	ETE Onça		ETE Itabira	
	CH ₄ dissolvido (mg.L ⁻¹)	Sulfeto dissolvido (mgS.L ⁻¹)	CH ₄ dissolvido (mg.L ⁻¹)	Sulfeto dissolvido (mgS.L ⁻¹)
1ª campanha	19,9	8,1	20,8	2,1
2ª campanha	17,3	3,3	18,8	0,8
3ª campanha	21,6	3,3	21,9	1,4
Média	19,6	4,9	20,5	1,4
Desvio padrão	2,2	2,7	1,6	0,7

Pelas Figuras 5.7 e 5.8 têm-se as concentrações de metano e sulfeto no biogás dos reatores experimentais. Unicamente não foram geradas as concentrações para o reator R_{mod} na condição de 5 horas.

Primeiramente, a concentração de metano variou de 60 a 75%, em geral. Uma tendência pode ser retirada da Figura 5.7, a de que com o aumento do TDH a concentração de metano tende a crescer no biogás (de cerca de 63% em 5 horas para cerca de 74% em 12 horas). Cakir e Stenstrom (2005) explicam que quanto maior a concentração de matéria orgânica no esgoto afluente ao reator, maior será a produção relativa de biogás de fato (metano e dióxido de carbono) e menor será a quantidade percentual de nitrogênio no biogás. Isto porque esse

nitrogênio provém do próprio esgoto afluente, em concentração possivelmente pouco variável, em função de sua dissolução na massa líquida a partir do nitrogênio atmosférico. Na situação presente não houve aumento expressivo da concentração de DQO afluente, mas houve diminuição das vazões afluentes em função do aumento do TDH imposto. Como decorrência, houve diminuição relativa da quantidade de nitrogênio dissolvido que adentra o reator, pois, permitiu-se mais tempo de degradação da matéria orgânica e, conseqüentemente, maior geração de biogás propriamente dito.

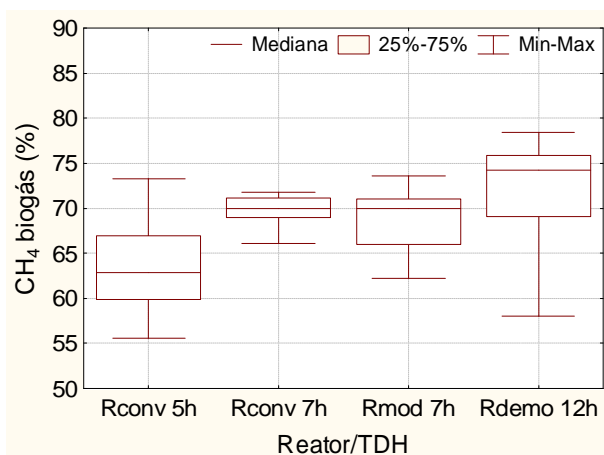


Figura 5.7 - Box-Plot dos dados de metano no biogás para os reatores UASB (sendo N = 34 no R_{conv} 5h; 18 no R_{conv} 7h; 21 no R_{mod} 7h; 38 no R_{demo} 12h)

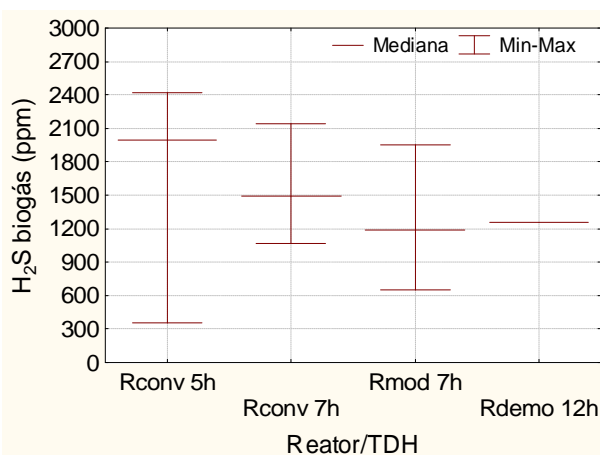


Figura 5.8 - Box-Plot dos dados de sulfeto no biogás para os reatores UASB (sendo N = 3 no R_{conv} 5h; 19 no R_{conv} 7h; 7 no R_{mod} 7h; 1 no R_{demo} 12h)

As medianas das concentrações de sulfeto no biogás variaram entre 1200 e 2000 ppm. Sendo que para o reator R_{conv} (5 horas) e R_{demo} somente foram obtidas 3 e 1 determinações de sulfeto no biogás, respectivamente, a partir da metodologia de lavagem em solução zinco alcalina. Além disso, as concentrações são naturalmente muito menores do que no caso do metano para se empreender o mesmo tipo de análise feita a partir da variação da composição com o TDH.

A partir da concentração dos constituintes na fase gasosa dos reatores pode-se determinar a concentração de saturação na massa líquida por meio da Lei de Henry. E com isso, se compara com as concentrações efetivamente medidas para se avaliar o grau de saturação que ocorreu. Com a particularidade de que para o sulfeto a concentração de saturação obtida é obviamente a de sulfeto livre, isto é o H₂S.

As Tabelas 5.3 e 5.4 mostram os dados calculados para as concentrações de saturação a partir das medianas das concentrações de metano e sulfeto no biogás, mostram também as medianas das concentrações medidas de metano e sulfeto dissolvidos. Além disso, a Tabela 5.4 faz o desconto do sulfeto que fica ionizado, isto é, o HS⁻. Portanto, para pH próximo a 6,8 (valor

mais comum medido para os efluentes destes reatores), cerca de 61% dos sulfetos totais são constituídos por sulfeto livre, o H_2S . Os dados com asterisco, para o reator R_{mod} , foram assumidos como iguais aos do reator R_{conv} , de forma a que pudesse ser calculado o grau de saturação para essa unidade na condição de 5 horas de TDH, pois que nessa condição não se obteve as concentrações referidas.

Tabela 5.3 - Cálculo do grau de saturação de metano dissolvido para os reatores UASB

Parâmetro	R_{conv}		R_{mod}		R_{demo}
	5	7	5	7	12
CH ₄ biogás (%)	62,9	69,9	62,9*	70	74,2
CH ₄ saturação (mg.L ⁻¹)	11,9	13,2	11,9	13,2	14,0
CH ₄ dissolvido (mg.L ⁻¹)	19,6	22,0	17,7	19,9	19,2
Grau saturação	1,65	1,67	1,49	1,51	1,37

* valores assumidos para efeito de cálculo como iguais aos do reator convencional

A partir dos valores de grau de saturação de metano colocados na Tabela 5.3 tem-se que os valores, em geral, situam-se próximos a 1,6 vezes à concentração de saturação dada pela Lei de Henry, o que configura supersaturação. Tal supersaturação configura-se bem menor que as reportadas por Hartley e Lant (2006) em seus cálculos simplificados efetuados a partir de dados de outros trabalhos, sendo que eles encontram como menor valor de supersaturação 1,9 e como maior 6,9 vezes. Muito provavelmente, nesse caso, houve uma superestimação da concentração de metano dissolvido nos efluentes em função das simplificações assumidas pelos autores, traduzidas por consideração de que toda a DQO do afluente não medida como DQO efluente ou como metano no biogás sairia dissolvida no efluente. Por sua vez, o trabalho de Pauss *et al.* (1990) também situaram a supersaturação de metano dissolvido, para efluentes de reatores anaeróbios, em ordem de grandeza bem maior, isto é, maior que 12 vezes. Naturalmente que as mensurações indiretas que esses autores fizeram para avaliar o grau de saturação do metano podem ter induzido a uma superestimação dos valores reais. Por fim, Hartley e Lant (2006), agora a partir de medições efetivas, avaliaram a supersaturação de metano dissolvido no efluente do reator anaeróbio AMBR com mistura a partir da recirculação do próprio biogás, e chegaram a valores que variaram entre cerca de 1 e 2, mas que na média situou-se em 1,6, portanto próximo dos valores obtidos na presente pesquisa.

De forma comparativa entre reatores, percebe-se ainda, a partir da Tabela 5.3, que para o reator R_{mod} o grau de supersaturação foi menor que para o reator R_{conv} , possivelmente em função da modificação no R_{mod} que permite uma maior agitação na região superior do separador trifásico (melhorando o coeficiente de transferência de massa). No que diz respeito

à avaliação para um mesmo reator entre diferentes TDH, percebe-se que o grau de saturação, aparentemente, não teria se alterado com o aumento de 2 horas no tempo de detenção hidráulica. Na verdade, o grau de supersaturação não variou, pois o aumento na concentração de metano no biogás, que eleva a concentração de saturação, foi acompanhado por um aumento na concentração de metano dissolvido medida. Ao passo que, para o reator R_{demo} , na escala demonstração, a supersaturação foi a menor, apesar do TDH ter sido bem maior que os dos reatores pilotos, isto é, a concentração de metano dissolvido foi a menor, apesar da concentração de metano no biogás ter sido a maior.

A Tabela 5.4 mostra o grau de supersaturação para o sulfeto dissolvido e, de uma maneira geral, os valores se aproximam bem mais da unidade, comparativamente ao grau de saturação do metano. O resultado de grau de saturação para o reator R_{demo} foi razoavelmente maior, mas resultou de uma única determinação para concentração de H_2S no biogás. Portanto, esses resultados de supersaturação de H_2S , somados aos resultados de supersaturação para o metano nos efluentes, estão em acordo com as considerações desenvolvidas por Pauss *et al.* (1990), segundo os quais, gases pouco solúveis como o metano estariam supersaturados em efluentes de reatores anaeróbios e gases muito solúveis, como o sulfeto de hidrogênio, estariam próximos à saturação.

Tabela 5.4 - Cálculo do grau de saturação de sulfeto dissolvido para os reatores UASB

Parâmetro TDH (h)	R_{conv}		R_{mod}		R_{demo}
	5	7	5	7	12
H_2S biogás (%)	0,200	0,149	0,200*	0,119	0,126
H_2S saturação	6,1	4,5	6,1	3,6	3,8
Sulfeto dissolvido ($mgS.L^{-1}$)	9,7	9,1	6,7	7,8	10,3
H_2S dissolvido ($mgS.L^{-1}$)	5,9	5,5	4,1	4,7	6,3
Grau saturação	0,98	1,22	0,67	1,31	1,64

*valores assumidos para efeito de cálculo como iguais aos do reator convencional

Numa comparação a partir da Tabela 5.4, entre reatores, não é possível afirmar a mesma coisa que para metano, isto é, que para H_2S dissolvido o reator R_{mod} apresentou tendência de menor grau de saturação que o reator R_{conv} . Mas de alguma forma, os resultados revelam certa tendência de maior grau de saturação com o maior TDH. No entanto, a não uniformidade ou mesmo falta de mais dados para os reatores não permite que se enfatize esta tendência. O valor de supersaturação relativamente elevado para o reator R_{demo} (1,64) deve ser bastante relativizado, pois foi gerado a partir de um único valor de H_2S no biogás.

A partir da formulação mostrada na Equação 5-2, desenvolveram-se os cálculos que resultaram nos valores de produção volumétrica de metano dissolvido. Tais valores, comparados com as produções de metano contido no biogás, retiradas dos gráficos mostrados nas Figuras 5.9 e 5.10 resultaram nos valores percentuais de perdas encontrados nas duas últimas colunas da Tabela 5.6, para o reator R_{conv} e para o reator R_{demo} .

Tais valores finais resultaram em perdas percentuais importantes, que se aproximaram de 39%, relativamente a todo o metano gerado no reator (dissolvido + biogás), e de 64%, relativamente ao metano capturado como biogás, dados estes no caso particular do reator R_{conv} no TDH 7 horas. De posse destes valores, entende-se que uma grande parte do metano gerado no reator, com ordem de grandeza próxima de 50% da parcela capturada como biogás, pode ser perdida dissolvida no efluente. No TDH 5 horas, o reator R_{conv} revelou valores maiores de perdas de 41 e 70%, respectivamente, relativamente ao total de metano gerado e ao total de metano no biogás.

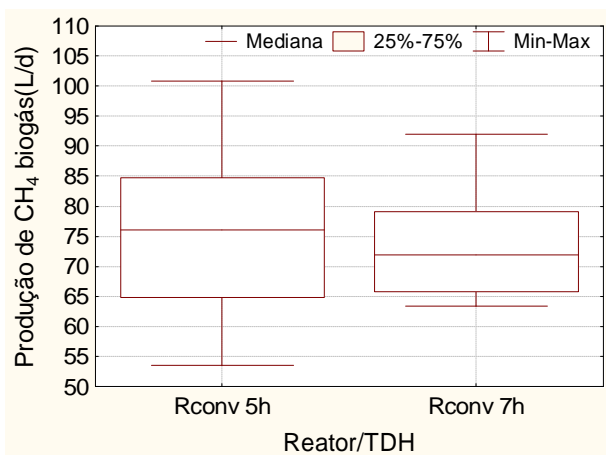


Figura 5.9 - Produção de metano no biogás do reator piloto R_{conv} (sendo N=21 no TDH 5 h; 17 no TDH 7 h)

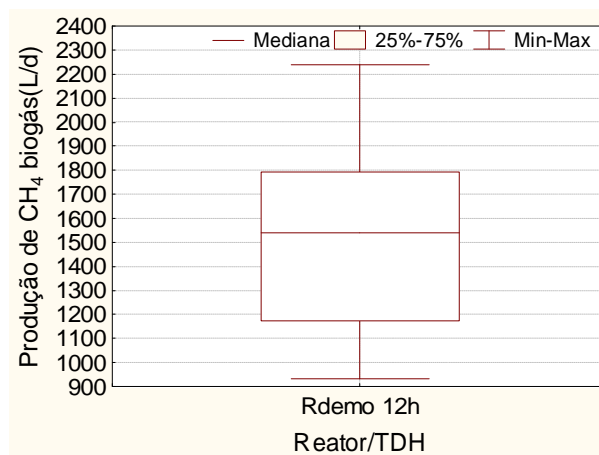


Figura 5.10 - Produção de metano no biogás do reator demonstração R_{demo} (sendo N=23)

Tabela 5.5 - Produção volumétrica de metano no biogás e dissolvido e perdas de metano dissolvido

Reator/TDH (h)	Produção volumétrica de CH_4 ($L \cdot d^{-1}$)		Perdas de CH_4 dissolvido (%) relativas a	
	Biogás	Dissolvido	Total de CH_4 no biogás	Total de CH_4 gerado
$R_{conv}/5$	76	53	70	41
$R_{conv}/7$	72	46	64	39
$R_{demo}/12$	1540	881	57	36

A seu turno, o reator R_{demo} demonstrou valores de perdas percentuais que foram razoavelmente menores do que para o reator piloto, mas ainda assim expressivos. As perdas atingiram os valores de 36 %, relativamente a todo o metano gerado no reator (dissolvido +

biogás), e 57 %, relativamente ao metano capturado com biogás.

Tais diferenças podem realmente estar relacionadas com o aumento do TDH praticado para o reator R_{conv} (de 5 para 7 horas) e ao ainda maior TDH praticado no reator R_{demo} (12 horas). Assim, com o maior TDH, a extensão da conversão da matéria orgânica tenderia a ser maior, o que implicaria em maior produção de metano, o qual não iria, em quantidade expressiva, para metano dissolvido, em função do elevado valor de supersaturação encontrado (próximo da concentração de saturação para atmosfera 100% de metano), mas sim incrementando a produção de biogás. Para atestar esta remoção mais elevada de DQO para os reatores com maior TDH, calculou-se, a partir de dados não mostrados neste trabalho, que a eficiência de remoção do reator R_{demo} , em termos das medianas das concentrações afluente total e efluente filtrada, foi de 86%, ao passo que para o reator R_{conv} a eficiência foi de 81% no TDH de 7 horas e 77% no TDH de 5 horas.

Para sulfeto, como a supersaturação é relativamente baixa ou não existe, o aumento do TDH tenderia a aumentar a supersaturação, pois o sulfeto que tem mais possibilidade de ser gerado, acaba por ir para a parcela solubilizada e não para parcela gasosa.

5.4 Conclusões

- As concentrações de gases dissolvidos (metano e sulfeto de hidrogênio) no efluente dos reatores UASB experimentais (escala piloto e escala demonstração) e em escala plena (ETE Onça e ETE Itabira) foram relativamente elevadas, tendo variado, em geral, de 17 a 22 mg.L⁻¹ e de 7 a 11 mgS.L⁻¹ para metano e sulfeto respectivamente. O caráter elevado das concentrações desses parâmetros está associado com a perda de potencial energético provocado pelo metano dissolvido e com a potencial emissão de maus odores provocada pelo sulfeto de hidrogênio;
- Aparentemente houve supersaturação importante relativamente à concentração de equilíbrio dada pela Lei de Henry para o metano no efluente de reatores anaeróbios (da ordem de 1,6 vezes). Para o sulfeto de hidrogênio, o grau de supersaturação foi menor e relativamente próximo da unidade, ou seja, perto da simples saturação descrita na Lei de Henry. Tais fatos podem ter explicação associada com as propriedades de solubilidade destes compostos, pois o metano sendo menos solúvel teria maior dificuldade de transferência de massa entre fases;

- Tempos de detenção hidráulica maiores repercutiram em maiores concentrações de metano no biogás, o que provavelmente ocorreu como função do maior grau de conversão da DQO com o TDH aumentado. Com isso, houve maior produção relativa de biogás por volume de esgoto afluente, conseqüentemente, o nitrogênio (N₂) dissolvido no esgoto afluente passou a representar menor importância no biogás;
- As perdas de metano dissolvido no efluente dos reatores UASB se situaram maiores que 50 % de todo o metano medido no biogás, e maiores que 30 % de todo o metano gerado no sistema (no biogás e dissolvido no efluente). Portanto, as perdas de potencial energético com a dissolução de metano no efluente são realmente importantes. Contudo, parece que os maiores TDH praticados nos reatores monitorados repercutiram em diminuição das perdas percentuais de metano dissolvido (da ordem de 10%) relativamente ao metano capturado no biogás. Possivelmente isso tenha acontecido em função do maior grau de conversão no TDH maior e da relativa maior facilidade da transferência de massa no grau de supersaturação que se atingiu.

6 AVALIAÇÃO DO DESPRENDIMENTO DE GASES NAS SUPERFÍCIES LÍQUIDAS DE REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO

Objetivo específico 2

6.1 Introdução

Segundo van Haandel e Lettinga (1994), as perdas de CH₄ de reatores UASB podem ser motivadas pela saída de CH₄ dissolvido no efluente e também como resultado da transferência deste gás da superfície da água no reator para atmosfera, dependendo isto do tamanho da superfície líquida e da presença ou não de uma cobertura na superfície do reator. Nesse sentido, evidencia-se uma rota de fuga de gases do reator que é a superfície líquida do decantador do reator UASB com fase gasosa não controlada.

Parece que o desprendimento do sulfeto dissolvido no efluente a partir da superfície do reator pode ser pequeno devido a sua elevada solubilidade em água. Contudo, o sistema olfativo humano é capaz de detectar odores em baixas concentrações e curtos intervalos de tempo (WEF, 1995). Talvez o mesmo não possa ser afirmado para o CH₄, em função da sua menor solubilidade. Mas maiores desprendimentos, certamente, devem ocorrer em estruturas nas quais se promove a agitação do líquido e a exalação desses gases para atmosfera (CAMPOS e PAGLIUSO, 1999).

O sulfeto de hidrogênio preocupa pelas suas características de mau cheiro (ovo podre) e também por propriedades de provocar corrosão em estruturas de aço, em vários tipos de metais e até mesmo em concreto. Segundo Gostelow *et al.* (2001) as emissões de odor afetam a qualidade de vida da população, acarretando insônia, perda de apetite, estresse psicológico e comportamento irracional, a depender do tempo de exposição e da concentração ambiental do gás odorante. Embora as estações de tratamento de esgotos mais modernas já venham implementando sistemas de controle de odor, aquelas estações pequenas e/ou localizadas próximas a centros povoados podem causar impactos à vizinhança.

Com relação ao metano, suas emissões para atmosfera têm provocado preocupações da comunidade científica, por se tratar de um gás que contribui cerca de 21 vezes mais que o gás carbônico para o efeito estufa. Segundo El Fadel e Massoud (2001), o CH₄ produzido de tratamento de esgotos constitui cerca de 5% do global de fontes de metano. Nesse contexto bastante atual de minoração dos efeitos do inevitável fenômeno de aquecimento global, a

diminuição de emissões de gases de efeito estufa e a substituição de fontes de energia não renováveis por renováveis, como as que utilizam biomassa, são estratégias que devem ser buscadas, inclusive em estações de tratamento de esgotos.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi quantificar o desprendimento dos gases CH₄ e H₂S nas superfícies líquidas de reatores UASB, quantificar fatores de emissão atmosférica potencial do CH₄ e carga anual de emissão atmosférica potencial de H₂S a partir do efluente de reatores UASB tratando esgoto doméstico.

6.2 Material e métodos complementar

6.2.1 Aparato experimental e condições operacionais

O aparato experimental neste objetivo foi constituído pelos três reatores UASB, os dois na escala piloto e o outro na escala de demonstração. As Figuras 6.1 e 6.2 mostram fotos dos reatores. Na Tabela 6.1 as condições operacionais aplicadas nos períodos experimentais para os reatores estudados são mostradas. Na Tabela 6.2 algumas características importantes para o presente objetivo específico são mostradas.

Tabela 6.1 - Condições operacionais aplicadas aos reatores UASB

Condição	Vazão (L.h ⁻¹)	TDH (h)		Reator	Duração (dias)	Período experimental
		Referência	Observado			
1	68	5	5,0	R _{conv} e R _{mod}	190	1
2	52	7	6,5	R _{conv} e R _{mod}	88	2
3	1115	12	12,5	R _{demo}	190	1

Tabela 6.2 – Diâmetros do decantador e separador e correspondentes áreas de superfícies líquidas

Características	Reatores UASB	
	R _{conv} / R _{mod}	R _{demo}
Diâmetro do decantador (m)	0,50	2,00
Diâmetro do separador (m)	0,10 ^a	0,40 ^b
Área da superfície líquida do separador (m ²)	0,0078	0,0962
Área da superfície líquida decantador (m ²)	0,1885	3,0160

^a: para o cálculo da área da superfície líquida do separador, assumiu-se que o diâmetro interno seria igual ao diâmetro externo, 0,10 m; ^b: para o cálculo da área da superfície líquida do separador, assumiu-se que o diâmetro interno seria de 0,35 m



Figura 6.1 - Vista do reator UASB, escala demonstração (R_{demo})



Figura 6.2 - Vista do decantador do reator UASB, escala piloto (R_{conv})

Especificamente com relação ao decantador dos reatores, houve algumas diferenças importantes, em função da escala das unidades. Nos reatores piloto a pequena dimensão permitiu a instalação de uma tampa que isolasse completamente a fase gasosa do decantador, ao passo que no decantador demonstração isso não seria possível, dessa forma utilizou-se uma câmara de fluxo que permitisse o monitoramento do desprendimento dos gases dissolvidos a partir dessa superfície líquida. Além disso, importa destacar que em todos os reatores houve a possibilidade de retenção da camada de espuma no decantador, seja por retentores (reatores piloto) ou por saída submersa do efluente (reator R_{demo}).

6.2.2 Pontos de amostragem e frequência das análises

As coletas foram pontuais sobre os pontos amostrais estabelecidos, seja na fase líquida ou na fase gasosa. Tais pontos são mostrados na Figura 6.3, em desenho esquemático, e são denominados pontos 1, 2, 3 (efluentes líquidos) e 4, 5 (efluentes gasosos).

O ponto amostral 1, em cada reator, tinha a particularidade de ser na parte superior do decantador, mas antes da região de influência da superfície do decantador (RISD). Após esse ponto o efluente seguia o fluxo na massa líquida até deixar o reator pela canaleta efluente (reatores piloto) ou pelos tubos perfurados submersos (reator demonstração). Já o ponto 2 era um ponto do efluente imediato do reator, exatamente após deixar a unidade.

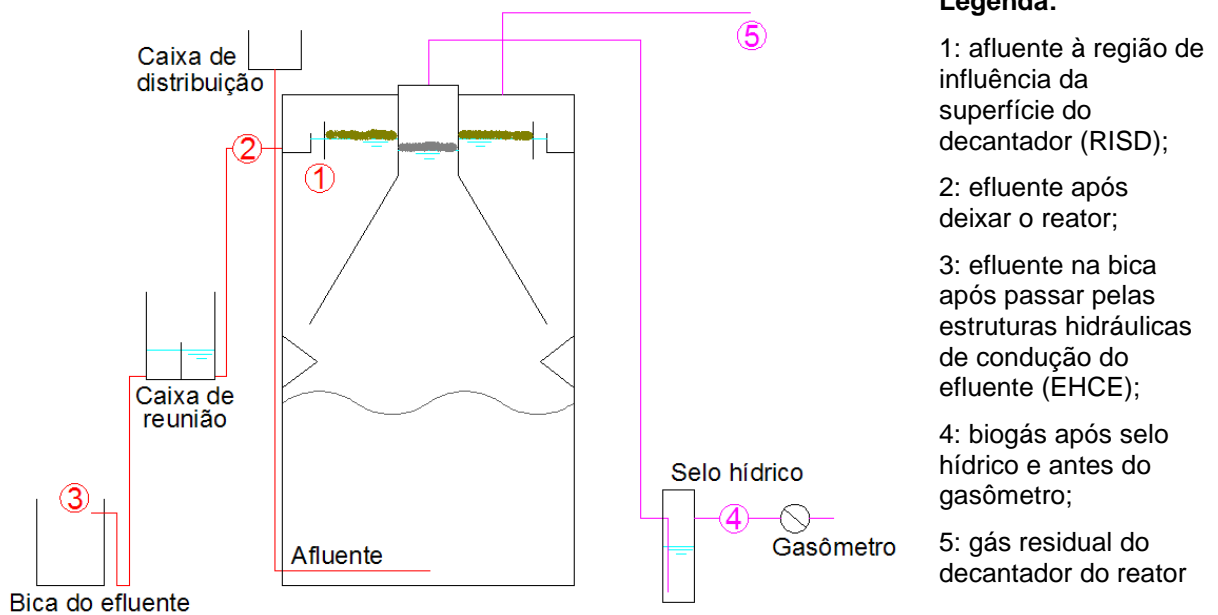


Figura 6.3 - Corte esquemático dos reatores mostrando os pontos monitorados

Por sua vez, o ponto 3 existiu apenas para o reator R_{demo} durante determinado tempo e não durante todo o período experimental. Este ponto tinha a particularidade de ser no final de uma tubulação que conduzia o efluente do reator. No percurso o efluente ainda passava por uma estrutura hidráulica de reunião das várias tubulações com efluente do reator, sendo que nessa estrutura havia vertedores e a mesma era totalmente aberta à atmosfera. A Figura 6.1 mostra tal estrutura e também as extremidades finais dos tubos com os efluentes do reator.

6.2.3 Medições das concentrações de metano e sulfeto no gás residual – reator R_{demo}

Utilizou-se da metodologia de câmara de fluxo (EKLUND, 1992) que visa à obtenção da taxa de emissão de gases de interesse em superfícies emissoras. A câmara de fluxo usada nos experimentos é mostrada na Figura 6.4. Esta câmara foi aplicada no reator R_{demo} que era totalmente aberto em sua superfície (R_{demo}). Para tanto, o aparato boiava na superfície do reator com sustentação de uma câmara de ar de bicicleta.

O esquema de fluxo para operação da câmara funcionou de modo que as vazões de entrada (ar limpo) e de saída (ar contaminado) fossem, respectivamente, de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Naturalmente, o excesso de ar limpo injetado deixava a câmara por um pequeno orifício na abóboda da câmara com a função de equilíbrio das pressões interna e externa. A Figura 6.5 mostra o esquema de funcionamento. Para que isso fosse feito, foi importante conhecer as vazões de operação das bombas. Para tanto se fez previamente uma calibração destas vazões

com a utilização de um medidor vazão de gás. Para que houvesse uma homogeneização do meio interno, fazia-se com que o sistema operasse durante 30 minutos (tempo necessário para atingir o estado estacionário no funcionamento da câmara), que é um tempo suficiente para o bombeamento de 4 vezes o volume interno. Somente após este tempo é que as coletas eram iniciadas.

Com o fluxo gasoso passando pela atmosfera da câmara, direcionava-se o fluxo de saída para ser amostrado, primeiramente para análise de metano e posteriormente para análise de sulfeto de hidrogênio. Para análise de metano, seringas de gás eram amostradas em coletas pontuais e, em laboratório, analisava-se imediatamente, por cromatografia a gás, utilizando-se de cromatógrafo Perkin Elmer, detector FID, fluxo de $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com o gás de arraste nitrogênio ultra-puro, coluna empacotada carbowax. A Figura 6.6 mostra o esquema da amostragem das seringas. Para análise de sulfeto de hidrogênio, o fluxo gasoso era lavado em um frasco lavador de gás, dotado de uma solução zinco alcalina (150 mL de solução de acetato de zinco a 22% adicionado a 850 ml de NaOH 2N). O volume de solução usada no frasco lavador foi, em geral, de 100 ml. O tempo de lavagem praticado, normalmente, foi de 10 minutos. A Figura 6.7 mostra um esquema para a amostragem por lavagem em frasco lavador. Após a solubilização do sulfeto de hidrogênio, por meio da lavagem do gás residual, era possibilitada a quantificação de sulfetos dissolvidos na fase líquida, para isso utilizou-se do método colorimétrico adaptado por Plas *et al.* (1992).



Figura 6.4 - Câmara de fluxo colocada na superfície do decantador do reator UASB.

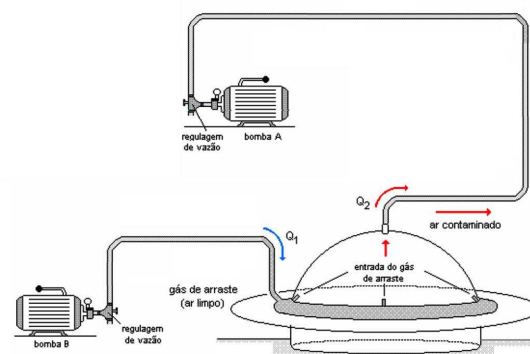


Figura 6.5 - Esquema de operação da câmara de fluxo ($Q_1 = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. $Q_2 = 1,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

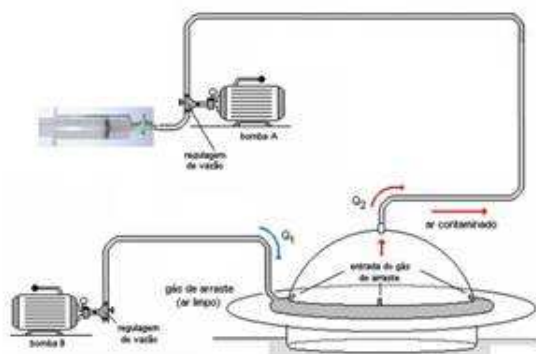


Figura 6.6 - Esquema com operação da câmara e amostragem de seringas para análise de metano.

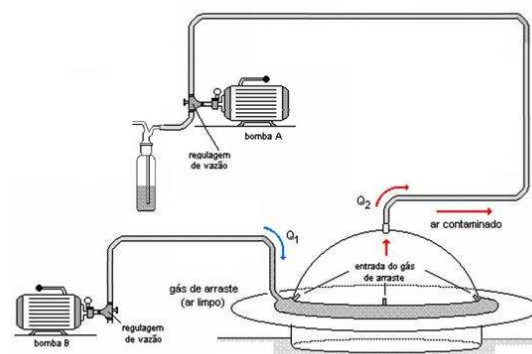


Figura 6.7- Esquema com operação da câmara e amostragem por lavagem para análise de sulfeto.

6.2.4 Medições das concentrações de metano e sulfeto no gás residual – reatores piloto

Em cada tampa dos reatores piloto havia dois orifícios dotados de adaptadores de PVC com rosca, um para possibilitar a conexão da mangueira da bomba de exaustão e outro para permitir a entrada de ar do ambiente externo. Além disso, tal qual recomendando para câmara dinâmica de fluxo, havia dispositivos (conexões e tubos perfurados) na parte interna da tampa para distribuição do ar de entrada.

As amostragens dos gases eram pontuais, mas antes de realizá-las se procedia à ligação da bomba de exaustão (bomba peristáltica) na vazão de $3,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Após o que se aguardava 45 minutos para que a atmosfera gasosa pudesse lavada (tempo maior do que o necessário para proporcionar 4 vezes o TDH do volume gasoso). Então, com a atmosfera gasosa do decantador devidamente isolada da atmosfera externa, por meio de selo hídrico criado nas canaletas, ajustava-se a bomba de exaustão para $1,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e esperavam-se mais 15 minutos para dar início às amostragens da fase gasosa e posteriormente da fase líquida.

Primeiramente, coletavam-se as amostras pontuais em seringas para a análise de metano no gás por cromatografia (da mesma forma que para o gás residual do decantador do reator R_{demo}). Posteriormente se fazia a fixação do sulfeto hidrogênio, na qual o fluxo gasoso era lavado em um frasco lavador de gás, também dotado da referida solução zinco alcalina. O volume de solução usada no frasco lavador foi de 50 mL. O tempo de lavagem praticado foi próximo de 10 minutos. Após a solubilização do sulfeto de hidrogênio, por meio da lavagem, a quantificação de sulfetos era feita utilizando-se também o método colorimétrico adaptado por Plas *et al.* (1992).

6.2.5 Cálculo das razões de desprendimento dos gases dissolvidos

As razões de desprendimento foram calculadas simplesmente pela multiplicação da concentração dos constituintes pela vazão de gás medida ou previamente sabida (vazões das bombas calibradas). Posteriormente, com a densidade de cada constituinte (a 25° C e 0,91 atm, para metano: 595 mg.L⁻¹, e sulfeto 1191 mg.L⁻¹), convertia-se a carga volumétrica desprendida em unidade mássica e posteriormente dividia-se pelas cargas de referência (sulfeto, metano, sulfato, DQO) e também por unidade de área da superfície emissora.

6.2.6 Cálculo dos fatores de emissão potencial de gás estufa

O cálculo dos fatores de emissão potencial de metano do efluente dos reatores se fez a partir das relações entre a carga de metano dissolvido (g.d⁻¹) no efluente e as cargas orgânicas afluente e removida (gDQO.d⁻¹). Para tanto se utilizou das medianas dos parâmetros, isto é, metano dissolvido e cargas orgânicas afluente e removida. Naturalmente, a consideração foi de que o metano dissolvido no efluente do reator encontrará condições de ser totalmente emitido para atmosfera.

6.3 Resultados e discussão

Para o cálculo das razões de desprendimento do biogás, primeiramente avaliou-se as concentrações (metano e sulfeto de hidrogênio) e vazões de biogás. As Figuras 6.8, 6.9, 6.10 e 6.11 mostram os gráficos box-plot (medianas, percentis e extremos) dos dados monitorados. Como para as concentrações de H₂S no biogás houve poucos dados, o gráfico box-plot foi reduzido, simplesmente, à mediana e aos extremos.

Na Figura 6.8 têm-se os dados de concentração de metano no biogás, a partir desse gráfico percebe-se que a concentração de metano aumentou com o aumento do TDH e que, em geral a concentração se situou na faixa de 60 a 75% (v/v). Na Figura 6.9 têm-se os dados de concentração de sulfeto no biogás, por eles se percebe que, apesar dos poucos dados, especialmente para os reatores R_{conv} 5h e R_{demo} 12h, em geral, a concentração variou de 1200 a 2000 ppm, considerando a mediana.

Nas Figuras 6.10 e 6.11 se observam as produções de biogás para os reatores. O que chama atenção é mais baixa produção do reator R_{mod} 7h, que é o reator UASB modificado, mas tal fenômeno é objeto de outro trabalho de doutorado. A produção volumétrica de biogás foi

transformada a partir da divisão da mediana dos dados pela vazão afluyente que se praticou em cada unidade. Esta análise faz sentido já que a DQO dos afluentes, nos dois períodos, foi razoavelmente semelhante. Como resultado chegou-se a valores de 1,7 a 2,1 m³ de biogás por m³ de esgoto afluyente, em condições ambientes próximas a 25°C, para os reatores R_{conv}, no TDH de 5 quanto de 7 horas, e para o R_{demo}. No entanto, realmente a produção do reator R_{mod} se situou bem abaixo dessa faixa, em cerca de 1,3 m³.m⁻³.

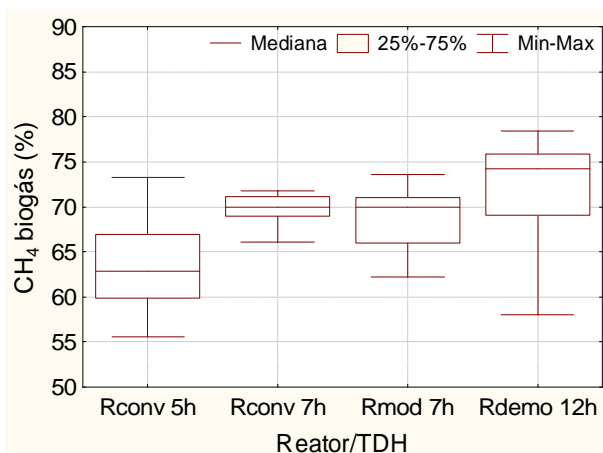


Figura 6.8 - Box-Plot dos dados de metano no biogás para os reatores UASB (sendo N = 34 no R_{conv} 5h; 8 no R_{conv} 7h; 21 no R_{mod} 7h; 38 no R_{demo} 12h)

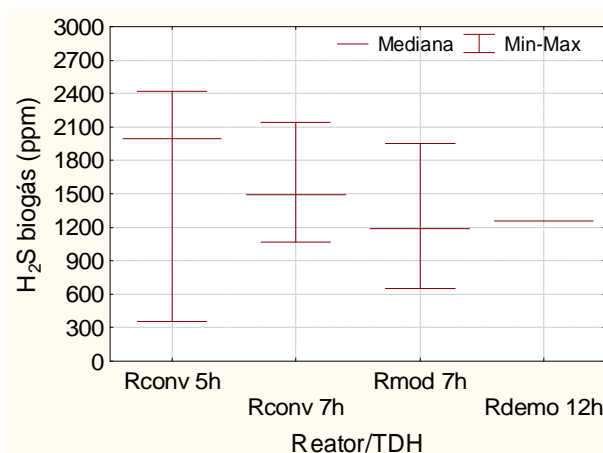


Figura 6.9 - Box-Plot dos dados de sulfeto no biogás para os reatores UASB (sendo N = 3 no R_{conv} 5h; 19 no R_{conv} 7h; 7 no R_{mod} 7h; 1 no R_{demo} 12h)

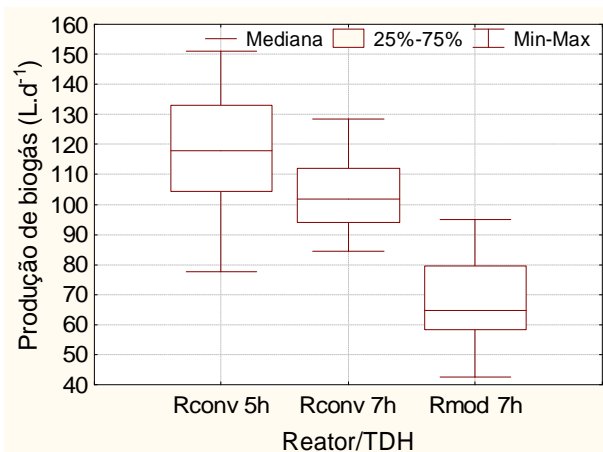


Figura 6.10 - Produção de biogás dos reatores piloto (sendo N = 28 no R_{conv} 5h; 18 no R_{conv} 7h; 16 no R_{mod} 7h)

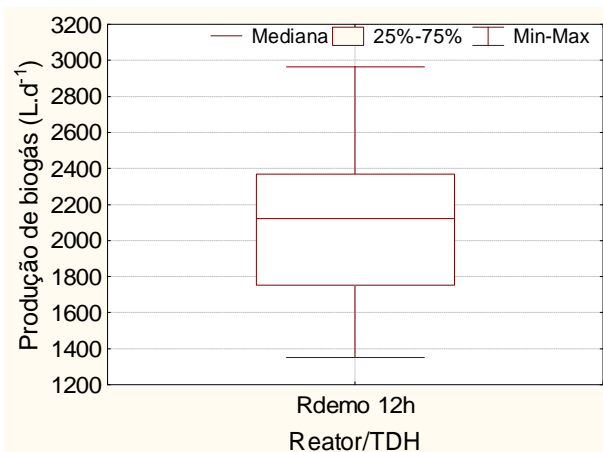


Figura 6.11 - Produção de biogás do reator R_{demo} (sendo N=28)

Para o cálculo das razões de desprendimento no decantador, primeiramente avaliou-se as concentrações (metano e sulfeto) no gás residual. Por sua vez, as vazões de gás foram constantes e determinadas pelas bombas utilizadas (1,7 L.min⁻¹ para os reatores piloto e 5 L.min⁻¹ para reator demonstração).

As Figuras 6.12 e 6.13 mostram os gráficos com as concentrações obtidas e como destaques desses resultados têm-se que as concentrações para o reator R_{mod} , em geral, se apresentam maiores que as para o reator R_{conv} , com exceção para o reator R_{mod} 5h. Digno de nota é que as concentrações do gás residual do reator R_{demo} foram comparativamente bastante reduzidas. No entanto, há que se considerar que para esse reator, seguindo-se a rigor a metodologia da câmara de fluxo, utilizou-se uma maior vazão de entrada no “head space” da câmara ($5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Assim, a maior vazão de entrada promove uma maior diluição do metano e sulfeto desprendido na superfície do decantador. Contudo, como foi mostrado na revisão de literatura, tal diferença não deve repercutir em aumento ou diminuição do desprendimento para os gases em questão

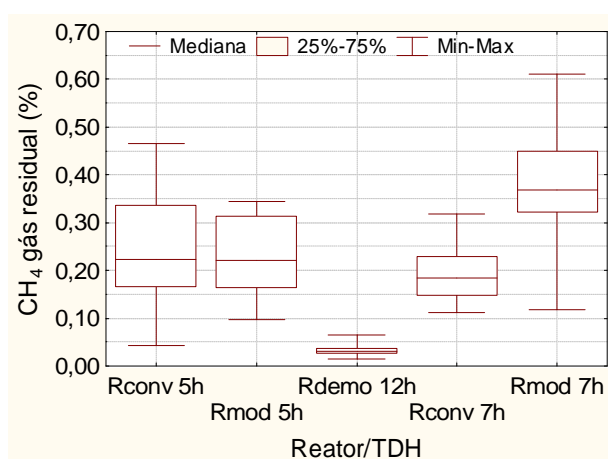


Figura 6.12 - Box-Plot dos dados de metano no gás residual para os reatores UASB (sendo $N = 25$ no R_{conv} 5h; 13 no R_{mod} 5h; 10 no R_{demo} 12h; 19 no R_{conv} 7h; 18 no R_{mod} 7h)

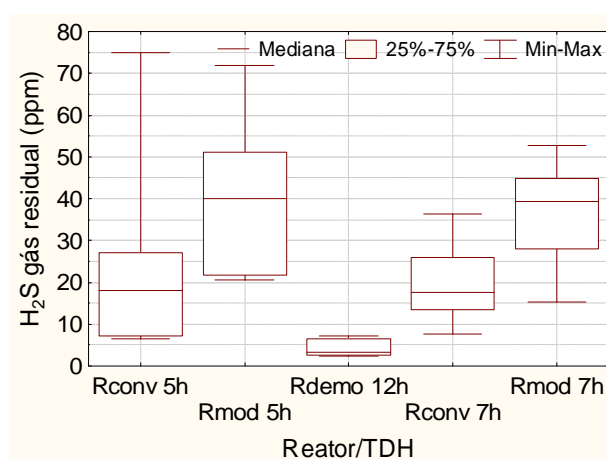


Figura 6.13 - Box-Plot dos dados de sulfeto no gás residual para os reatores UASB (sendo $N = 9$ no R_{conv} 5h; 7 no R_{mod} 5h; 6 no R_{demo} 12h; 18 no R_{conv} 7h; 14 no R_{mod} 7h)

Portanto, para a avaliação dos desprendimentos, calcularam-se as razões de desprendimento que são mostradas na Tabela 6.3. A partir dos dados já apresentados e das cargas afluentes de sulfato e DQO e das cargas efluentes de sulfeto e metano dissolvidos, calcularam-se razões mássicas do constituinte emitido (CH_4 e H_2S), nas superfícies dos reatores (interior do separador e decantador), em relação aos referidos parâmetros de monitoramento do afluente ou efluente. Como pode ser visto pela Tabela 6.3, tem-se que, as faixas de variação das razões de desprendimento calculadas para CH_4 são de $0,93$ a $1,63 \text{ gCH}_4/\text{gCH}_{4\text{efl}}$ na superfície do separador trifásico e de $0,06$ a $0,21 \text{ gCH}_4/\text{gCH}_{4\text{efl}}$ na superfície do decantador. De outra forma, ter-se-ia que essas mesmas razões seriam de 93 a 163% do metano dissolvido no efluente que adentra à região de influência da superfície do decantador (RISD), desprendido para a atmosfera do separador, e de 6 a 21% do metano dissolvido no mesmo efluente, desprendido para a atmosfera do decantador. Ainda com relação ao metano, tem-se que as

razões de desprendimento na unidade $\text{gDQO}_{\text{CH}_4}/\text{gDQO}_{\text{afl}}$ variaram de 0,170 a 0,312 para a atmosfera do separador trifásico e de 0,011 a 0,034 para a atmosfera do decantador. Na interpretação percentual, tem-se que de 17 a 31% da DQO afluyente seria desprendida como metano na superfície do separador e que de 1,1 a 3,4% da DQO afluyente seria desprendida como CH_4 através da superfície do decantador.

Em uma avaliação comparativa para as razões de desprendimento entre as condições experimentais, percebe-se que um maior TDH implica numa maior razão de desprendimento do CH_4 no interior do separador trifásico. Aparentemente este fato poderia ser motivado pelo crescimento da concentração de metano no biogás com o aumento do TDH.

Tabela 6.3 - Razões de desprendimento de CH_4 e nas superfícies do separador e do decantador dos reatores UASB

Superfície/Reator/TDH	Mediana		Carga (g.d^{-1})		Razão de desprendimento	
	CH_4 (%)	Vazão de gás (L.d^{-1})	CH_4 efl.	DQO_{afl}	$\frac{\text{gCH}_4}{\text{gCH}_4 \text{ efl}}$	$\frac{\text{gDQO}_{\text{CH}_4}}{\text{gDQO}_{\text{afl}}}$
Separador/ $\text{R}_{\text{conv}}/5\text{h}$	63	118	34,8	768	1,27	0,231
Separador/ $\text{R}_{\text{conv}}/7\text{h}$	70	102	30,0	635	1,42	0,268
Separador/ $\text{R}_{\text{mod}}/7\text{h}$	70	64,6	29,0	635	0,93	0,170
Separador/ $\text{R}_{\text{demo}}/12\text{h}$	74	2121	574,3	12000	1,63	0,312
Decantador/ $\text{R}_{\text{conv}}/5\text{h}$	0,23	2448	34,8	768	0,10	0,017
Decantador/ $\text{R}_{\text{conv}}/7\text{h}$	0,18	2448	30,0	635	0,09	0,017
Decantador/ $\text{R}_{\text{mod}}/5\text{h}$	0,22	2448	31,6	768	0,10	0,017
Decantador/ $\text{R}_{\text{mod}}/7\text{h}$	0,37	2448	25,9	635	0,21	0,034
Decantador/ $\text{R}_{\text{demo}}/12\text{h}$	0,03	180000*	574,3	12000	0,06	0,011

* A vazão da bomba de ar foi multiplicada por 25, pois é o fator que amplia a área amostrada para a área total da superfície do decantador.

Com relação às razões de desprendimento de H_2S , tem-se que o sulfeto foi desprendido em razões que variaram de 0,008 a 0,016 $\text{gS}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{gS}_{\text{sulfeto efl}}$ para a atmosfera do interior do separador e de 0,003 a 0,012 $\text{gS}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{gS}_{\text{sulfeto efl}}$ para a atmosfera do decantador. De outra forma, pode-se entender que o sulfeto é emitido em razões que variam de 0,8 a 1,6 % do sulfeto que está contido no efluente do reator (antes de passar pela RISD), na superfície do decantador, e de 0,3 a 1,2 % do sulfeto no mesmo ponto, na superfície do decantador. Ainda com relação à Tabela 6.4, percebe-se que o sulfeto apresentou razões de desprendimento de 0,005 a 0,012 $\text{gS}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{gS}_{\text{SO}_{4\text{afl}}}$ para a atmosfera do separador e de 0,002 a 0,006 $\text{gS}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{gS}_{\text{SO}_{4\text{afl}}}$ para a atmosfera do decantador. Com a interpretação percentual, ter-se-ia que o sulfeto foi desprendido em níveis de 0,5 a 1,2% do enxofre que adentra o reator na forma de

sulfato, a partir da superfície do separador, e em níveis de 0,2 a 0,6 % do enxofre afluente como sulfato, a partir da superfície do decantador. A comparação entre unidades das razões de desprendimento de H₂S revela valores bem semelhantes em função da proximidade que tiveram as concentrações de sulfato afluente e de sulfeto efluente. Naturalmente, pois grande parte do enxofre como sulfato afluente foi convertido a sulfeto efluente por meio da sulfato-redução.

Tabela 6.4 - Razões de desprendimento de H₂S nas superfícies do separador e do decantador dos reatores UASB

Superfície/Reator/TDH	Mediana		Carga (g.d ⁻¹)		Razão de desprendimento	
	H ₂ S (ppm)	Vazão de gás (L.d ⁻¹)	Sulfeto _{efl.}	SO ₄ _{afl.}	$\frac{\text{gS-H}_2\text{S}}{\text{gSulfeto}_{\text{efl.}}}$	$\frac{\text{gS-H}_2\text{S}}{\text{gS-SO}_4_{\text{afl.}}}$
Separador/R _{conv} /5h	1998	118	17,1	71,0	0,016	0,012
Separador/R _{conv} /7h	1488	102	11,8	58,0	0,015	0,009
Separador/R _{mod} /7h	1189	64,6	10,9	58,0	0,008	0,005
Separador/R _{demo} /12h	1260	2121	251,0	1068,0	0,013	0,009
Decantador/R _{conv} /5h	24	2448	17,1	71,0	0,004	0,003
Decantador/R _{conv} /7h	20	2448	11,8	58,0	0,005	0,003
Decantador/R _{mod} /5h	33	2448	10,9	71,0	0,009	0,004
Decantador/R _{mod} /7h	39	2448	9,4	58,0	0,012	0,006
Decantador/R _{demo} /12h	3	180000*	251,0	1068,0	0,003	0,002

* A vazão da bomba de ar foi multiplicada por 25, pois é o fator que amplia a área amostrada para a área total da superfície do decantador.

Uma simples comparação entre as razões de desprendimento de sulfeto e metano permite a clara constatação de que o metano, de fato, se apresenta muito mais volátil que o sulfeto, tanto na superfície do separador quanto na superfície do decantador. A respeito das menores razões de desprendimento na superfície do decantador do reator R_{demo}, possivelmente se relacione com a forma com que o efluente deixa o reator. Isso porque no reator R_{conv} há uma queda hidráulica entre o decantador e a canaletta de condução do efluente, ao passo que no reator R_{demo} o efluente deixa o reator em um regime hidráulico menos turbulento em função da saída submersa com os tubos perfurados. Mas essa diferença é pequena possivelmente porque a queda hidráulica também é pequena.

Para o reator UASB R_{mod}, percebe-se que tanto nas razões de desprendimento de metano quanto nas razões de sulfeto, para a superfície do separador, se têm valores inferiores relativamente aos dos reatores convencionais, enquanto que para a superfície do decantador se têm valores superiores. Possivelmente este fato se relacione com modificação física nessa

unidade, sobretudo em função da existência de aberturas de comunicação do interior do separador com o decantador. Tal condição possibilitaria um maior escape de pequenas bolhas de gás do separador para o decantador o que, naturalmente, incrementaria o desprendimento na superfície do decantador, ao passo que diminuiria o desprendimento na superfície do separador.

Para o cálculo da carga de desprendimento por unidade de área, simplesmente dividiu-se a carga desprendida do constituinte pela área de cada superfície líquida, como mostrado na Tabela 6.5. A análise desse parâmetro mostra-se relevante porque permite a interpretação do efeito de algumas variáveis de interesse. Como por exemplo, o aumento do TDH produz, para intervalo de tempo fixado, uma menor entrada de DQO e sulfato, conseqüentemente, menor geração de gases (metano e sulfeto de hidrogênio). Neste caso, se a transferência para a fase gasosa é uma etapa limitante no processo, isto não deveria alterar muito o desprendimento no separador. Mas se não é etapa limitante, o desprendimento tenderia a ser bastante diminuído, tal qual ocorreu para o sulfeto com aumento de 5 para 7 horas de TDH (desprendimento na superfície do separador). Por outro lado, este argumento evidencia a dificuldade de transferência de massa para o metano. Naturalmente que, nesse contexto, a diminuição da agitação provocada pela menor geração de biogás, no menor TDH, não deve ser um fator de grande influência, pois esse efeito é pouco diferenciador. A interpretação dos desprendimentos do separador do reator R_{demo} , ajuda neste entendimento. Pois, a princípio, os desprendimentos são bem maiores, principalmente para metano, enquanto que para sulfeto crescem relativamente ao desprendimento da condição de TDH 7 horas. No entanto, há que se ponderar que, este reator possui uma área de desprendimento no separador relativamente menor. Naturalmente que, em se considerando essa área maior, haveria uma diminuição do desprendimento proporcional ao aumento da área. Com isso, essa diminuição hipotética deixaria o desprendimento de metano, na condição de TDH 12 horas, mais próximo dos correspondentes desprendimentos para os TDH menores, comparativamente ao desprendimento de sulfeto. Portanto, isto mostra que a diminuição da produção de biogás influencia mais o desprendimento do sulfeto do que do metano.

Por fim, a Tabela 6.5 mostra também a carga desprendida de H_2S e CH_4 na superfície do do decantador dos reatores. Para esses desprendimentos, entende-se que, nos menores TDH há menor desprendimento, possivelmente porque há menor geração de gases dissolvidos, para um mesmo tempo, e também porque no menor TDH a perturbação na superfície líquida é

menor, gerando menor desprendimento. O desprendimento é ainda menor no reator R_{demo} porque a saída é ainda menos agitada como decorrência da saída do efluente por tubos submersos.

Tabela 6.5 – Carga desprendida de H_2S e CH_4 por unidade de área nas superfícies do separador e do decantador dos reatores UASB convencionais

Superfície/Reator/TDH	Desprendimento por área	
	$gS_{H_2S}.d^{-1}.m^{-2}$	$gCH_4.d^{-1}.m^{-2}$
Separador/ R_{conv} /5h	35,8	5636
Separador/ R_{conv} /7h	23,0	5413
Separador/ R_{demo} /12h	33,1	9713
Decantador/ R_{conv} /5h	0,59	28,5
Decantador/ R_{conv} /7h	0,49	22,3
Decantador/ R_{demo} /12h	0,21	11,0

Com a intenção de aprofundar a percepção do efeito dos desprendimentos verificados, particularmente na superfície do decantador (superfície da RISD), desenvolveram-se os gráficos que se encontram nas Figuras 6.14 a 6.17. Por esses gráficos, comparando-se sempre ponto afluente com efluente para um mesmo TDH, de uma maneira geral, se percebe que há realmente uma queda na concentração do gás dissolvido (metano ou sulfeto). Os testes estatísticos de Wilcoxon para amostras dependentes e pareadas com um nível de significância de 5%, quase na totalidade dos casos, comprovaram as diferenças, com exceção para o reator R_{mod} 5h para sulfeto (Figura 6.17). Particularmente, houve a comprovação da diferença estatística no caso do reator R_{demo} para sulfeto (Figura 6.13), entre os pontos afluente e efluente a RISD, mas nitidamente esta diferença ocorre no sentido de crescimento de afluente para efluente.

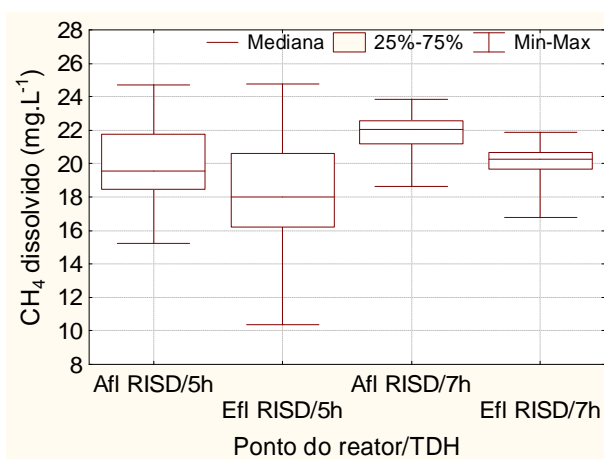


Figura 6.14 - Box-Plot dos dados de metano dissolvido para o reator R_{conv} (sendo $N = 28$ no Afl/5h, 26 no Efl /5h, 21 no Afl /7h e 21 no Efl /7h)

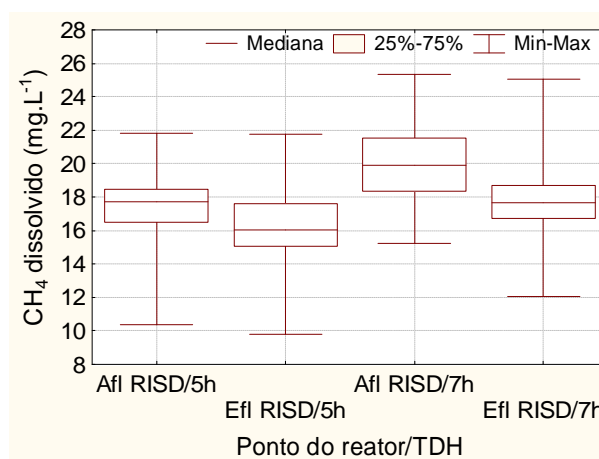


Figura 6.15 - Box-Plot dos dados de metano dissolvido para o reator R_{mod} (sendo $N = 16$ no Afl /5h, 14 no Efl /5h, 21 no Afl /7h e 19 no Afl/7h)

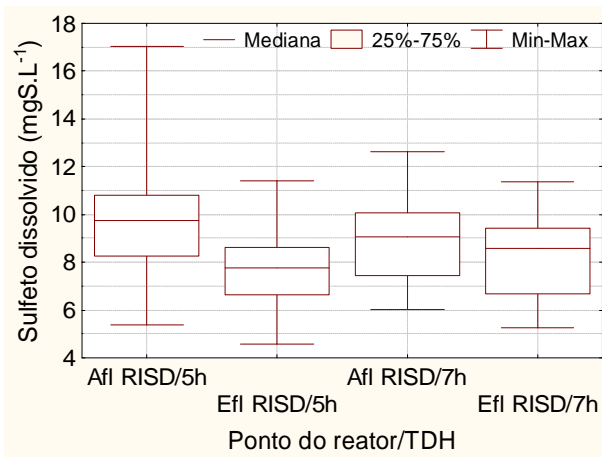


Figura 6.16 - Box-Plot dos dados de sulfeto dissolvido para o reator R_{conv} (sendo $N = 20$ no Afl /5h, 20 no Efl /5h, 21 no Afl /7h e 21 no Efl /7h)

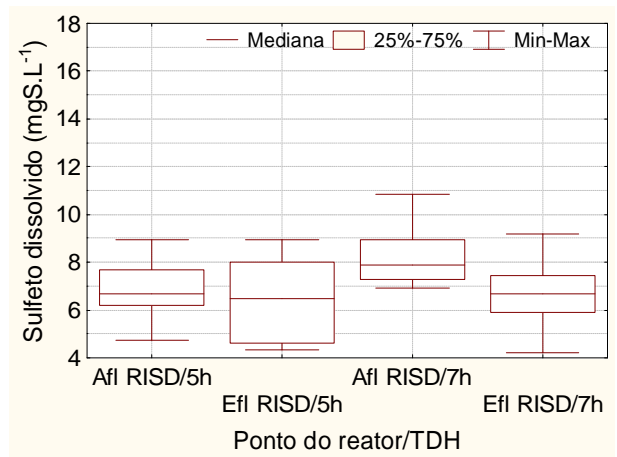


Figura 6.17 - Box-Plot dos dados de sulfeto dissolvido para o reator R_{mod} (sendo $N = 7$ no Afl /5h, 7 no Efl /5h, 21 no Afl /7h e 18 no Efl/7h)

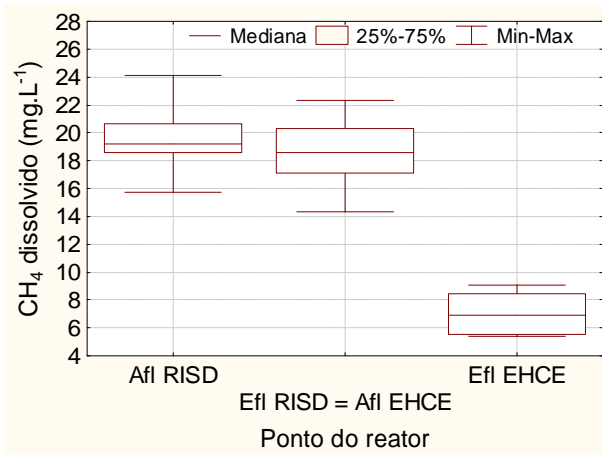


Figura 6.18 - Box-Plot dos dados de metano dissolvido para o reator R_{demo} (sendo $N = 32$ no Afl RISD, 32 no Efl RISD, 11 no Efl EHCE)

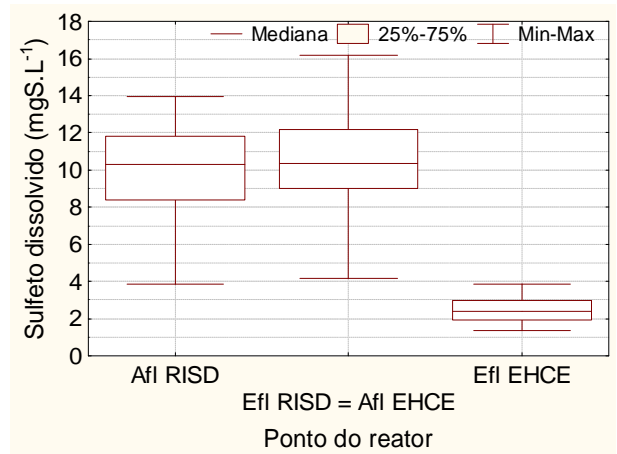


Figura 6.19 - Box-Plot dos dados de sulfeto dissolvido para o reator R_{demo} (sendo $N = 23$ no Afl RISD, 23 no Efl RISD, 12 no Efl EHCE)

Apesar disso, se conclui que, mesmo que tenha havido as diferenças no sentido de remoção de metano e sulfeto da fase líquida, a remoção dos constituintes gasosos do efluente ao passar pela região da superfície do decantador (RISD) representa um efeito prático muito pequeno. Isto é, a grande parcela do metano ou sulfeto dissolvido na massa líquida do decantador ainda permanece dissolvida no líquido que deixa o reator. Ademais, tem-se que considerar outro possível efeito, o qual não é tratado nesse objetivo específico, que seria a oxidação de metano e/ou sulfeto na camada de espuma que se desenvolve na superfície do decantador. Portanto, a queda que se verifica nas concentrações efluentes seria devida a estes dois processos, quais sejam desprendimento e oxidação.

Adicionalmente, percebe-se, pelas Figuras 6.18 e 6.19, que a diferença entre os pontos afluente e efluente a EHCE (estrutura hidráulica de condução do efluente) é grande, tanto para

metano quanto para sulfeto. Os testes estatísticos (Wilcoxon para amostras dependentes e pareadas) confirmaram essas relatadas diferenças a um nível de significância de 5%. Dessa forma, entende-se que se mais do que 60% do metano se desprende e mais do que 80% do sulfeto se desprende ou oxida em um trecho pequeno de tubulação e vertedores próximos do reator R_{demo} , em trechos pouco maiores, a remoção da fase líquida poderá ser total. Portanto, poder-se-ia considerar que, potencialmente, todo esse metano e sulfeto dissolvidos no efluente tenderão a ser desprendidos para a atmosfera (metano e sulfeto) e/ou oxidado (sulfeto) já que, como acontece atualmente, pouco ou nenhum cuidado se tem com o gerenciamento desses constituintes dissolvidos no efluente de reatores UASB.

Calcularam-se, então, os fatores de emissão, mostrados na Tabela 6.6, considerando toda a concentração de metano contida no efluente imediato dos reatores (ponto efluente da RISD ou afluyente a EHCE). Para o reator modificado não foram calculados os fatores de emissão na unidade por grama de DQO removida.

Tabela 6.6 - Cargas de DQO e de metano dissolvido e fatores de emissão de metano

Reator/TDH	DQO (g.d^{-1})		CH_4 dissolvido (g.d^{-1})	Fator de emissão de metano	
	Afluente	Removida		$\text{gCH}_4 \cdot (\text{gDQO}_{\text{afl.}})^{-1}$	$\text{gCH}_4 \cdot (\text{gDQO}_{\text{rem.}})^{-1}$
$R_{\text{conv}}/5\text{h}$	768	539	28,9	0,038	0,054
$R_{\text{conv}}/7\text{h}$	635	446	25,2	0,040	0,057
$R_{\text{mod}}/5\text{h}$	768	-	26,6	0,035	-
$R_{\text{mod}}/7\text{h}$	635	-	21,2	0,033	-
$R_{\text{demo}}/12\text{h}$	12295	7700	508,3	0,041	0,066

Os fatores de emissão obtidos para os reatores convencionais variaram de 0,038 a 0,041 $\text{gCH}_4 \cdot (\text{gDQO}_{\text{afl.}})^{-1}$ e de 0,054 a 0,066 $\text{gCH}_4 \cdot (\text{gDQO}_{\text{rem.}})^{-1}$, que podem ser contrastados com os fatores de emissão teóricos considerados para o tratamento anaeróbico sem captura e destinação correta do metano gerado, que seriam de 0,250 $\text{gCH}_4 \cdot (\text{gDQO}_{\text{rem.}})^{-1}$ e de cerca de 0,200 $\text{gCH}_4 \cdot (\text{gDQO}_{\text{afl.}})^{-1}$, de acordo com as informações contidas no guia para inventário de emissões de gases de efeito estufa (IPCC, 2006). Para o reator R_{mod} os valores são um pouco menores, atingindo os valores de 0,033 e 0,035 $\text{gCH}_4 \cdot (\text{gDQO}_{\text{rem.}})^{-1}$.

Para se ter uma noção do real impacto desses fatores de emissão de gás de efeito estufa, poder-se-ia considerar que metade da população brasileira teria tratamento de esgotos por reatores UASB, o que é algo perfeitamente possível em continuando a tendência atual nos projetos de estações de tratamento. Portanto, cerca de 80.000.000 habitantes, com uma contribuição per capita de 100 $\text{gDQO} \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$, em um ano, considerando o fator de emissão

de $0,040 \text{ gCH}_4.\text{gDQO}_{\text{af}}^{-1}$, geraria cerca de 117 GgCH_4 .

Foram publicados recentemente pelo Ministério da Ciência e Tecnologia do governo federal brasileiro (MCT, 2009), em comunicação que antecipa, com algumas ressalvas, os resultados dos novos inventários nacionais (e atualiza os antigos) das emissões de gases de efeito estufa. Os valores reportados são de 18.972 e 393 GgCH_4 para o ano de 2005, respectivamente, para emissões totais de metano e emissões específicas para esgotos domésticos.

A partir destes valores, fazendo-se a comparação com o valor calculado de emissão devida unicamente ao metano dissolvido (117 GgCH_4), pode-se concluir que, se por um lado é um valor pequeno comparado ao total de emissões nacionais de metano (cerca de $0,6\%$), ainda seria um valor importante comparado com a emissão devidas aos esgotos domésticos (cerca de 30%). Contudo, há que se relativizar estas comparações percentuais, pois em um cenário é projetado uma situação futura ($80.000.000$ habitantes com tratamento do esgoto por reator UASB) e em outro cenário tem-se valores passados de 2005 para as emissões.

Por fim, para se calcular a perda (desprendimento e oxidação) potencial anual de sulfeto a partir de todo o sulfeto dissolvido no efluente do reator, tem-se que considerar a concentração de sulfeto, a qual por este estudo foi cerca de $10,0 \text{ mgS.L}^{-1}$. Considerando $80.000.000$ habitantes, com uma contribuição per capita de $150 \text{ L.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, em um ano, assumindo um fator de remoção total (por desprendimento e oxidação) de $0,010 \text{ gS.L}^{-1}$ de esgoto efluente, gerar-se-ia cerca de 43.800 toneladas de enxofre perdidas por ano. Considerando-se a produção anual brasileira de enxofre como 398.000 toneladas de enxofre (BRASIL, 2006), essas perdas representariam cerca de 11% da produção brasileira. Com isso, segundo os princípios de desenvolvimento sustentável, seria totalmente interessante para a sociedade moderna aproveitar esse recurso e não emitir um poluente para a atmosfera.

6.4 Conclusões

- O metano e o sulfeto foram desprendidos mais na superfície do separador trifásico do que na superfície do decantador dos reatores UASB. A explicação para isso deve se relacionar com o processo de formação de bolhas que se dá na zona de digestão, sendo que as bolhas são direcionadas para a superfície do separador. Além disso, o sulfeto de hidrogênio apresentou desprendimentos reduzidos em relação aos do metano, fato naturalmente relacionado com a maior solubilidade relativa do sulfeto.

- O sulfeto foi desprendido da fase líquida em razões próximas de 0,015 $\text{gS}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{gS}_{\text{sulfeto}_{\text{efl.}}}$ para a atmosfera do interior do separador e de 0,005 $\text{gS}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{gS}_{\text{sulfeto}_{\text{efl.}}}$ para a atmosfera do decantador. Também apresentou razões de desprendimento próximas de 0,010 $\text{gS}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{gS}_{\text{SO}_{4\text{afl}}}$ para a atmosfera do separador e de 0,003 $\text{gS}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{gS}_{\text{SO}_{4\text{afl}}}$ para a atmosfera do decantador. Com relação às razões de desprendimento de metano, foram próximas de 1,30 $\text{gCH}_4/\text{gCH}_{4\text{efl}}$ na superfície do separador trifásico e de 0,10 $\text{gCH}_4/\text{gCH}_{4\text{efl}}$ na superfície do decantador. Na unidade $\text{gDQO}_{\text{CH}_4}/\text{gDQO}_{\text{afl}}$ o desprendimento se aproximou de 0,25 para a atmosfera do separador trifásico e de 0,017 para a atmosfera do decantador.
- Para os reatores UASB convencionais, percebeu-se que um maior TDH implicaria em uma maior razão de desprendimento do metano na superfície do separador trifásico. Aparentemente este fato seria motivado pelo crescimento da concentração de metano no biogás com o aumento do TDH em função da maior produção relativa de metano por volume de esgoto tratado.
- Para o reator UASB modificado (coifa adicional na parte inferior do reator), constataram-se razões de desprendimento de metano e de sulfeto de hidrogênio, para a superfície do separador trifásico, inferiores relativamente às mesmas razões para os reatores convencionais, enquanto as razões de desprendimento na superfície do decantador foram superiores. Possivelmente este fato se relacione com a modificação física na unidade, que deve promover uma maior possibilidade de escape de pequenas bolhas de gás do separador para o decantador e, naturalmente, incrementar o desprendimento na superfície do decantador, ao passo que diminui o desprendimento na superfície do separador.
- A remoção dos constituintes gasosos do efluente, ao passar pela região de influência da superfície do decantador, representou um efeito prático muito pequeno. Isto é, a grande parcela do metano ou sulfeto dissolvido na massa líquida do decantador ainda permanece dissolvida no líquido que deixa o reator. A explicação para os reduzidos desprendimentos nessa superfície seria em função do regime pouco turbulento do líquido ao sair dos reatores UASB. Além disso, ainda menores razões de desprendimento foram verificadas no decantador do reator UASB demonstração (R_{demo}), fato possivelmente relacionado com a forma com que o efluente deixa o reator. Enquanto nos reatores piloto há uma pequena queda hidráulica entre o decantador e a canaleta de condução do efluente, no reator R_{demo} o efluente deixa o reator em um

regime hidráulico menos turbulento em função da saída submersa com os tubos perfurados.

- Elevados percentuais de desprendimento de metano (>60%) e de oxidação e/ou desprendimento (> 80%) foram observados em um pequeno trecho de tubulação e vertedores próximos do reator UASB, o que indica a possibilidade de remoção da fase líquida próximo da totalidade, para estes constituintes, no caso de trechos mais extensos de tubulação efluente. Principalmente porque, como acontece atualmente, pouco ou nenhum cuidado se tem com o gerenciamento desses constituintes dissolvidos no efluente de reatores UASB. Portanto, poder-se-ia considerar que, potencialmente, todo o metano dissolvido no efluente tenderá a se desprender para a atmosfera. Assim, os fatores de emissão obtidos a partir do metano dissolvido no efluente de reatores UASB convencionais se aproximaram de $0,040 \text{ gCH}_4 \cdot \text{gDQO}_{\text{af}}^{-1}$ e de $0,060 \text{ gCH}_4 \cdot \text{gDQO}_{\text{rem}}^{-1}$. Quanto ao sulfeto, essa remoção pode se dar por oxidação dos sulfetos a sulfato ou enxofre elementar, via biológica ou química, e também por desprendimento para atmosfera, neste caso podendo provocar maus odores. Contudo, independentemente, tal remoção deste constituinte da fase líquida significa um desperdício de um importante recurso que poderia ser aproveitado pela sociedade, o enxofre do esgoto doméstico.

7 AVALIAÇÃO DOS BALANÇOS DE MASSA DE DQO E ENXOFRE EM REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO

Objetivo específico 3

7.1 Introdução

Balanços de massas são ferramentas que podem se mostrar importantes no gerenciamento de reatores de tratamento de esgotos, todavia poucos são os trabalhos que se propuseram a investigar balanços de DQO e de enxofre em unidades de tratamento, especialmente em reatores anaeróbios do tipo UASB. Seghezzeo (2004) afirma que o balanço de massa, especificamente de DQO, pode ser uma ferramenta útil para esclarecer o fluxo de matéria orgânica através do reator, avaliar a performance do processo, validar métodos e parâmetros, além de prever as saídas. De forma análoga, pode-se considerar também importante o balanço de massa de enxofre no reator.

A principal forma de enxofre que adentra o reator de tratamento, juntamente com o esgoto bruto, é o anion sulfato (SO_4^{-2}). Assim, a principal conversão de espécies de enxofre que se dá em reatores UASB é a redução desassimilativa do sulfato, o qual é oceptor dos elétrons da reação metabólica que gera como produto o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Há que se considerar também a possibilidade do sulfeto formado se precipitar, pois o sulfeto de hidrogênio pode combinar com ferro e outros metais em sedimentos naturais e lodos para formar precipitados pouco solúveis. Naturalmente que, sendo o enxofre um nutriente essencial para os organismos vivos, parte do enxofre é absorvida pelos microrganismos responsáveis pelo tratamento dos esgotos. Parte é direcionada, na forma de bolhas de gás, para o interior do separador trifásico do reator, vindo a se tornar um dos constituintes do biogás. Todavia, na medida em que o lodo do reator é carregado como particulado no efluente, essas parcelas de enxofre, teoricamente imobilizadas na condição sólida, têm oportunidade de sair da unidade.

Para van Haandel e Lettinga (1994) seriam quatro as opções para degradação ou não do material orgânico em sistemas de tratamento, quais sejam: conversão em lodo (anabolismo), conversão em metano (catabolismo fermentativo), conversão por oxidação (catabolismo oxidativo) e permanência na fase líquida (descarga no efluente). Importa, portanto, considerar também a parcela devida à conversão (redução) de sulfato a sulfeto, a qual também consome (oxida) DQO, e que pode ser muito importante, sobretudo, em esgotos com concentrações razoavelmente elevadas de sulfato (AGRAWAL *et al.*, 1997).

Importa registrar esta grande incerteza ou desconhecimento sobre a parcela devida ao metano dissolvido no efluente do reator, pois muito pouco ou praticamente nada tem sido feito no estudo da concentração efluente de metano em reatores anaeróbios, particularmente reatores UASB. Portanto, dependendo das considerações de cálculo que se façam, os resultados de metano dissolvido no efluente podem variar, o que gera confusão e problemas para essa quantificação mais exata, inclusive se quiser considerá-los em balanço de massa da DQO.

Nesse sentido, importa considerar, no balanço de massa de DQO, as parcelas devidas ao metano produzido, seja o que sai no biogás ou o que escapa dissolvido no efluente, a parcela devida à sulfato redução, a parcela que é convertida em lodo, a qual pode ser subdividida no lodo retido no reator e na parcela de lodo que é carregada junto com o efluente, e, por fim, a parcela que sai efluente solubilizada (DQO filtrada).

Com isso, o objetivo deste trabalho foi avaliar os balanços de massa de DQO e enxofre em reatores UASB tratando esgoto doméstico, em diferentes escalas e condições operacionais, sendo que os balanços ficaram restritos à zona de digestão das unidades, na medida em que na zona de decantação outros processos devem eventualmente ser incorporados.

7.2 Material e Métodos complementar

7.2.1 Aparato experimental e condições operacionais

O aparato experimental neste objetivo foi constituído por dois reatores UASB. Na escala piloto utilizou-se o reator convencional, denominado R_{pil} . Na escala de demonstração utilizou-se o reator R_{demo} . Na Tabela 7.1 são mostradas as condições operacionais aplicadas nos períodos experimentais para os reatores estudados. A Figura 7.1 mostra fotos de alguns dos equipamentos utilizados na pesquisa, relacionados com o bombeamento de vazão constante de esgoto bruto e medição de vazão de biogás produzido.

Tabela 7.1 - Condições operacionais aplicadas aos reatores UASB

Condição	Vazão (L.h ⁻¹)	TDH (h)		Reator	Duração (dias)	Período experimental
		Referência	Observado			
1	68	5	5,0	R_{pil}	190	1
2	52	7	6,5	R_{pil}	88	2
3	1115	12	12,5	R_{demo}	190	1



Figura 7.1 – Fotos de equipamento usados para bombeamento de vazão constante para o reator (a: bomba deslocamento positivo; b: inversor de frequência) e para medição da produção de biogás (c: gasômetro Ritter tipo TG3; d: gasômetro Ritter tipo TG05)

7.2.2 Pontos de amostragem e frequência das análises

As coletas de amostras foram compostas somente para os parâmetros DQO e SS, tendo sido as análises desenvolvidas segundo o *Standard Methods* (APHA, 2005). Os demais parâmetros tiveram amostragens pontuais, seja na fase líquida ou na fase gasosa. Os pontos amostrais são mostrados na Figura 7.2.



Figura 7.2 - Corte esquemático dos reatores mostrando os pontos monitorados

7.2.3 Avaliação dos balanços de massas de DQO e Enxofre

As vazões líquidas efluentes a cada um dos reatores foram avaliadas a cada dia de monitoramento pelo método direto, utilizando-se cronômetros, béqueres de 2 L e baldes de 10 L. Assumiu-se que as vazões efluentes medidas seriam iguais às vazões afluentes. Buscou-se, ao longo do monitoramento, corrigir desvios eventuais da vazão real relativamente à vazão teórica de referência, por meio de ajuste no inversor de frequência da bomba alimentadora.

7.2.3.1 Avaliação do balanço de massa de DQO em reatores UASB

Para cada dia de monitoramento processou-se os cálculos, que resultaram em gramas de DQO por dia e, por fim, chegou-se aos balanços de massa a partir das médias das principais parcelas, representadas na Figura 7.3. Os pontos amostrais (contidos na Figura 7.2) que deram subsídios para os cálculos de balanço de massa da DQO se encontram explicitados na Tabela 7.2 com os respectivos parâmetros medidos e parâmetros calculados (conversão à DQO).

Com análises quinzenais do perfil de sólidos no lodo (zona de digestão) e considerações de cálculo (coeficiente empírico $1,48 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSSV}^{-1}$), determinou-se a quantidade de DQO que foi utilizada no crescimento celular. Considerações estequiométricas permitiram converter o consumo de sulfato na DQO necessária para essa redução bioquímica (coeficiente estequiométrico $2 \text{ gDQO} \cdot \text{gS}_{\text{SO}_4}^{-1}$). Também o metano dissolvido e o metano no biogás foram convertidos estequiometricamente na DQO que o gerou (coeficientes estequiométricos: $4 \text{ mgDQO} \cdot \text{mg CH}_4^{-1}$ e $64 \div 26,87 \text{ gDQO} \cdot \text{LCH}_4^{-1}$).

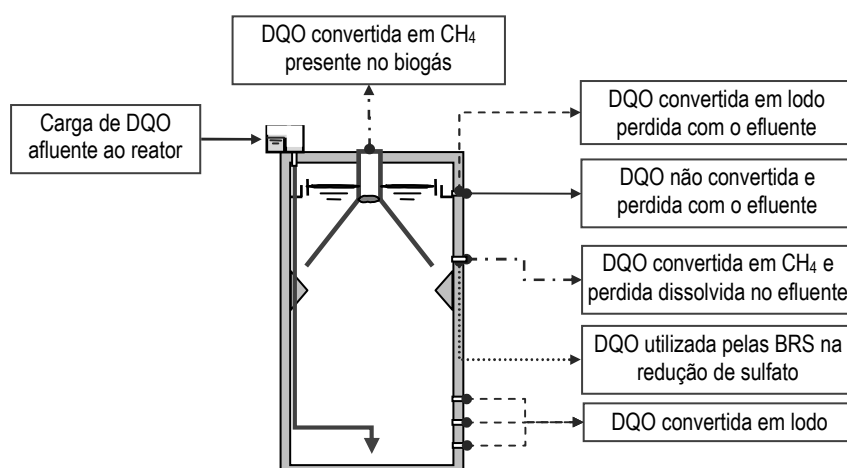


Figura 7.3 – Ilustração das parcelas calculadas no balanço de massa de DQO

Tabela 7.2 - Pontos, parâmetros a serem medidos e calculados no balanço de massa de DQO

Ponto	Parâmetros medidos	Parâmetros calculados (símbolo)	Fórmula (gDQO.d ⁻¹)	Observações
1	Vazão (Q _L); DQOtotal	DQO afluente total (DQO _{afl tot})	$\frac{Q_L \times DQO}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); DQO (mg.L ⁻¹)
1 e 2'	DQOtotal (1); DQOfiltrada (2')	DQO convertida (DQO _{conv})	$\frac{Q_L \times (DQO_{1\ tot} - DQO_{2\ filt})}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); DQO (mg.L ⁻¹)
2'	DQOfiltrada	DQO efluente solúvel (DQO _{efl sol})	$\frac{Q_L \times DQO}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); DQO (mg.L ⁻¹)
2'	DQOtotal; DQOfiltrada	DQO de lodo no efluente (DQO _{lodo efl})	$\frac{Q_L \times (DQO_{tot} - DQO_{filt})}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); DQO (mg.L ⁻¹)
1 e 2	SO ₄ dissolvido	DQO para sulfato redução (DQO _{sulf red})	$\frac{Q_L \times [(S_{SO4_1} - S_{SO4_2}) \times 2]}{1000}$	S _{SO4} (mgS.L ⁻¹); 2 gDQO/gS _{SO4} (coef. esteq.)
2	CH ₄ dissolvido	DQO de metano dissolvido (DQO _{CH4 diss})	$\frac{Q_L \times CH4_{diss} \times 4}{1000}$	CH _{4diss} (mg.L ⁻¹); 4 mgDQO/mgCH ₄ (coef. esteq.)
3	STV (até seis pontos no perfil)	DQO de lodo retido no reator (DQO _{lodo ret})	$\left[\frac{(Massa_{STV_{t2}} - Massa_{STV_{t1}})}{t2 - t1} \right] \times 1,48$	Massa _{STV} (gSTV); t2 e t1 (data); 1,48 mgDQO.mgSSV ⁻¹ (coef. empir.)
4	Vazão de biogás (Q _{biog}); % CH ₄ no biogás (CH _{4 biog})	DQO de metano no biogás (DQO _{CH4 biog})	$Q_{biog} \times CH_{4biog} \times \left(\frac{64}{26,87} \right)$	Q _{biog} (L.d ⁻¹); CH _{4 biog} (%); 64/26,87 gDQO.LCH ₄ ⁻¹ a 25°C, 0,91 atm, (coef. esteq.)

7.2.3.2 Avaliação do balanço de massa de enxofre (sulfato e sulfeto) em reatores UASB

Para cada dia de monitoramento processou-se os cálculos, que resultaram em gramas de enxofre por dia e, por fim, chegou-se aos balanços de massa a partir das médias das principais parcelas, representadas na Figura 7.4. Os pontos amostrais (Figura 7.2) que deram subsídios para os cálculos de balanço de massa para enxofre se encontram explicitados na Tabela 7.3.

As análises quinzenais de perfil de sólidos no lodo na zona de digestão dos reatores e as análises de sulfeto precipitado no lodo ($\text{gS}_{\text{prec}} \cdot \text{gST}^{-1}$), no ponto amostral a 50 cm do fundo do reator, seguindo metodologia específica do *Standard Methods* (APHA, 2005; 4500 J), permitiram determinar a massa de enxofre retida junto ao lodo. Multiplicando-se a diferença entre massas de sólidos totais (ST), obtidas em perfis seqüenciados, pelo coeficiente mensurado de sulfeto precipitado, dividindo-se ainda o resultado pelo período de tempo (em dias) entre os perfis de lodo realizados, calculou-se tal parcela.

Também se aproveitando das análises de perfil de sólidos no lodo, extraindo a carga de acumulação de lodo ($\text{gSTV} \cdot \text{d}^{-1}$) e considerando os dados de literatura sobre a quantidade de enxofre presente na constituição celular (SST) e relação SSV/SST para a célula bacteriana, respectivamente, 10 gS/kgSST e 1,14 gSSV/gSST (LETTINGA *et al.*, 1996, *apud* CHERNICHARO, 2007), determinou-se a massa de sulfeto por dia que foi utilizada pelas células no lodo retido.

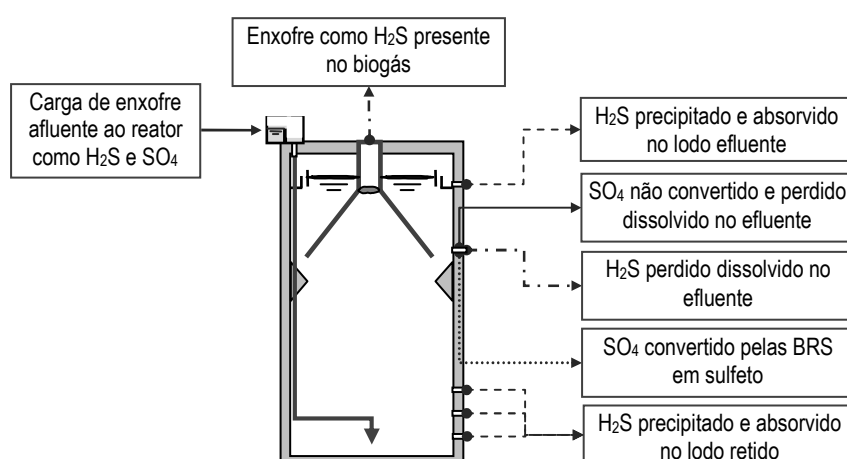


Figura 7.4 – Ilustração parcelas calculadas no balanço de massa de enxofre

Tabela 7.3 - Pontos, parâmetros a serem medidos e calculados no balanço de massa de enxofre

Ponto	Parâmetros medidos	Parâmetros calculados (símbolo)	Fórmula (gS.d ⁻¹)	Observações
1	Vazão (Q _L) SO ₄ dissolvido; H ₂ S dissolvido	Enxofre afluente total (S _{afl tot})	$\frac{Q_L \times (S_{SO_4} + S_{H_2S})}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); S _{SO₄} (mgS.L ⁻¹); S _{H₂S} (mgS.L ⁻¹)
1 e 2	SO ₄ dissolvido	SO ₄ convertido (S _{SO₄conv})	$\frac{Q_L \times (S_{SO_4 1} - S_{SO_4 2})}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); S _{SO₄} (mgS.L ⁻¹)
2	H ₂ S dissolvido	H ₂ S dissolvido efluente (S _{H₂S_{efl}})	$\frac{Q_L \times S_{H_2S}}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); S _{H₂S} (mgS.L ⁻¹)
2	SO ₄ dissolvido	SO ₄ dissolvido efluente (S _{SO₄efl})	$\frac{Q_L \times S_{SO_4}}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); S _{SO₄} (mgS.L ⁻¹)
3	H ₂ S precipitado; ST (até seis pontos no perfil)	H ₂ S precipitado no lodo retido (S _{H₂S_{prec lodo ret}})	$\left[\frac{(Massa_{ST_{t2}} - Massa_{ST_{t1}})}{t2 - t1} \right] \times \frac{S_{H_2S_{prec}}}{1000}$	Massa _{ST} (gST); t2 e t1 (data); S _{H₂S_{prec}} (gS.gST ⁻¹)
3	ST (até seis pontos no perfil)	H ₂ S celular no lodo retido (S _{H₂S_{cel lodo ret}})	$\left[\frac{(Massa_{STV_{t2}} - Massa_{STV_{t1}})}{t2 - t1} \right] \times \frac{10 \times 1,14}{1000}$	Massa _{STV} (gSTV); t2 e t1 (data); 10 gS.kgSST ⁻¹ (coef. empir.); 1,14 gSST.gSSV ⁻¹ (coef. empir.)
2'	SST efluente	H ₂ S precipitado no lodo efluente (S _{H₂S_{prec lodo efl}})	$\frac{Q_L \times SST \times S_{H_2S_{prec}}}{1000}$	SST (mg.L ⁻¹); S _{H₂S_{prec}} (gS.gST ⁻¹);
2'	SST efluente	H ₂ S celular no lodo efluente (S _{H₂S_{cel lodo efl}})	$\frac{Q_L \times SSV \times 10 \times 1,14}{1000}$	Q _L (L.d ⁻¹); 10 gS.kgSST ⁻¹ (coef. empir.); 1,14 gSST.gSSV ⁻¹ (coef. empir.)
4	Vazão de biogás; % de H ₂ S no biogás	H ₂ S no biogás (S _{H₂S_{biog}})	$Q_{biog} \times H_2S_{biog} \times \left(\frac{32}{26,87} \right)$	Q _{biog} (L.d ⁻¹); H ₂ S _{biog} (%); 32/26,87 gS _{H₂S} .L ⁻¹ H ₂ S a 25°C, 0,91 atm, (coef. esteq.)

A partir das cargas de sólidos suspensos totais ($\text{gSST}\cdot\text{d}^{-1}$) e voláteis ($\text{gSSV}\cdot\text{d}^{-1}$) no efluente dos reatores e considerando-se os mesmos coeficientes de sulfeto precipitado ($\text{gS}_{\text{prec}}\cdot\text{gST}^{-1}$) no lodo e de sulfeto assimilado pelos microrganismos (10 gS/kgSST e $1,14 \text{ gSSV/gSST}$), determinaram-se as parcelas de enxofre efluente do reator no estado sólido, na forma precipitada e na forma de constituinte celular. Portanto, assumiu-se que a determinação de sulfetos precipitados no lodo na zona de digestão ($\text{gS}_{\text{prec}}\cdot\text{gST}^{-1}$) do reator serviria também para o sulfeto precipitado junto aos sólidos efluentes do reator (SST).

Com relação à parcela de sulfeto no biogás, especialmente para a condição do reator R_{conv} 5h e do R_{demo} 12h, o cálculo da massa de $\text{S}_2\text{H}_2\text{S}$ por dia foi feita pela multiplicação da vazão média de biogás e da concentração média de sulfeto para o monitoramento de cada condição. Isto porque a quantidade de dados de concentração de H_2S foi muito pequena e eventualmente poderiam ter coincidido com dias de valores extremos de produção de biogás.

7.3 Resultados e Discussão

7.3.1 Avaliação do balanço de massa de DQO em reatores UASB

Os valores calculados para cada parâmetro de avaliação do balanço de massa de DQO são mostrados na forma dos gráficos box-plot contidos nas Figuras 7.5, 7.6 e 7.7. Inicialmente, interpretando a variabilidade unicamente das cargas afluentes totais, entende-se que tal variabilidade pode ser considerada pouco expressiva, pois, por exemplo, há uma razoável proximidade entre os parâmetros 25 e 75% dos dados (1º e 3º quartis). Os cálculos percentuais do primeiro em relação ao terceiro percentil resultaram em valores dentro da faixa de 70 a 80%, portanto atestando a proximidade das cargas diárias de DQO afluentes aos reatores obtidas ao longo dos dias de operação. Em verdade, tal fato resultou de reduzidas variações na vazão e concentrações afluentes às unidades.

Além disso, tem-se que os parâmetros mais destacados, nos balanços, são metano no biogás ($\text{CH}_{4\text{biog.}}$) e metano dissolvido ($\text{CH}_{4\text{diss.}}$), para todas as condições (reatores e TDH), DQO efluente solúvel (Efl. sol.) para o reator R_{pil} nos dois TDH praticados (5h e 7h), de forma mais pronunciada para o TDH 5 horas, DQO no lodo efluente (Lodo efl.) para o reator R_{demo} . Os demais parâmetros, em cada condição, foram razoavelmente inferiores.

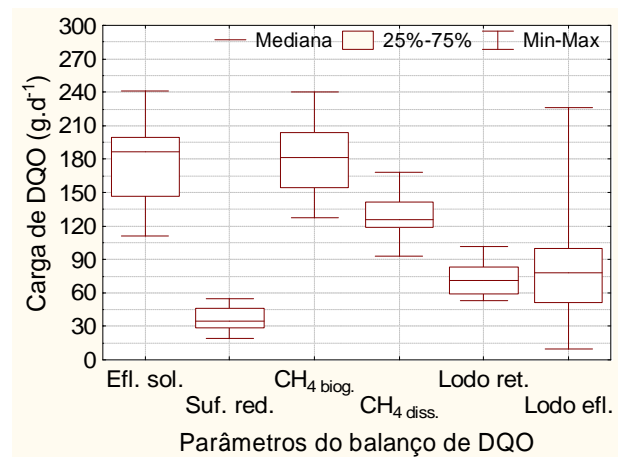
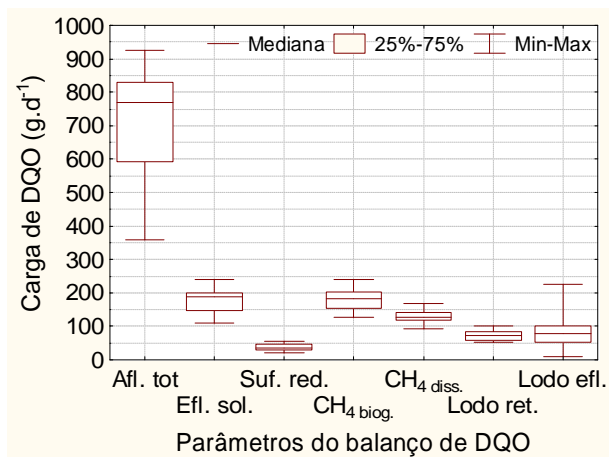


Figura 7.5 - Box-Plot dos dados de carga de DQO para condição operacional 1, R_{pil} - TDH 5h (sendo $N = 23, 18, 20, 23, 8, 22$, respectivamente, para Ef. sol., Sulf. red, CH_4 biog, CH_4 diss., Lodo ret., Lodo efl.)

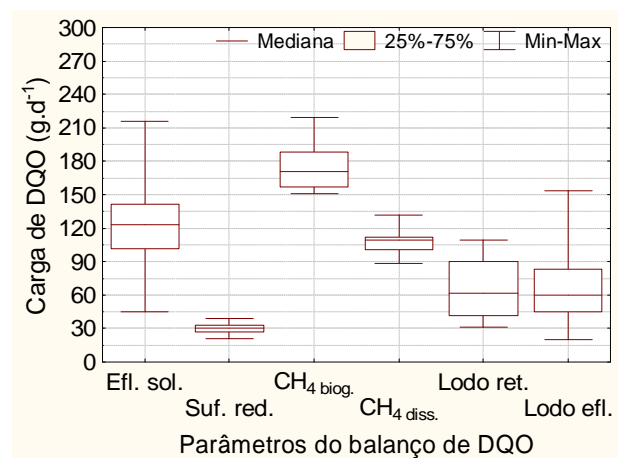
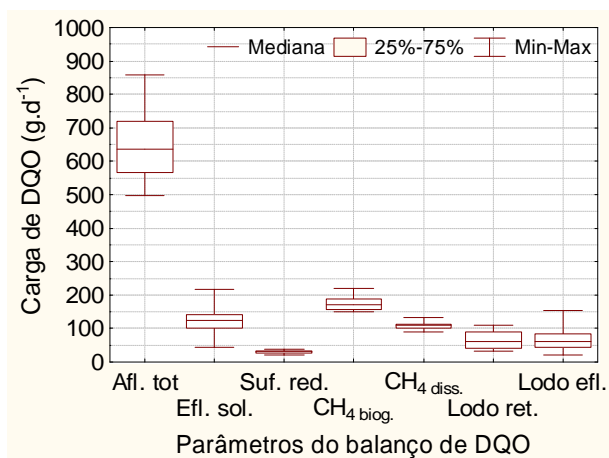


Figura 7.6 - Box-Plot dos dados de carga de DQO para condição operacional 2, R_{pil} -TDH 7h (sendo $N = 21, 21, 17, 21, 4, 21$, respectivamente, para Ef. sol., Sulf. red, CH_4 biog, CH_4 diss., Lodo ret., Lodo efl.)

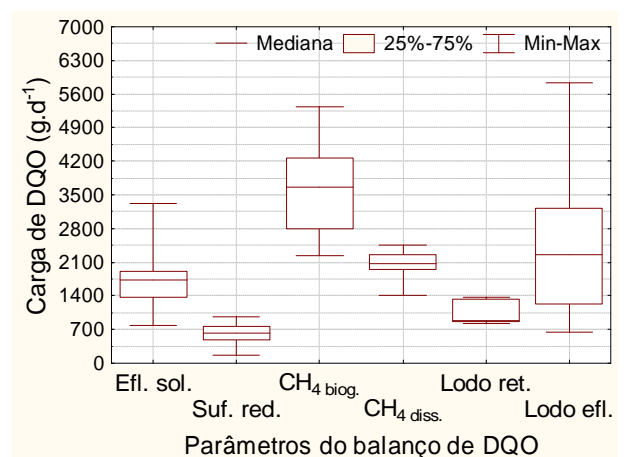
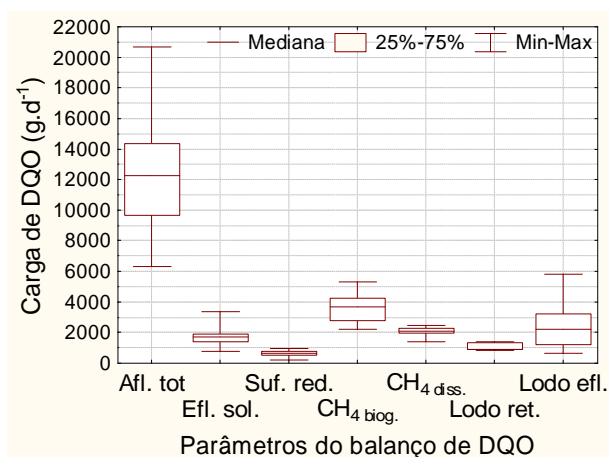


Figura 7.7 - Box-Plot dos dados de carga de DQO para a condição operacional 3, R_{demo} -TDH 12h (sendo $N = 20, 18, 23, 24, 5, 20$, respectivamente, para Ef. sol., Sulf. red, CH_4 biog, CH_4 diss., Lodo ret., Lodo efl.)

De uma forma comum, o parâmetro DQO utilizada na via sulfato redutora (Sulf. red.) foi o

menos importante entre todos, naturalmente isto deve se relacionar com o conteúdo relativamente baixo de sulfato no afluente (próximo de 42 mg.L^{-1} de SO_4 ou 14 mg.L^{-1} de S_{SO_4}). A seu turno, a conversão a metano se situou muito intensa, na medida em que os seus dois parâmetros associados estiveram sempre entre os três maiores, seja no reator R_{pil} (TDH de 5 e 7 h) ou no R_{demo} .

A carga expressiva de metano dissolvido no efluente resultou de uma super-concentração relativamente à Lei de Henry, perto de 1,6 vez a concentração de saturação à 25°C e 0,91 atm. As concentrações encontradas, em geral, se aproximaram de 20 mg.L^{-1} de metano dissolvido. Aparentemente, o presente trabalho seria o primeiro trabalho a desenvolver o balanço de massa incorporando medições do metano dissolvido no balanço de massa em reatores anaeróbios, particularmente reatores UASB, pois os demais trabalhos apenas estimavam por meio de cálculo a concentração de saturação e, eventualmente, havia alguma especulação sobre possibilidade de supersaturação.

De forma a avançar no entendimento dos balanços de massa de DQO, desenvolveram-se gráficos de pizza para todas as condições, contudo, mostram-se, nas Figuras 7.8, 7.9, 7.10, 7.11 e 7.12 os gráficos apenas para a condição operacional 1 (R_{pil} – TDH 5h), mas na seqüência desta discussão, tabelas são mostradas com a síntese dos demais balanços para as outras condições.

De toda DQO afluente 24% saiu dissolvida no efluente, conseqüentemente, o complemento para 100% foi admitido como tendo sido convertido anaerobiamente no interior do reator, isto é, 76% da carga afluente (Figura 7.8). Com isso, entende-se que, mesmo em um TDH de 5h a extensão da conversão biológica é expressiva. A seu turno, como produtos de conversão (Figura 7.10), foram quantificados 55,6% da DQO convertida em metano (DQO_{CH_4}), 27,8% convertida em lodo anaeróbio (DQO_{lodo}), isto é, crescimento celular, e 6,7% utilizada na redução de sulfato. A diferença para se chegar aos 100% foi de 9,9% da DQO assumida convertida. Assim, percebe-se que a metanogênese supera em muito a sulfato redução, sendo superior em cerca de 10 vezes. Neste caso particular, isto é, no tratamento de esgoto doméstico com baixas concentrações de sulfato (relação DQO/SO_4 próxima de 10, $450 \text{ mgDQO.L}^{-1} / 42 \text{ mgDQO.L}^{-1}$), de fato, isto seria esperado. Além disso, a parcela devida ao lodo é bastante importante, sendo que o valor atingido foi de $0,278 \text{ gDQO.gDQO}_{\text{rem.}}^{-1}$, ou $0,188 \text{ gSSV.gDQO}_{\text{rem.}}^{-1}$.

Com relação ao balanço interno de metano (Figura 7.10), as duas parcelas que compõem o parâmetro, quais sejam, metano no biogás e metano dissolvido, se dividem em, respectivamente, 58% e 42%. Isto mostra que realmente as duas parcelas são muito importantes no balanço de metano. Poder-se-ia até afirmar que uma parcela apenas um pouco menor de metano, relativamente ao metano capturado no biogás, escapa do processo de desprendimento no interior do separador trifásico. Naturalmente que esse metano perdido para o decantador do reator, dissolvido no efluente, pode ter um desprendimento controlado, em situação ideal, seja no próprio decantador devidamente fechado e com a fase gasosa controlada, seja em uma unidade externa construída com esse objetivo. Mas também pode ter um desprendimento descontrolado e ocasionar perdas de metano para a atmosfera, o que resulta em incremento do efeito estufa e perda de valor energético para a unidade. Entende-se que esta última possibilidade seria a mais ocorrente na prática atual de reatores UASB tratando esgotos domésticos.

Com relação ao balanço interno para o parâmetro DQO do lodo (crescimento celular), na Figura 7.11 tem-se a divisão percentual entre as duas parcelas que somam para totalizar o parâmetro. Percebe-se que há um relativo equilíbrio, ligeiramente deslocado em favor do lodo perdido juntamente com o efluente. Talvez, em função do menor TDH, haja uma maior perda de lodo carregado no efluente. Mas fica claro, por esse resultado, que considerar o crescimento da biomassa sem agregar o lodo perdido no efluente provoca uma subestimação de cerca de 50% do valor total do parâmetro.

No que toca ao balanço de massa global para DQO na condição do reator R_{pil} e TDH de 5h, a Figura 7.13 mostra os valores percentuais obtidos com as médias de cada parâmetro. Tem-se que, de fato, o parâmetro de menor importância seria a sulfato redução, com cerca de 5,1%. Novamente pode-se concluir que para um esgoto afluente com concentrações próximas de 50 $mg.L^{-1}$ de sulfato e de 500 $mg.L^{-1}$ de DQO, a sulfato redução não teria tanta relevância no processo de consumo de DQO. Tal fato é interessante do ponto de vista do gerenciamento do sulfato dissolvido no efluente e da própria geração de metano, pois neste caso os microrganismos metanogênicos têm uma grande vantagem na competição. Por isso, tem-se que o metano no biogás foi o parâmetro que mais contribuiu no consumo de DQO, representado 24,6% da DQO afluente. Naturalmente que uma parcela ainda importante da DQO afluente saiu solubilizada no efluente, 24%. No entanto, essa parcela não deve ser confundida com o metano dissolvido no efluente que representou 17,7%, pois o metano

dissolvido não é lido no teste de DQO, como reportado por Hartley e Lant (2006). Também o sulfeto dissolvido no efluente foi considerado como um fator desprezível em termos de sua contribuição na DQO lida no efluente, pois como as amostragens eram feitas em composição de 24 horas, grande parte do sulfeto era perdido por volatilização como reportado por Guisasola *et al.* (2008).

A seu turno, as parcelas devidas ao lodo, isto é, lodo retido e lodo efluente, representaram, respectivamente, 10 e 11,1% da DQO afluyente. Isto quer dizer que, no total, 22,1% da DQO afluyente foi direcionada para crescimento celular, o que redunda em uma razão de 0,221 gDQOlodo/gDQOafl. ou 0,150 gSSV/gDQOafl. Por outro lado, ao somar a parcela de DQO devida ao lodo efluente e a parcela devida a DQO solúvel no efluente tem-se a percentagem da DQO afluyente que continuou como DQO no efluente do reator, ou seja, cerca de 35% da DQO afluyente permaneceu no efluente, o que, complementarmente, resulta em uma eficiência de 65% na remoção de DQO, valor bastante típico para reatores UASB.

Por fim, nesta condição, tem-se que uma parcela razoavelmente reduzida faltou para o fechamento dos 100% da DQO afluyente, isto é, somente 7,5%. Dessa forma, entende-se que o balanço de massa de DQO foi quase fechado, portanto, possivelmente, nenhum outro parâmetro adicional poderia ser considerado muito importante para entrar no balanço de DQO em reatores UASB tratando esgoto doméstico típico. Contudo, se houvesse algum parâmetro/processo que utilizasse grande parte da DQO faltante, tal processo poderia ainda ser relevante de se incluir. Nesse sentido, importaria investigar o processo de degradação anaeróbia de metano na zona de digestão do reator pelos microrganismos metanotróficos.

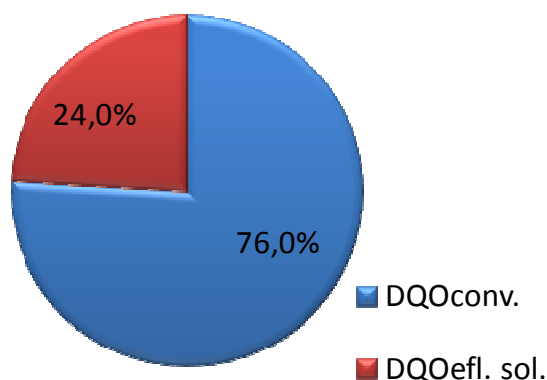


Figura 7.8 - Balanço de massa da DQO afluyente em relação à conversão - R_{pil} TDH 5h

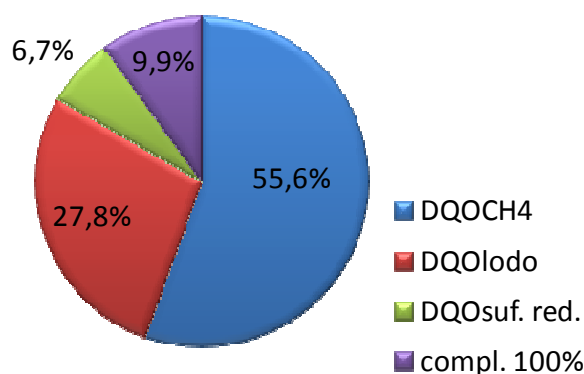


Figura 7.9 - Balanço de massa da DQO convertida - R_{pil} TDH 5h

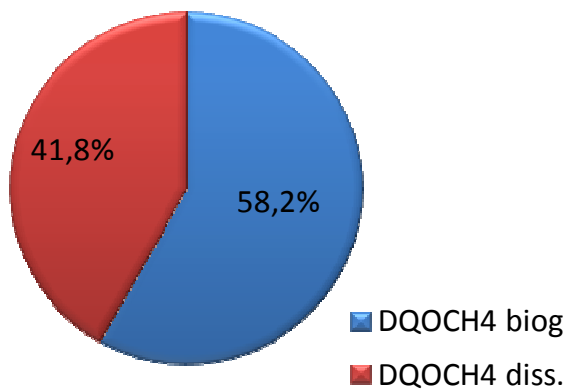


Figura 7.10 - Balanço de massa da DQO CH4 - R_{pil} TDH 5h

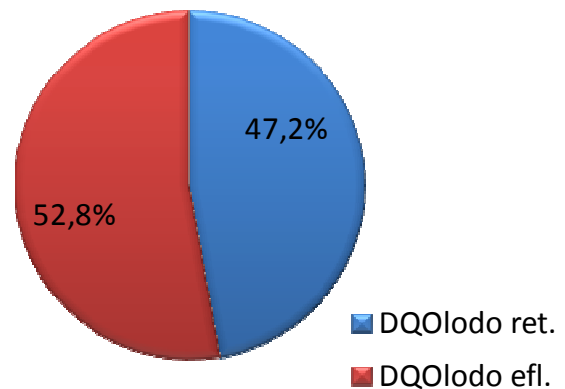


Figura 7.11 - Balanço de massa da DQO lodo - R_{pil} TDH5h

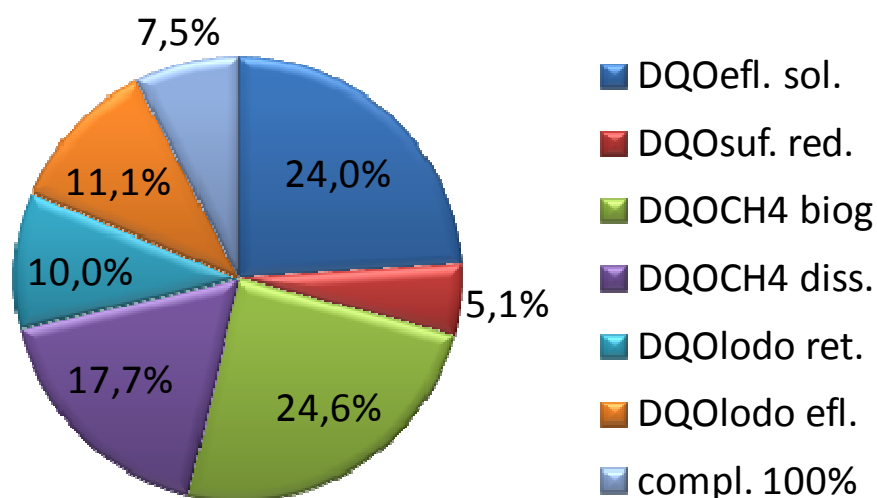


Figura 7.12 - Balanço de massa da DQO afluente total - R_{pil} TDH 5h

A Tabela 7.4 mostra os resultados dos balanços para as condições operacionais 1 (R_{pil} – TDH 5 h), 2 (R_{pil} – TDH 7 h) e 3 (R_{demo} – TDH 12 h). Na primeira coluna de cada condição experimental tem-se a média da carga de DQO para cada parâmetro considerado. Na segunda coluna mostra-se o balanço interno efetuado dentro do parâmetro, por exemplo, dentro do parâmetro lodo, no qual a soma dos percentuais devidos ao efluente e ao retido deve necessariamente perfazer 100%. Na terceira coluna tem-se o balanço da DQO convertida e, neste caso, só entram nos cálculos os parâmetros que geram produtos de conversão (lodo, metano, sulfato redução). Por fim, na última coluna, mostra-se o balanço global em relação a toda a DQO afluente.

Naturalmente que o balanço para a condição operacional 1 já foi razoavelmente discutido por meio dos gráficos de pizza. Portanto, neste momento, importa discutir as demais condições experimentais aproveitando-se para tecer comentários comparativos entre as condições.

Tabela 7.4 - Resultados dos balanços de massa de DQO para as condições operacionais

Condição operacional		1 (R _{pil} – TDH 5 h)				2 (R _{pil} – TDH 7 h)				3 (R _{demo} – 12 h)			
Parâmetros (DQO)		Carga média (gDQO.d ⁻¹)	Balanço DQO (%)			Carga média (gDQO.d ⁻¹)	Balanço DQO (%)			Carga média (gDQO.d ⁻¹)	Balanço DQO (%)		
			Interna	Con- vertida	Global		Interna	Con- vertida	Global		Interna	Con- vertida	Global
Afluente		730,6	-	-	100,0	642,7	-	-	100,0	12200,1	-	-	100,0
Efluente solúvel		175,6	24,0	-	24,0	123,8	19,3	-	19,3	1764,3	14,5	-	14,5
DQO convertida		555,0	76,0	100,0	-	518,8	80,7	100,0	-	10435,8	85,5	100,0	-
Lodo	Efluente	81,4	52,8	27,8	11,1	65,5	49,8	25,4	10,2	2485,8	70,3	33,9	20,4
	Retido	72,8	47,2		10,0	66,1	50,2		10,3	1052,7	29,7		8,6
CH₄	Biogás	179,4	58,2	55,6	24,6	175,1	61,9	54,5	27,2	3628,4	63,5	54,7	29,7
	Dissolvido	129,0	41,8		17,7	107,6	38,1		16,7	2084,8	36,5		17,1
Sulfato redução		37,3	-	6,7	5,1	30,1	-	5,8	4,7	607,1	-	5,8	5,0
Complemento para 100%		55,1	-	9,9	7,5	74,4	-	14,3	11,6	577,0	-	5,5	4,7

Inicialmente, pela observação da condição operacional 2 (Tabela 7.4), percebe-se que as cargas médias foram naturalmente menores que as da condição 1, já que a vazão afluyente ao reator foi menor. Com relação aos balanços internos têm-se algumas diferenças, como a que mostra que a DQO efluente solúvel foi ainda menor e conseqüentemente a DQO convertida foi maior, isto é, 80,7 % da DQO afluyente. Isto possivelmente se relacione com o maior TDH que propicia um poder de conversão mais acentuado. Com relação ao lodo, o balanço entre as duas parcelas (lodo efluente e lodo retido) se mostra ainda mais equilibrado. Por sua vez, o balanço de CH₄ revela uma tendência de maior contribuição do biogás (61,9%) e menor da parcela dissolvida (38,1%), mas essa distribuição ainda pode ser considerada razoavelmente equivalente a da condição operacional 1. A respeito do balanço de DQO convertida (3ª coluna), notam-se menores contribuições percentuais do lodo (25,4%) e do CH₄ (54,5%) que repercutem em um maior complemento para 100%, isto é, 14,3%. Contudo, ainda pode-se considerar o balanço da DQO convertida como próximo do fechamento. A seu turno, o balanço global de DQO mostra uma tendência semelhante a da condição operacional 1, mas com as particularidades de menor DQO solúvel e maior contribuição do metano no biogás.

A observação dos balanços para a condição operacional 3 (R_{demo} – TDH 12h), mostrados na mesma Tabela 7.4, revela algumas diferenças comparativas. Primeiramente, na coluna do balanço interno, percebe-se que a DQO solúvel é ainda menor (14,5%). No balanço interno do lodo, a parcela efluente (70,3%) é expressivamente maior do que a retida (29,7%). Por sua vez, no balanço de CH₄ a parcela do biogás (63,5%) se distancia ainda mais da parcela dissolvida (36,5%). Quanto ao balanço de DQO convertida, tem-se que nesta condição a parcela devida ao lodo aumentou (33,9%), ao passo que se manteve relativamente constante a parcela devida ao CH₄ (54,7%). Dessa forma o balanço praticamente fechou em algo muito próximo de 100% (94,5%). Quanto ao balanço global, na última coluna, o que chama atenção é a parcela realmente elevada de DQO no lodo efluente (20,4%), que foi a responsável pelo crescimento do parâmetro “lodo” no balanço de DQO convertida, e, além disso, a parcela ainda maior de CH₄ no biogás (29,7%).

Com esses resultados, entende-se que o TDH tenha influência nítida no balanço global de DQO no seguinte sentido: aumento do TDH implica em aumento do percentual de participação do CH₄ do biogás, sem diminuição do CH₄ dissolvido. Além disso, o aumento do TDH implicaria na diminuição da contribuição percentual da DQO efluente solúvel.

De uma maneira geral, foram obtidas as seguintes faixas de variação para os balanços de DQO:

- DQO convertida: DQO_{lodo} (25-34%), DQO_{CH_4} (54-56%), Sulfato redução (6-7%);
- DQO global: $DQO_{\text{sol. efl.}}$ (14-24%), $DQO_{\text{lodo efl.}}$ (10-20%), $DQO_{\text{lodo ret.}}$ (8-10%), $DQO_{\text{CH}_4\text{biog.}}$ (24-30%), $DQO_{\text{CH}_4\text{diss.}}$ (16-18%), Sulfato redução (4,5-5%).

7.3.2 Avaliação do balanço de massa de enxofre em reatores UASB

Os valores calculados para cada parâmetro de avaliação do balanço de massa de enxofre são mostrados na forma dos gráficos box-plot contidos nas Figuras 7.13, 7.14 e 7.15. Quanto à variabilidade das cargas afluentes totais, entende-se que tal variabilidade pode ser considerada pouco expressiva, pois, também há uma proximidade entre os parâmetros 25 e 75% dos dados (1º e 3º quartis). Os cálculos percentuais do primeiro em relação ao terceiro percentil resultaram em valores dentro da faixa de 70 a 85%, portanto atestando a proximidade das cargas diárias de enxofre afluentes aos reatores obtidas ao longo dos dias de operação. Em verdade, tal fato resultou de reduzidas variações na vazão e concentrações afluentes às unidades.

Além disso, tem-se que os parâmetros mais destacados nos balanços são sulfato efluente ($\text{SO}_{4\text{efl.}}$) e, especialmente, sulfeto efluente ($\text{H}_2\text{S}_{\text{efl.}}$), para todas as condições experimentais (reatores e TDH). Os demais parâmetros relacionados com biogás e lodo foram razoavelmente inferiores. Particularmente, poder-se-ia entender que o sulfeto contido no biogás seria o fator de menor contribuição na divisão da carga de enxofre que entrou nos reatores.

O enxofre associado com o sulfeto efluente dissolvido, de fato, representa o grande fator a responder pelo enxofre que entra no reator, sobretudo na forma de sulfato. Este sulfeto, a partir de resultados não explorados neste artigo, mas explorados extensivamente no capítulo 5 (objetivo específico 1), revela-se em um grau de saturação no efluente razoavelmente próximo da unidade, ou seja, não se pode afirmar que ele esteja expressivamente sub ou supersaturado no efluente do reator. As concentrações típicas se mostraram, em geral, próximas de 10mg.L^{-1} de $\text{S}_{\text{sulfetos}}$.

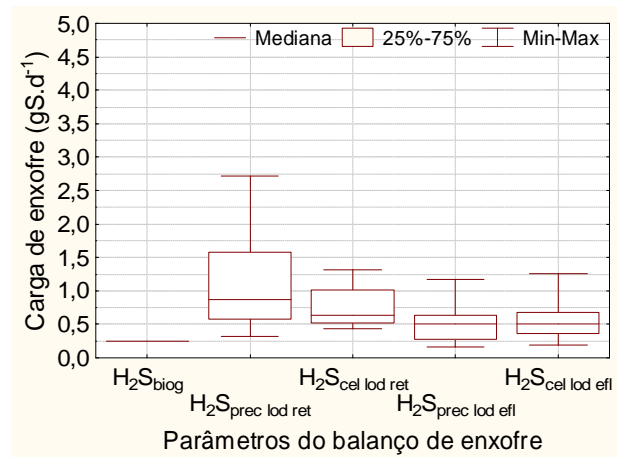
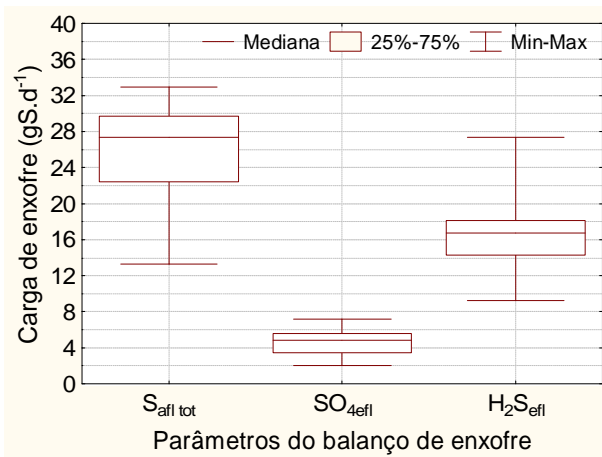


Figura 7.13 - Box-Plot dos dados de carga de enxofre para a condição operacional 1, R_{pil} - TDH 5h (sendo $N = 21, 20, 1, 8, 8, 15, 15$, respectivamente, para $SO_{4\text{eff}}$, H_2S_{eff} , H_2S_{biog} , $H_2S_{\text{prec lod ret}}$, $H_2S_{\text{cel lod ret}}$, $H_2S_{\text{prec lod eff}}$, $H_2S_{\text{cel lod eff}}$.)

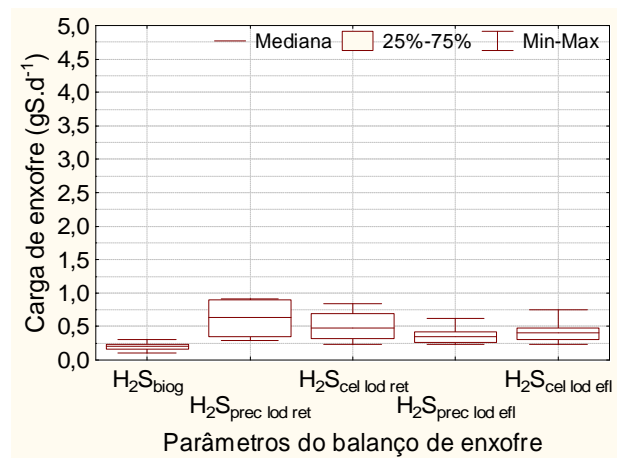
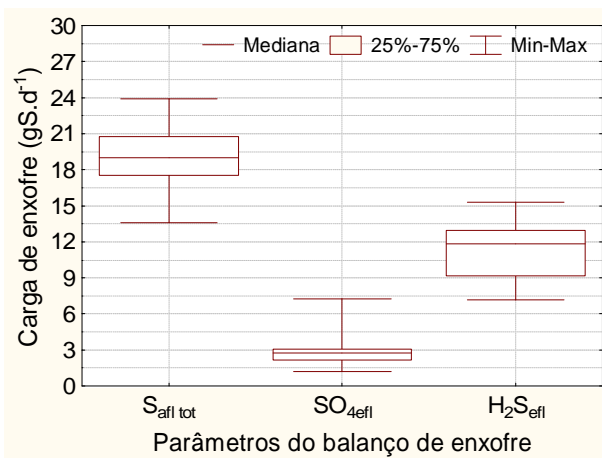


Figura 7.14- Box-Plot dos dados de carga de enxofre para a condição operacional 2, R_{pil} - TDH 7h (sendo $N = 21, 21, 19, 4, 4, 11, 11$, respectivamente, para $SO_{4\text{eff}}$, H_2S_{eff} , H_2S_{biog} , $H_2S_{\text{prec lod ret}}$, $H_2S_{\text{cel lod ret}}$, $H_2S_{\text{prec lod eff}}$, $H_2S_{\text{cel lod eff}}$.)

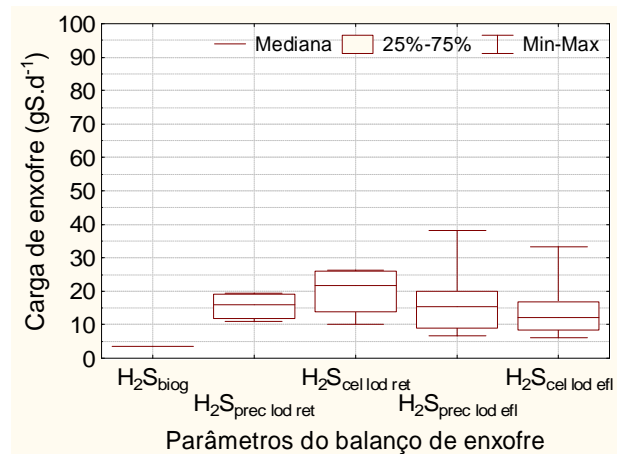
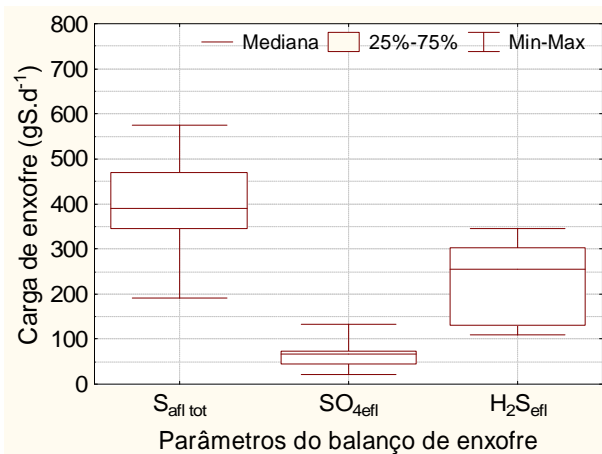


Figura 7.15 - Box-Plot dos dados de carga de enxofre para operacional 3, R_{demo} /TDH 12h (sendo $N = 22, 22, 1, 4, 4, 17, 17$, respectivamente, para $SO_{4\text{eff}}$, H_2S_{eff} , H_2S_{biog} , $H_2S_{\text{prec lod ret}}$, $H_2S_{\text{cel lod ret}}$, $H_2S_{\text{prec lod eff}}$, $H_2S_{\text{cel lod eff}}$.)

Os gráficos de pizza, mostrados nas Figuras 7.16, 7.17, 7.18, 7.19 e 7.20, revelam o balanço de enxofre para a condição operacional 1 (R_{pil} - TDH 5h). Após essas discussões, é mostrado, por meio de tabela, os balanços para as demais condições.

Na Figura 7.16, percebe-se que, do enxofre afluente como sulfato e sulfeto dissolvidos, encontrou-se uma divisão percentual entre estas duas parcelas de 10,2% para sulfeto e 89,8% para sulfato. Portanto, entende-se que tal afluente ainda tem um bom potencial de gerar sulfeto, no interior do reator. A seu turno, como o sistema de esgotamento sanitário de Belo Horizonte é relativamente extenso, haveria de se esperar uma maior concentração de sulfetos dissolvidos no afluente. Contudo, possivelmente, ocorre que o sulfeto, gerado nas tubulações de esgoto, encontra uma rota de desprendimento ao passar pelas estruturas hidráulicas do tratamento preliminar e medição de vazão, ou mesmo no sistema de distribuição das vazões para os reatores UASB.

Com relação ao sulfato convertido, a Figura 7.17 mostra a divisão percentual entre o sulfato efluente (19,8%) e o sulfato convertido (80,2%), este último calculado pela diferença entre sulfato afluente e sulfato efluente. Isto mostra que a grande parcela do sulfato afluente é de fato convertida no reator, naturalmente que em função do processo biológico da sulfato redução.

Por sua vez, a Figura 7.18 faz uma divisão entre as parcelas que respondem pela conversão do sulfato afluente. Por ela entende-se que a grande parcela da conversão sai do reator na forma de sulfeto dissolvido no efluente (75,1%), o que é negativo do ponto de vista do gerenciamento do efluente, uma vez que podem ocorrer emissões de maus odores, caso não sejam tomados os devidos cuidados. Por outro lado, o sulfeto que sai no biogás se revela, de fato, como uma parcela ínfima (1,3%). Também, pode ser considerada uma parcela relativamente pequena, o complemento faltante para se chegar aos 100% do balanço de sulfato convertido (7,5%), o que permite uma conclusão em favor de um fechamento próximo do balanço de massa. Mas destaca-se também a participação do lodo como fator a aprisionar o sulfeto (16%), seja na forma precipitada no lodo retido ou no lodo efluente, seja na forma de enxofre na constituição celular no lodo retido ou efluente.

Nesse particular, isto é, o sulfeto que foi transportado para a fase sólida no lodo, a Figura 7.19 mostra que, das quatro parcelas possíveis consideradas, aquelas duas associadas com o lodo retido no reator é que apresentam os maiores percentuais (37,6 e 25,3%, respectivamente,

$$H_2S_{\text{prec lod ret}} \text{ e } H_2S_{\text{cel lod ret}}).$$

Com relação ao balanço global de enxofre no reator, para a condição operacional 1, mais uma vez percebe-se a grande importância do sulfeto efluente e, em segundo lugar, bem abaixo, a do sulfato efluente. A insignificância do sulfeto no biogás também fica novamente patente. Quanto ao lodo, a soma de todas as parcelas perfaz 11,5%, o que redundava em uma importância relativamente próxima da do sulfato efluente, destacando-se as parcelas do lodo retido (precipitado e celular). Por fim, o complemento para 100% foi de valor reduzido (5,4%) o que atesta que estes parâmetros conseguem explicar o balanço de enxofre no reator UASB de forma satisfatória, sem que algum parâmetro desconsiderado possa ser considerado como essencial.

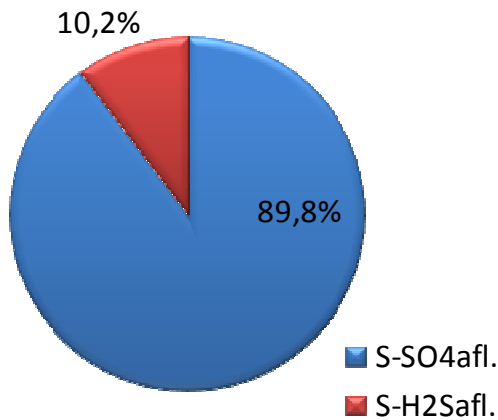


Figura 7.16 - Balanço de massa do enxofre afluente em relação ao sulfato e sulfeto - R_{pil} TDH 5h

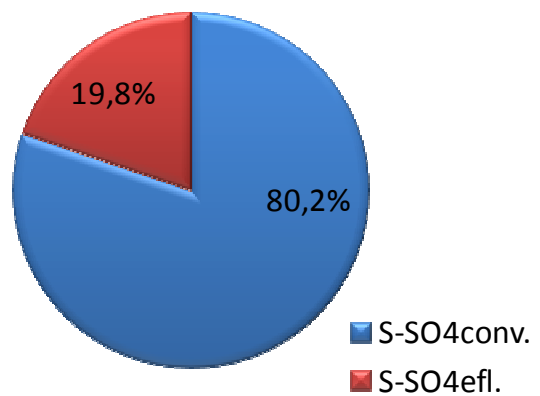


Figura 7.17 - Balanço de massa do enxofre (sulfato) afluente em relação à conversão - R_{pil} TDH 5h

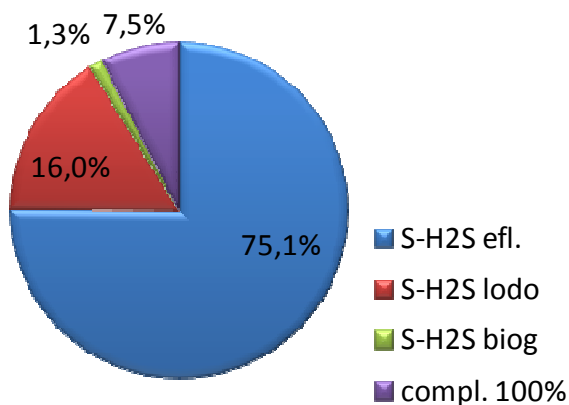


Figura 7.18 - Balanço de massa do enxofre (sulfato e sulfeto) em relação a conversão - R_{pil} TDH 5h

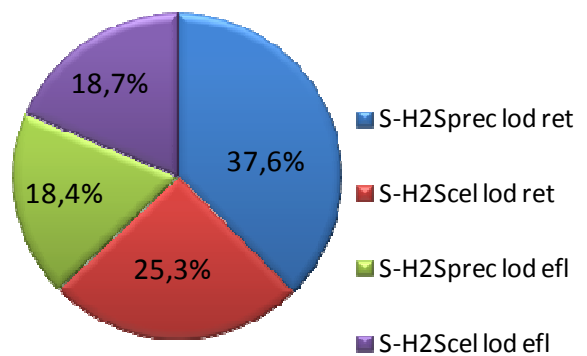


Figura 7.19 - Balanço de massa do enxofre (sulfeto) no lodo - R_{pil} TDH 5h

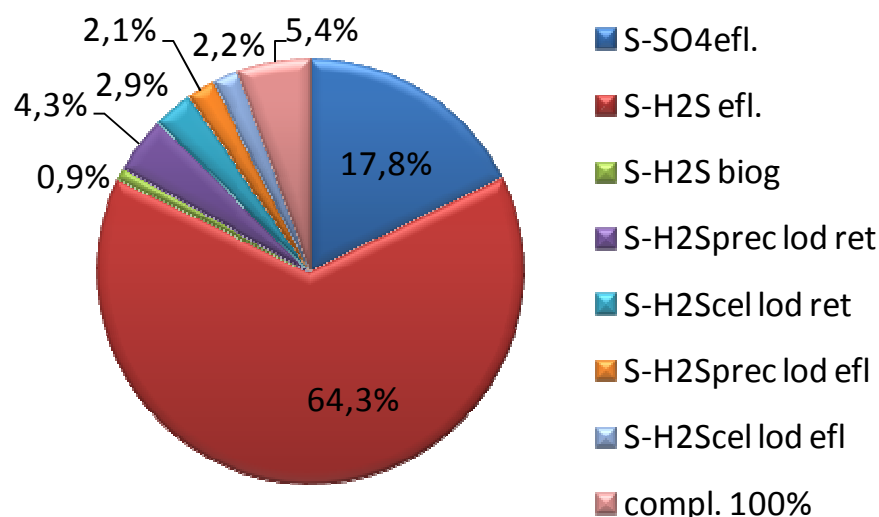


Figura 7.20 - Balanço de massa do enxofre afluyente total (sulfato e sulfeto) - R_{pil} TDH 5h

Para a Tabela 7.5 vale as mesmas considerações colocadas para a tabela equivalente do balanço de massa de DQO.

Na interpretação dos balanços para a condição operacional 2 (R_{pil} - TDH 7h) (Tabela 7.5), percebem-se algumas particularidades. Primeiramente nos balanços internos, no que tange ao afluyente, o sulfato predomina ainda mais (94,1%) do que o sulfeto (5,9%). Quanto ao sulfato efluyente, não há grande variação, o mesmo se situa em 16,4% do afluyente, e, de forma complementar, o sulfato convertido fica em 83,6%. No que toca ao lodo, a repartição entre as quatro parcelas também se assemelha com a da condição operacional 1 (R_{pil} - TDH 5h).

A seu turno, o balanço da conversão do sulfato revela uma menor participação do sulfeto efluyente (66,1%) e também para os sulfetos no lodo (12,7%). Em função destas diminuições, e com a manutenção da baixíssima participação do sulfeto no biogás, a parcela faltante para complementar os 100% da carga convertida foi bem maior (19,9%).

No que tange ao balanço global do enxofre afluyente como sulfato e sulfeto dissolvidos, observa-se uma diminuição, realmente mais acentuada, da participação do sulfeto dissolvido efluyente (57,9%), e diminuições menores nos percentuais devidos ao sulfato efluyente e às parcelas relativas ao lodo. Conseqüentemente, o complemento a 100% aumentou bastante comparativamente (15,6%). Talvez isto tenha acontecido em função de imprecisões na quantificação das parcelas de lodo, que ao invés de decrescer deveriam ter acrescido, na medida em que houve uma menor carga relativa de sulfeto dissolvido no efluyente. Contudo, em se considerando as dificuldades inerentes ao desenvolvimento de um balanço de massa

Tabela 7.5 - Resultados dos balanços de massa de enxofre para as condições operacionais

Condição operacional		1 (R _{pil} – TDH 5 h)				2 (R _{pil} – TDH 7 h)				3 (R _{demo} – 12 h)			
Parâmetros (S)		Carga média (gS.d ⁻¹)	Balanço S (%)			Carga média (gS.d ⁻¹)	Balanço S (%)			Carga média (gS.d ⁻¹)	Balanço S (%)		
			Interno	Con- vertido	Global		Interno	Con- vertido	Global		Interno	Con- vertido	Global
SO ₄ afluyente		23,46	89,8	-	100,0	18,01	94,1	-	100,0	364,70	91,4	-	100,0
Sulfeto afluyente		2,67	10,2	-		1,13	5,9	-		34,12	8,6	-	
SO ₄ efluente		4,65	19,8	-	17,8	2,96	16,4	-	15,5	64,66	17,7	-	16,2
SO ₄ convertido		18,81	80,2	100,0	-	15,05	83,6	100,0	-	300,04	82,3	100,0	-
Sulfeto efluente		16,81		75,1	64,3	11,08		66,1	57,9	233,13		66,3	58,5
Lodo	Sulfeto prec. ret.	1,13	37,6		4,3	0,62	32,5		3,2	15,59	23,8		3,9
	Sulfeto cel. ret.	0,76	25,3		2,9	0,51	26,6		2,7	19,91	30,5		5,0
	Sulfeto prec. efl.	0,55	18,4	16,0	2,1	0,37	19,6	12,7	2,0	16,20	24,8	21,8	4,1
	Sulfeto cel. efl.	0,56	18,7		2,2	0,41	21,3		2,1	13,67	20,9		3,4
H ₂ S biogás		0,25	-	1,3	0,9	0,20	-	1,3	1,0	3,46	-	1,2	0,9
Complemento para 100%		1,41	-	7,5	5,4	2,99	-	19,9	15,6	32,20	-	10,7	8,1

desse tipo, pode-se considerar que o resultado final para esta condição foi razoavelmente bom, com alguma imprecisão, mas não se podendo negar que tais parâmetros conduzam a resultado satisfatório para balanço do enxofre no reator UASB.

A observação da condição operacional 3 ($R_{\text{demo}} - \text{TDH } 12\text{h}$), também mostrada na Tabela 7.6, revela uma situação intermediária para boa parte dos percentuais dos parâmetros e dos balanços, relativamente às duas condições aplicadas para o reator R_{pil} (5 e 7h). No entanto, algumas especificidades acontecem, quais sejam, uma grande proximidade no que toca ao sulfeto dissolvido efluente com os percentuais para a condição operacional 2 ($R_{\text{pil}} - \text{TDH } 7\text{h}$), tanto no balanço da conversão do sulfato quanto no balanço global, e a maior participação, entre todas as condições, das parcelas de lodo referentes ao sulfeto precipitado no efluente (4,1%) e sulfeto celular no efluente (3,4%). Por conseqüência, o complemento para os 100% fica mais próximo da condição operacional 1, que melhor se aproximou do fechamento do balanço. Isto faz com que se possa concluir a favor desta modelação de balanço de massa de enxofre, pois, em geral, ela permitiu uma boa aproximação na definição de todas as importantes rotas de encaminhamento dos subprodutos das reações de transformação do enxofre no reator.

Quanto às faixas de variação do balanço de enxofre, chegou-se nas seguintes:

- Enxofre (sulfato) convertido: $\text{Sulfeto}_{\text{efl}}$ (66-75%), $\text{Sulfeto}_{\text{lodo}}$ (14-23%), $\text{H}_2\text{S}_{\text{biog}}$ (1-1,5%);
- Enxofre global (sulfato e sulfeto dissolvidos afluentes): SO_4_{efl} (15-18%), $\text{Sulfeto}_{\text{efl}}$ (57-64%), $\text{Sulfeto}_{\text{prec lodo ret.}}$ (3-4,5%), $\text{Sulfeto}_{\text{cel lodo ret.}}$ (4-5%), $\text{Sulfeto}_{\text{prec lodo efl.}}$ (2-4%), $\text{Sulfeto}_{\text{cel lodo efl.}}$ (2-5%), $\text{H}_2\text{S}_{\text{biog}}$ (1%).

7.4 Conclusões

- No balanço de massa de DQO os parâmetros mais destacados foram metano no biogás e metano dissolvido no efluente, para todas as condições operacionais (TDH de 5, 7 e 12 horas); DQO efluente solúvel, para as condições operacionais 5 e 7 h (TDH); DQO no lodo efluente, para a condição operacional 12 h (TDH). Os demais parâmetros, em cada condição, foram razoavelmente inferiores.
- De uma forma comum, o parâmetro DQO utilizada na via sulfato redutora foi o menos

importante entre todos, naturalmente isto relaciona-se com o conteúdo relativamente baixo de sulfato no afluente (próximo de 42mg.L^{-1} de SO_4 ou 14mg.L^{-1} de S-SO_4). A seu turno, a conversão a metano se mostrou muito intensa, na medida em que os seus dois parâmetros associados (metano no biogás e metano dissolvido no efluente) estiveram sempre entre os três maiores.

- A parcela devida ao lodo, no balanço de DQO, foi bastante importante, sendo que o valor atingido foi próximo de $0,290\text{ gDQO/gDQO}_{\text{rem.}}$, ou $0,200\text{ gSSV/gDQO}_{\text{rem.}}$
- Nos balanços de DQO, obteve-se, em geral, uma pequena parcela faltante para o fechamento dos 100% da DQO afluente, isto é, até mesmo menos de 10%. Dessa forma, entende-se que os parâmetros definidos para o balanço de massa de DQO sejam suficientes para uma explicação satisfatória das rotas de transformação da DQO. Eventualmente, pode ser interessante verificar mais algum parâmetro, tal qual o consumo de metano via microrganismos metanotróficos.
- Com os resultados obtidos nas diversas condições experimentais, entendeu-se que o TDH tenha influência importante no balanço global de DQO no seguinte sentido: o aumento do TDH implica em aumento do percentual de participação do CH_4 do biogás, sem diminuição do CH_4 dissolvido. Além disso, o aumento do TDH implicaria na diminuição da contribuição percentual da DQO efluente solúvel.
- De uma maneira geral, foram obtidas as seguintes faixas de variação para os balanços de DQO:
 - DQO convertida: DQO_{lodo} (25-34%), DQO_{CH_4} (54-56%), Sulfato redução (6-7%);
 - DQO global: $\text{DQO}_{\text{sol. efl.}}$ (14-24%), $\text{DQO}_{\text{lodo efl.}}$ (10-20%), $\text{DQO}_{\text{lodo ret.}}$ (8-10%), $\text{DQO}_{\text{CH}_4\text{biog.}}$ (24-30%), $\text{DQO}_{\text{CH}_4\text{diss.}}$ (16-18%), Sulfato redução (4,5-5%).
- No balanço de enxofre nos reatores UASB os parâmetros mais destacados foram sulfato efluente e, especialmente, sulfeto dissolvido efluente, para todas as condições operacionais (TDH de 5, 7 e 12 horas). Os demais parâmetros relacionados com biogás e lodo foram razoavelmente inferiores. Particularmente, pode-se afirmar que o sulfeto contido no biogás é o fator de menor contribuição na divisão da carga de enxofre que entrou nos reatores como sulfato e sulfeto dissolvidos.

- Com relação ao sulfato convertido, a grande parcela do sulfato afluente é de fato removida ou convertida no reator, naturalmente, em função do processo biológico da sulfato redução.
- Destacou-se a participação do lodo como fator a aprisionar o sulfeto, seja na forma precipitada no lodo retido ou no lodo efluente, seja na forma de enxofre celular no lodo retido ou efluente.
- Foi considerado reduzido, o complemento para se chegar aos 100% do balanço de enxofre nos reatores UASB. Isso atesta que os parâmetros selecionados conseguem explicar o balanço de massa de enxofre no reator UASB de forma satisfatória.
- De uma maneira geral, definiram-se as seguintes faixas de variação para os balanços de enxofre:
 - Enxofre (sulfato) convertido: $\text{Sulfeto}_{\text{efl}}$ (66-75%), $\text{Sulfeto}_{\text{lodo}}$ (14-23%), $\text{H}_2\text{S}_{\text{biog}}$ (1-1,5%);
 - Enxofre global (sulfato e sulfeto dissolvidos afluentes): SO_4_{efl} (15-18%), $\text{Sulfeto}_{\text{efl}}$ (57-64%), $\text{Sulfeto}_{\text{prec lodo ret.}}$ (3-4,5%), $\text{Sulfeto}_{\text{cel lodo ret.}}$ (4-5%), $\text{Sulfeto}_{\text{prec lodo efl.}}$ (2-4%), $\text{Sulfeto}_{\text{cel lodo efl.}}$ (2-5%), $\text{H}_2\text{S}_{\text{biog}}$ (1%).

8 AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS PARA MINIMIZAR A PERDA DE METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO NO EFLUENTE DE REATORES UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO

Objetivo específico 4

8.1 Introdução

Partindo-se de um ideal de adequado gerenciamento do biogás coletado no interior do separador trifásico do reator UASB, o que pressupõe tratamento devido e disposição adequada, preferencialmente com utilização do biogás, os problemas a resolver seriam os relacionados com o metano e o sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente.

Parece que o desprendimento de sulfeto de hidrogênio dissolvido no efluente e daí para a superfície do reator é pequeno devido a sua elevada solubilidade em água (PAGLIUSO *et al.*, 2002). Talvez o mesmo não possa ser afirmado para o metano, em função da sua menor solubilidade. Mas as maiores perdas devem ser conseguidas em estruturas nas quais se promove a agitação do líquido e a exalação desses gases para atmosfera (CAMPOS e PAGLIUSO, 1999). Por exemplo, quedas do esgoto tratado em locais totalmente cobertos (CAMPOS e PAGLIUSO, 1999) e aeração (“stripping”) em unidades projetadas para este fim, após os reatores anaeróbios (GREENFIELD e BATSTONE, 2004) podem ser alternativas para se recuperar esses gases dissolvidos no líquido.

Vasconcelos Segundo (2009) investigou o desprendimento de sulfetos dissolvidos em efluente de reator UASB ao passar por estrutura hidráulica e sofrer queda. Tal estrutura era dotada de comporta com altura variável. Com isso, o autor encontrou que, em alturas de quedas mais baixas (de 0,4 a 0,6m), a remoção de sulfetos se situava em torno de 20 a 50 %. Ao passo que, em quedas hidráulicas mais elevadas (da ordem de 1,0 a 1,4 m), a remoção ficou na faixa de 60 a 90%.

Por sua vez, Pagliuso *et al.* (2002) mediram a concentração de H₂S numa caixa de passagem que recebia o efluente de um reator UASB, sendo que os registros consistentemente se situaram em concentrações elevadíssimas da ordem de 500 ppm. Em outra medição, Pagliuso *et al.* (2002) avaliaram a concentração de sulfeto na superfície dos reatores em três locais distintos, um com ausência de borbulhamento, outro com moderado borbulhamento e um último com borbulhamento vigoroso. Os resultados de concentração foram, respectivamente,

0, 5 e 20 ppm de H₂S.

Como uma possibilidade de controle de odor em reatores UASB tratando esgotos domésticos foi desenvolvida uma investigação por Souza *et. al.* (2006). A hipótese colocada foi a de que uma camada de espuma acumulada na superfície do decantador de um reator UASB aberto poderia reter e/ou tratar compostos reduzidos de enxofre causadores de maus cheiros se emitidos para atmosfera. Isto porque a camada de espuma pode se desenvolver como um filme biológico constituído por microrganismos fotossintetizantes, os quais promoveriam uma micro-aeração do meio, vantajosa para bactérias oxidadoras de sulfeto. Em complementação poderia até mesmo se hipotetizar o desenvolvimento de microrganismos aeróbios consumidores de metano com crescimento motivado pelas condições criadas por uma camada de espuma como a que foi constatada no estudo referido.

Assim, o objetivo deste trabalho foi de avaliar alternativas para minimizar as perdas de constituintes gasosos dissolvidos, metano e sulfeto, partindo do princípio que a concentração desses gases é relativamente elevada na massa líquida e que, portanto, processos razoavelmente simples incorporados ao reator, interna ou externamente ao mesmo, conseguiriam minimizar essas concentrações efluentes. Foram testados os seguintes mecanismos para minimizar as perdas descontroladas de metano e sulfeto dissolvidos no efluente de reatores UASB tratando esgoto doméstico: i) espuma como agente oxidante dos compostos reduzidos; ii) caixa de dissipação externa ao reator.

8.2 Material e métodos complementar

8.2.1 Aspectos gerais

8.2.1.1 Aparato experimental e condições operacionais

O aparato experimental neste objetivo foi constituído por dois reatores UASB. Na escala piloto utilizou-se o reator convencional, denominado R_{pil}. Na escala de demonstração utilizou-se o reator R_{demo}. Na Tabela 8.1 são mostradas as condições operacionais aplicadas nos períodos experimentais para os reatores estudados.

Tabela 8.1 - Condições operacionais aplicadas aos reatores UASB

Condição	Vazão (L.h ⁻¹)	TDH (h)		Reator	Duração (dias)	Período experimental
		Referência	Observado			
1	68	5	5,0	R _{pil}	190	1
2	52	7	6,5	R _{pil}	88	2
3	1115	12	12,5	R _{demo}	190	1

8.2.1.2 Pontos de amostragem e frequência

As coletas foram pontuais sobre os pontos amostrais estabelecidos, seja na fase líquida ou na fase gasosa. Tais pontos são mostrados na Figura 8.1, em desenho esquemático.

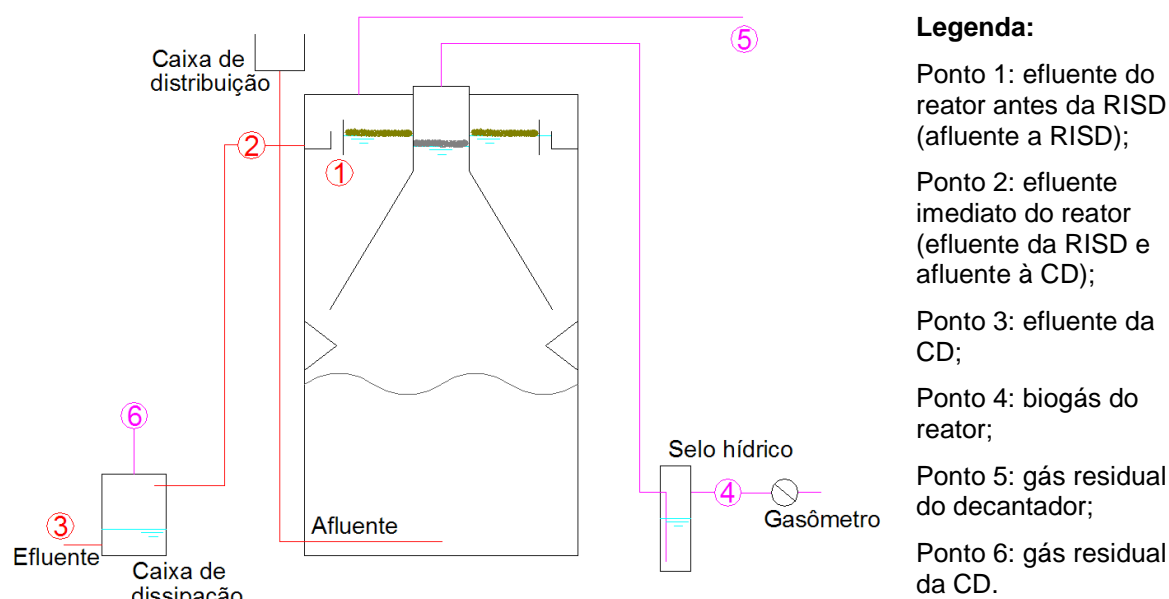


Figura 8.1 - Corte esquemático dos reatores UASB mostrando todos os pontos monitorados

Os pontos amostrais, em cada reator, tinham as seguintes particularidades:

- Ponto 1: situava-se na parte superior do decantador, isto é, era um ponto posicionado antes do efluente deixar o reator pela canaleta efluente (reatores piloto) ou pelos tubos perfurados submersos (reator demonstração). Tal ponto foi considerado um ponto abaixo da região de influência da superfície do decantador (RISD), a qual contém a camada de espuma. Para cada reator este ponto se posicionava a 15 e 40 cm abaixo do nível d'água, respectivamente, para reator R_{pil} e reator R_{demo}. Portanto, foi considerado o ponto afuente a RISD;
- Ponto 2: era um ponto do efluente imediato do reator, exatamente após deixar a unidade. Esse foi considerado o ponto efluente da RISD e também o ponto afuente à caixa de dissipação (CD);

- Ponto 3: existiu apenas para o sistema do reator R_{pil} . Este ponto tinha a particularidade de ser na saída da CD, a qual recebia o efluente do referido reator.
- Pontos 4, 5 e 6: eram pontos de amostragem gasosos, respectivamente, do biogás, gás residual do decantador e gás residual da caixa de dissipação.

8.2.2 Escuma como agente oxidante dos compostos reduzidos

Para investigar a ação da espuma na oxidação dos compostos reduzidos, foi necessário monitorar a região de influência da superfície do decantador. Para que isso fosse possível importou fechar os reatores piloto com uma tampa no decantador. Enquanto para o reator demonstração houve o isolamento de parte da superfície do decantador pela utilização de uma câmara de fluxo. Isso permitiu o monitoramento do desprendimento dos gases dissolvidos na massa líquida do decantador. Além disso, importa destacar que houve a possibilidade de retenção da camada de espuma no decantador, seja por retentores (reator R_{pil}) ou por saída submersa do efluente (reator R_{demo}). Ressalta-se também que a tampa do reator R_{pil} e a câmara de fluxo eram em acrílico totalmente transparente, o que permitia a passagem da luz solar. Com esses procedimentos esperava-se que as condições consideradas importantes para o desenvolvimento de uma biomassa potencialmente ativa na degradação de sulfeto e eventualmente metano, isto é, existência de organismos fotossintetizantes que pudessem propiciar um ambiente microaerado. Por fim, a diferença do que foi removido na fase líquida, entre afluente e efluente da RISD, e a quantidade do constituinte gasoso desprendido para a fase gasosa, foi atribuído como tendo sido devida a oxidação motivada na camada de espuma.

8.2.3 Caixa de dissipação externa ao reator

8.2.3.1 Descrição da unidade e condições operacionais

Outra unidade usada nos experimentos foi uma caixa de dissipação (CD). A CD era uma simples unidade que promovia a queda, de cerca de 45 cm, em seu interior do efluente do reator. Além disso, a mesma permitia que a atmosfera gasosa ficasse perfeitamente confinada, pois era fechada superiormente com uma tampa, e inferiormente permitia que se estabelecesse um selo hídrico por meio de peças hidráulicas na sua parte externa. Ademais, possuía, além do orifício de entrada do efluente, outros dois orifícios, os quais permitiam a saída do gás contaminado pelo desprendimento dos gases liberados do efluente, e a entrada de ar limpo da

atmosfera exterior. As Figuras 8.2 e 8.3 mostram, respectivamente, uma foto da CD e o seu desenho cotado e com as identificações das entradas e saídas de líquido e gás.

Foram dois os posicionamentos para a CD durante os experimentos, a saber, no nível do solo ao lado do reator R_{pil} , recebendo o seu efluente, e, posteriormente, no nível da plataforma de acesso ao decantador dos reatores, isto é, a 3 metros do nível do solo. O monitoramento se deu para a CD em série com o reator R_{pil} nas suas duas condições operacionais, ou seja, TDH de 5 e 7 horas, sendo que no TDH de 7 horas, a CD foi elevada da posição ao nível do solo para a posição ao nível da plataforma.



Figura 8.2 - Foto da caixa de dissipação (CD)

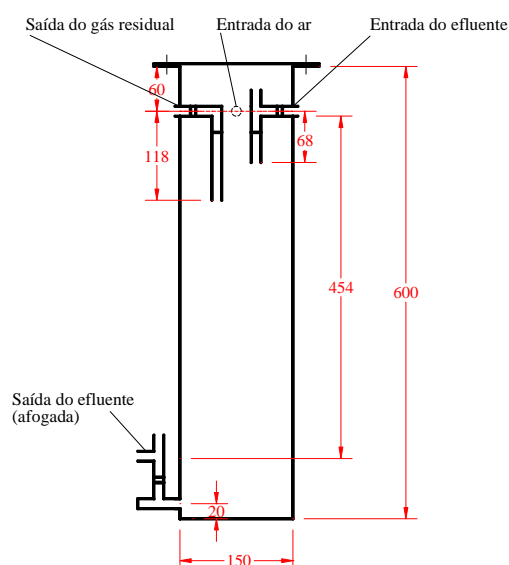


Figura 8.3 - Corte esquemático da CD – cotas em mm

8.2.3.2 Controle da fase gasosa e medição das concentrações de metano e sulfeto no gás residual

A CD, anteriormente explicada fisicamente, era colocada em operação apenas nos dias de coleta, pois o processo a investigar (desprendimento) em sendo físico, não demandava a manutenção biológica.

Assim, em dia de coletas, iniciava-se o procedimento com a limpeza da unidade pela introdução de água de torneira. Posteriormente, se conectava a CD em linha com na tubulação que destinava o efluente. Na seqüência, ligava-se a bomba de exaustão, que era uma bomba peristáltica, operando na vazão de $1,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Por pelo menos 15 minutos, a bomba operava em uma condição de estabilização do processo, com o efluente entrando e saindo do interior da CD. Após esse tempo fazia-se a coleta tanto da amostra gasosa (ponto 6) quanto das

amostras líquidas (pontos 2 e 3) isto é, afluente e efluente à CD. Para facilidade operacional das coletas, fazia-se coincidir os momentos de coletas dos demais pontos líquidos e gasosos monitorados com esses pontos da CD, garantindo sempre os tempos mínimos definidos como necessários para o processo.

Da mesma forma que para o gás residual do decantador, seringas eram coletadas para se fazer análise cromatográfica do conteúdo de metano em laboratório. Para a análise de sulfeto, fazia-se a lavagem em solução zinco alcalina e depois se quantificava os sulfetos pelo método colorimétrico.

8.3 Resultados e discussão

8.3.1 Avaliação do efeito da camada de espuma na redução de sulfeto e metano efluentes

8.3.1.1 Avaliação do efeito da camada de espuma na redução de sulfeto e metano efluentes

Os gráficos box-plot que se encontram nas Figuras 8.4 e 8.6 permitem a comparação entre afluentes e efluentes à região de influência da superfície do decantador (RISD), a qual contém a camada de espuma. Analisando-se para um mesmo TDH, de uma maneira geral, se percebe que há uma queda na concentração do gás dissolvido (metano ou sulfeto) entre afluente e efluente. Os testes estatísticos de Wilcoxon para amostras dependentes e pareadas, a um nível de significância de 5%, para todos os casos, comprovaram que as diferenças são significativas. Particularmente, houve a comprovação da diferença estatística no caso da condição 3 (TDH 12h) para sulfeto (Figura 8.12), mas nitidamente esta diferença ocorre no sentido de pequeno crescimento do afluente para o efluente.

A seu turno, as Figuras 8.5 e 8.7, contém os gráficos box-plot dos dados de metano (%) e sulfeto (ppm) na fase gasosa do decantador (gás residual RISD). Os dados de metano para as condições 5 e 7h se situaram próximos de 0,20 % (Figura 8.5), em termos das medianas, independente do TDH. Enquanto isso, os dados para a condição 12h apresentaram a mediana próxima de 0,03 %, ou seja, bem menor do que os valores das condições anteriores. Esse fato naturalmente está relacionado com a maior vazão de ar aplicado à câmara de fluxo do reator R_{demo} ($5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), o qual definiu esta condição 12 horas, enquanto no reator R_{pil} , o qual definiu as outras condições, a vazão de ar foi menor ($1,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Assim, a maior vazão de

entrada promove uma maior diluição do metano e sulfeto desprendido na superfície do decantador. Contudo, como foi mostrado na revisão de literatura, tal diferença não deve repercutir em aumento ou diminuição do desprendimento para os gases em questão. A propósito do sulfeto, nas condições 5 e 7h a mediana dos dados (Figura 8.7) se situou próximo de 20 ppm, também independente do TDH, enquanto que para a condição 12h a mediana se aproximou de 3 ppm.

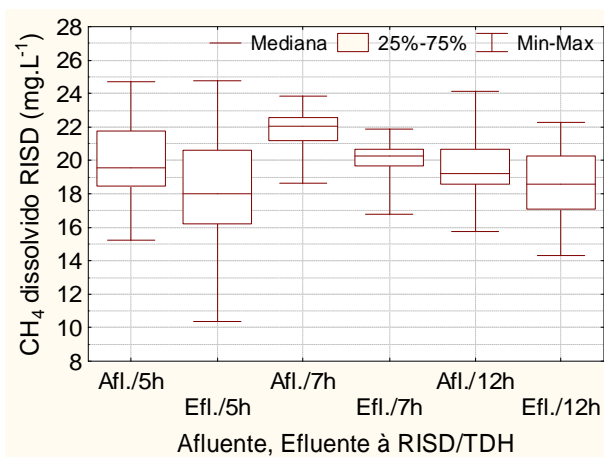


Figura 8.4 - Box-Plot dos dados de metano dissolvido para a RISD (Sendo N = 28 para Afl./5h, 26 para Efl./5h, 21 para Afl./7h, 21 para Efl./7h, 32 para Afl./12h e 32 para Efl./12h)

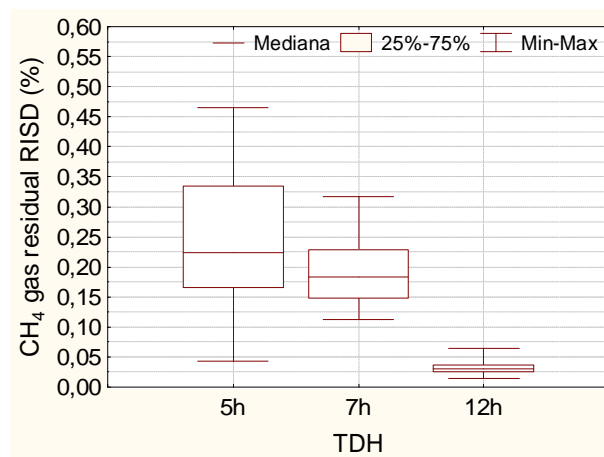


Figura 8.5 - Box-Plot dos dados de metano no gás residual para a RISD (Sendo N = 25 para 5h, 19 para 7h e 10 para 12h)

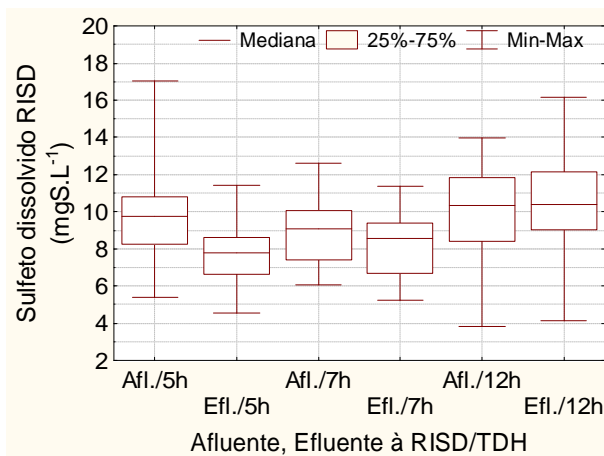


Figura 8.6 - Box-Plot dos dados de sulfeto dissolvido para a RISD (Sendo 20 para Afl./5h, 20 para Efl./5h, 21 para Afl./7h, 21 para Efl./7h, 23 para Afl./12h e 23 para Efl./12h)

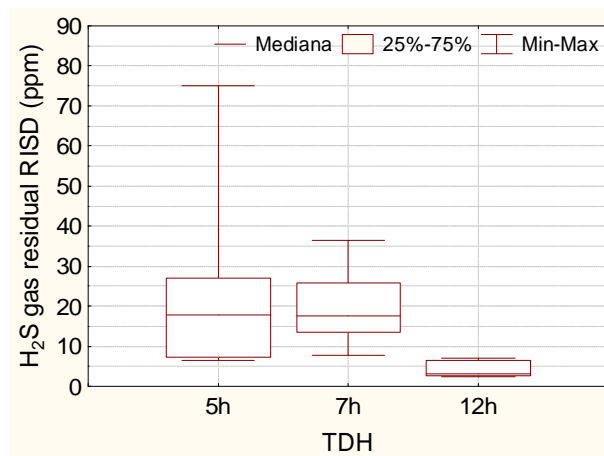


Figura 8.7 - Box-Plot dos dados de sulfeto no gás residual para a RISD (Sendo N = 9 para 5h, 18 para 7h e 6 para 12h)

Apesar disso, se conclui que, mesmo que tenha havido as diferenças no sentido de remoção de metano e sulfeto da fase líquida, a remoção dos constituintes gasosos do efluente ao passar pela RISD representa um efeito prático muito pequeno. Isto é, a grande parcela do metano ou

sulfeto dissolvido na massa líquida do decantador ainda permanece dissolvida no líquido que deixa o reator (decantador).

Não obstante, mesmo que pequena, as diferenças existiram e importa também, do ponto de vista de processo, separar o que foi devido a desprendimento e o que não foi desprendimento superficial e potencialmente pode ser atribuído, pelo menos em parte, à oxidação motivada pela camada de espuma. Para isso, os balanços de massa foram desenvolvidos e são mostrados nas Tabelas 8.2 e 8.3. Na Tabela 8.2 tem-se o balanço de metano na RISD e inicialmente pode ser percebido que, de fato, a remoção de metano da fase líquida é bem baixa (variando de cerca de 4 a 9%). Além disso, pode-se entender que a totalidade desse metano removido desprende-se para a fase gasosa, pois o percentual calculado para o metano obtido na fase gasosa supera os 100% da carga removida na fase líquida. Portanto, os complementos calculados em relação a 100% foram negativos, o que mostra que sobrou metano na fase gasosa para explicar a remoção na fase líquida. Naturalmente que, nesse quadro, não se pode especular sobre oxidação biológica de metano motivada pela camada de espuma. Eventualmente a camada de espuma poderia atuar como produtora de metano.

Pode-se ressaltar que, quanto à diferença entre as estruturas hidráulicas de saída do efluente do reator, a menor eficiência de remoção de metano para a condição 3 (TDH 12h), no reator R_{demo} , pode estar associada com a saída menos turbulenta do efluente por meio dos tubos perfurados submersos, que influenciaria no desprendimento superficial menor (menor coeficiente de transferência de massa).

Tabela 8.2 - Balanço de massa do metano dissolvido consumido na região de influência da superfície do decantador (RISD)

TDH do reator (h)	Fase líquida RISD				Fase gasosa RISD				Complemento	
	Afl. - Efl. ($\text{mgCH}_4\cdot\text{L}^{-1}$)	Efic. (%)	Vazão ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	Carga ($\text{mgCH}_4\cdot\text{h}^{-1}$)	CH_4 (%)	Vazão ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	Carga ($\text{mgCH}_4\cdot\text{h}^{-1}$)	%	Carga ($\text{mgCH}_4\cdot\text{h}^{-1}$)	%
5	1,64	8,26	68	112,0	0,24	102	143,8	128,4	-31,8	-28,4
7	1,78	8,20	52	91,9	0,20	102	118,6	129,1	-26,7	-29,1
12	0,87	4,42	1115	964,5	0,03	7500	1432,7	148,5	-468,1	-48,5

Outra questão que merece menção é atinente à maior superestimação da carga que sai pela fase gasosa do reator R_{demo} (condição 12h), a qual atinge cerca de 148% da carga removida na fase líquida. Talvez o que explique este fato seja a relativa imprecisão ocasionada pelas baixas concentrações de metano na fase gasosa e também em função da grande vazão que teve que

ser considerada para a fase gasosa na medida em que se extrapolou a área de desprendimento da câmara de fluxo para toda a área superficial do decantador.

Quanto ao sulfeto, o quadro é mudado e pode ser entendido pela avaliação da Tabela 8.3. Nesta tabela percebe-se que, apesar da remoção ser baixa (variando de 0 a 20%) apenas uma pequena parcela dessa remoção é devido ao desprendimento na superfície do decantador (com exceção do R_{demo}), isto é, pouco sulfeto desprende-se para a atmosfera gasosa. Portanto, o complemento para os 100% da carga removida na fase líquida foi grande (93 - 98%), o que permite o entendimento de que a oxidação motivada na camada de espuma pode representar um efeito mais importante do que o desprendimento puro e simples na superfície do decantador, quando se trata de atenuação das concentrações de sulfeto no efluente de reatores UASB. Uma possível explicação para esse efeito diferenciado entre os dois componentes gasosos (metano e sulfeto) seria que como o metano tem uma concentração mais elevada na massa líquida do que a do sulfeto (cerca de 20 mg.L^{-1} contra 10 mg.L^{-1}), sua “driving force” para a transferência de massa é maior. Esse argumento considera a premissa de que a concentração na fase gasosa de ambos os compostos é muito baixa e, portanto, a concentração de cada constituinte na interface (filme líquido) é praticamente zero.

Tabela 8.3 - Balanço de massa do sulfeto dissolvido consumido na região de influência da superfície do decantador (RISD)

TDH do reator (h)	Fase líquida (RISD)				Fase gasosa (RISD)				Complemento	
	Afl. - Efl. (mg S-H ₂ S/L)	Efic. (%)	Vazão (L/h)	Carga (mgS/h)	H ₂ S (ppm)	Vazão (L/h)	Carga (mgS/h)	%	Carga (mgS/h)	%
5	2,04	20,8	68	139,7	23,7	102	2,88	2,1	136,8	97,9
7	0,73	7,4	52	37,6	19,8	102	2,41	6,4	35,2	93,6
12	-0,48				4,1	7500	37,02			

Além disso, segundo Hudson e Ayoko (2008a), quanto maior for a constante da Lei de Henry para determinado composto (unidade adimensional, fase gasosa sobre fase líquida), maior é a rapidez na transferência de massa, além do fato da resistência ao transporte de massa ser controlada pela turbulência na fase líquida. Assim, o sulfeto se desprendendo menos rapidamente que o metano, possibilita um tempo maior para que os microrganismos oxidadores, ou mesmo os processos químicos, se aproveitem dessa fonte de composto reduzido de enxofre. Ao passo que o metano se desprendendo mais rapidamente, não permite que os microrganismos oxidadores que ali cheguem possam processar tal constituinte em quantidade apreciável. Além disso, é possível que a velocidade de oxidação seja bem maior

para os microrganismos oxidadores de sulfeto do que para os oxidadores de metano.

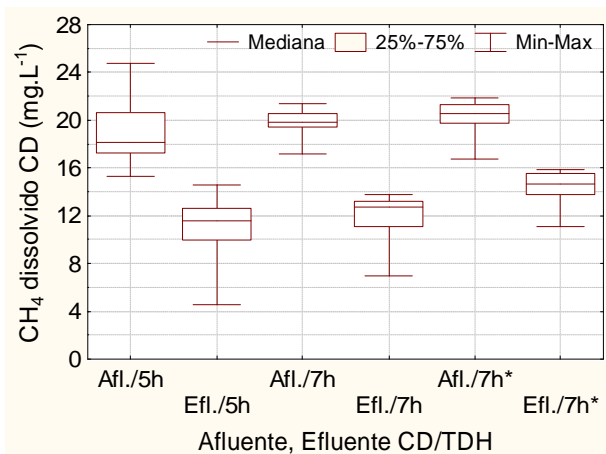
Outra questão importante, atinente ao sulfeto, seria que o aumento do TDH parece influenciar em uma menor remoção do sulfeto da fase líquida. Pois no menor TDH a remoção foi a maior (20%) e no maior TDH, isto é, 12 horas, não houve remoção. A rigor, no TDH 12h a remoção foi negativa, isto é, houve um ligeiro aumento na concentração média, porém aumento este muito reduzido, mas que gerou diferença estatística. Uma possível explicação para este efeito do TDH na remoção de sulfeto seria que nos menores TDH o contato do efluente com a camada de espuma seria facilitado na medida em que, com vazões maiores, o fluxo hidráulico do efluente teria melhores condições de atingir a camada de espuma e ter contato com os microrganismos oxidadores. Assim, muito embora o tempo de detenção teórico no decantador seja menor para menores TDH, o tempo de detenção real do sulfeto em contato com a camada de espuma poderia ser maior em função de uma condição hidráulica propiciando melhor mistura e maior dispersão dos sulfetos.

8.3.2 Avaliação do efeito da caixa de dissipação (CD) na redução de sulfeto e metano efluentes

As Figuras 8.8 e 8.10 mostram as concentrações afluentes e efluentes à caixa de dissipação, respectivamente, para metano e sulfeto, na forma de gráfico box-plot para os dois TDH praticados no reator R_{pil} (incluindo a posição diferenciada da CD no TDH 7h). Tais gráficos, analisando os parâmetros estatísticos evidenciados, revelam reduções contundentes nas concentrações dos constituintes dissolvidos em todas as condições operacionais testadas. Testes estatísticos de hipóteses foram feitos para comparar as concentrações afluentes com as efluentes numa dada condição de TDH. Os resultados mostraram que, de fato, há diferenças estatisticamente significativas a um nível de confiança de, pelo menos, 95%, a partir de testes não paramétricos do tipo Wilcoxon para amostras dependentes e pareadas.

As concentrações afluentes e efluentes à CD, em termos das medianas, variaram numa faixa aproximada de 18 a 21 $mg.L^{-1}$ e 7 a 9 $mgS.L^{-1}$, respectivamente, para metano e sulfeto dissolvidos no afluente, e de 11 a 15 $mg.L^{-1}$ e 4 a 5 $mgS.L^{-1}$, respectivamente, para metano e sulfeto dissolvidos no efluente. O que permite concluir a favor de uma boa eficiência de remoção destes constituintes gasosos, na medida em que se trata de uma unidade bastante simples e, ainda, não otimizada.

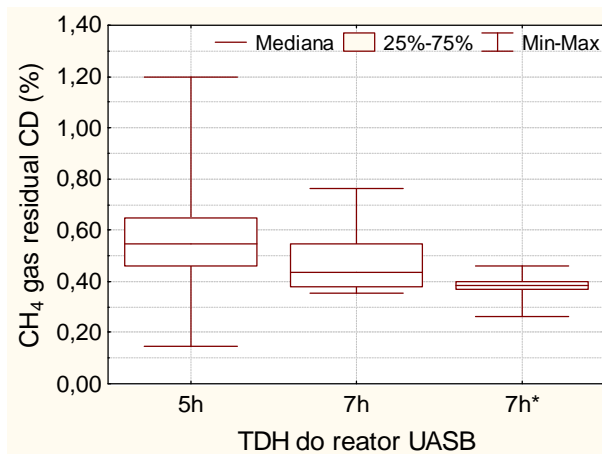
Por sua vez, as Figuras 8.9 e 8.11 revelam os valores obtidos para o monitoramento da fase gasosa (gás residual) da CD nas condições testadas. De uma maneira geral, os valores para concentração de metano, em termos das medianas, variaram de 0,4 a 0,6 %. Com relação ao sulfeto de hidrogênio nesse gás residual, a faixa de variação das medianas se situou próximo de 240 a 450 ppm.



Sendo N = 21 para Afl./5h, 21 para Efl./5h, 11 para Afl./7h, 11 para Efl./7h, 10 para Afl./7h*, 10 para Efl./7h

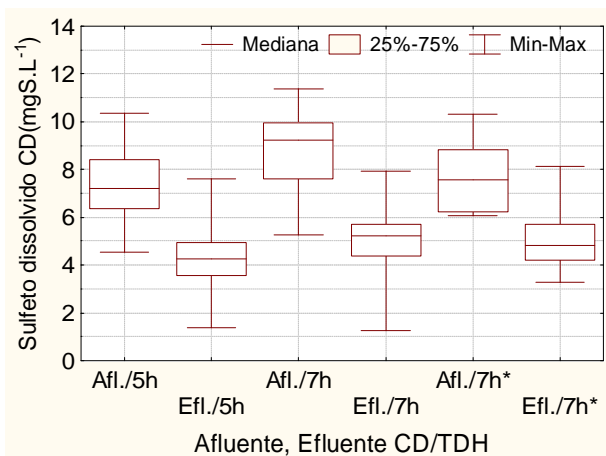
(o * indica posição mais elevada da CD)

Figura 8.8 - Box-plot das concentrações de metano dissolvido no afluente e no efluente da Caixa de Dissipação



Sendo N = 22 para CD/5h, 11 para CD/7h, 10 para CD/7h*

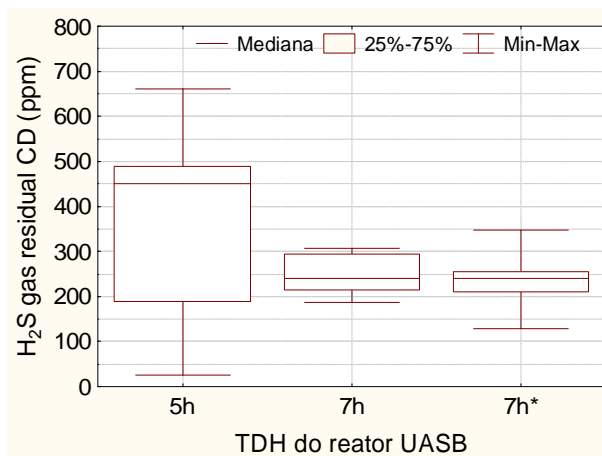
Figura 8.9 - Box-plot das concentrações de metano no gás residual da Caixa de Dissipação



Sendo N = 14 para Afl./5h, 14 para Efl./5h, 11 para Afl./7h, 11 para Efl./7h, 10 para Afl./7h*, 10 para Efl./7h*)

(o * indica posição mais elevada da CD)

Figura 8.10 - Box-plot das concentrações de sulfeto dissolvido no afluente e no efluente da Caixa de Dissipação



Sendo N = 9 para CD/5h, 10 para CD/7h, 9 para CD/7h*

Figura 8.11 - Box-plot das concentrações de sulfeto no gás residual da Caixa de Dissipação

De forma a avançar ainda mais na discussão atinente ao desempenho da CD e entender

melhor o processo que ocorre em seu interior, desenvolveram-se os balanços massa de metano e sulfeto mostrados nas Tabelas 8.4 e 8.5. Para metano (Tabela 8.4), percebe-se que as eficiências foram da ordem de 39%, seja para TDH de 5 ou 7h, e de 29% quando a CD foi transferida para o alto da plataforma (TDH de 7h), isto é, perdendo a energia de cerca de 3 metros de altura. Para sulfeto (Tabela 8.5), por sua vez, as eficiências, respectivamente para 5 e 7h de TDH, foram de cerca 37 e 43%, enquanto que quando a CD foi transferida para o alto da plataforma, ainda no TDH de 7h, a eficiência diminuiu para 34%. Portanto, a posição da CD em relação ao nível d'água no reator influenciou no sentido de diminuir a eficiência de remoção dos constituintes gasosos da fase líquida.

Entende-se que essa diferença de posição da CD, isto é, sua elevação e a queda livre correspondentemente menor poderia ter gerado uma diferença ainda maior de concentrações removidas. Isto porque, na condição da CD posicionada ao nível do solo, no tubo de queda, que conectava a saída efluente do reator com a CD, praticamente não havia contato do efluente em queda com uma atmosfera gasosa que fosse efetivamente renovada. Este fato ocorreria em função de que o tubo, por suposição, estaria totalmente preenchido com líquido. E esse preenchimento seria garantido pelo selo hídrico que se criava na saída do efluente do reator. Portanto, essa melhor remoção dos gases dissolvidos não teria se aproveitado eficientemente de processos de volatilização quando em queda, mas simplesmente pela maior energia (cinética) na entrada da CD, ganhada pela queda.

Tabela 8.4 - Balanço de massa do metano dissolvido removido na caixa de dissipação (CD)

TDH do reator (h)	Fase líquida CD				Fase gasosa CD				Complemento	
	Afl. - Efl. (mgCH ₄ /L)	Efic. (%)	Vazão (L/h)	Carga (mgCH ₄ /h)	CH ₄ (%)	Vazão (L/h)	Carga (mgCH ₄ /h)	%	Carga (mgCH ₄ /h)	%
5	7,63	40,52	68,4	522,1	0,54	102	330,9	63,4	191,2	36,6
7	7,68	38,98	51,6	396,5	0,44	102	264,6	66,7	131,9	33,3
7*	5,76	28,53	51,9	298,7	0,38	102	233,8	78,3	64,9	21,7

(o * indica posição mais elevada da CD)

Tabela 8.5 - Balanço de massa do sulfeto dissolvido removido na caixa de dissipação (CD)

TDH do reator (h)	Fase líquida CD				Fase gasosa CD				Complemento	
	Afl. - Efl. (mg S-H ₂ S/L)	Efic. (%)	Vazão (L/h)	Carga (mgS/h)	H ₂ S (ppm)	Vazão (L/h)	Carga (mgS/h)	%	Carga (mgS/h)	%
5	2,66	36,70	68,4	182,3	450,0	102	54,7	30,0	127,6	70,0
7	3,73	42,73	51,6	192,4	239,9	102	29,1	15,1	163,3	84,9
7*	2,63	34,27	51,9	136,3	240,2	102	29,2	21,4	107,1	78,6

(o * indica posição mais elevada da CD)

É interessante notar que, apesar do sulfeto ser menos rapidamente transferido para a fase gasosa, por ter uma menor constante de Henry do que o metano (0,40 contra 30,38 adimensional), sua eficiência de remoção foi, até mesmo, um pouco maior do que a de metano. Uma possível explicação para esse fato se associa com o fato a seguir observado nas últimas colunas das Tabelas 8.4 e 8.5. Nos balanços do metano, percebe-se que grandes parcelas, de 63 a 78%, do metano removido da fase líquida, são mensuradas como tendo se transportado (volatilizado) para a fase gasosa. Ao passo que, para o sulfeto, apenas pequenas parcelas do sulfeto removido da fase líquida, de 15 a 30%, foram volatilizadas para a fase gasosa. Portanto, entende-se que o sulfeto que foi removido em maior quantidade, não o foi devido especialmente à transferência de massa entre fases, mas provavelmente devido a oxidação química com oxigênio, na medida em que o ar externo adentrava à CD e naturalmente tinha um contato razoável com o efluente, o que poderia resultar em produtos de reação de oxidação como o sulfato ou o enxofre elementar (LENS e KUENEN, 2001). Assim, o complemento obtido na Tabela 8.5 para o balanço de massa de sulfeto seria principalmente devido à oxidação química. Por outro lado, o complemento obtido na Tabela 8.4 para o balanço de massa de metano poderia ser devido a alguma imprecisão de análise.

8.4 Conclusões

8.4.1 Avaliação do efeito da camada de espuma na remoção de sulfeto e metano efluente ao reator UASB

- A remoção de metano e sulfeto da fase líquida, quando o efluente passou pela RISD (região de influência da superfície do decantador), foi bem baixa, variando de cerca de 4 a 9% para metano e de 0 a 20% para sulfeto. Assim, a RISD representou um efeito prático muito pequeno, isto é, a grande parcela do metano ou sulfeto dissolvido na massa líquida do decantador ainda permanece dissolvida no líquido que deixa o reator (decantador).
- A totalidade do metano dissolvido removido na RISD foi para a fase gasosa, pois o percentual mensurado para o metano transportado para fase gasosa supera os 100% da carga removida na fase líquida. Portanto, os complementos calculados em relação a 100% foram negativos, o que mostra que sobrou metano na fase gasosa para explicar a

remoção na fase líquida. Naturalmente que, nesse quadro, não se pode especular sobre oxidação biológica de metano motivada pela camada de espuma

- Percebeu-se que as diferentes estruturas de saída do efluente do reator repercutiram em diferenças nas remoções de metano dissolvido. Pois uma menor eficiência de remoção (desprendimento) de metano foi constatada para o reator R_{demo} , que pode estar associada com a saída menos turbulenta do efluente por meio dos tubos perfurados submersos, que influenciaria no desprendimento superficial menor
- Apenas uma pequena parcela da remoção de sulfeto foi devida ao desprendimento na superfície do decantador, isto é, pouco sulfeto saiu pela atmosfera gasosa. Portanto, o complemento para os 100% da carga removida na fase líquida foi grande (94 - 98%), o que permite o entendimento de que a oxidação motivada na camada de espuma pode representar um efeito mais importante do que o desprendimento puro e simples na superfície do decantador, quando se trata de atenuação das concentrações de sulfeto no efluente de reatores UASB.

8.4.2 Avaliação do efeito da caixa de dissipação (CD) na redução de sulfeto e metano efluentes

- As concentrações de metano dissolvido no afluente e no efluente da caixa de dissipação (CD), em termos das medianas, variaram numa faixa aproximada de 18 a 21 mg.L^{-1} e de 11 a 15 mg.L^{-1} , respectivamente. Já as faixas de variação de sulfeto (como enxofre) dissolvido no afluente e no efluente foram de 7 a 9 mg.L^{-1} e de 4 a 5 mg.L^{-1} , respectivamente. Esses resultados permitem concluir que houve uma boa eficiência de remoção destes constituintes gasosos, na medida em que se trata de uma unidade bastante simples e, ainda, não otimizada.
- O monitoramento da fase gasosa da CD revelou valores para concentração de metano, em termos das medianas, que variaram de 0,4 a 0,6%. Com relação ao sulfeto nesse gás residual, a faixa de variação das medianas se situou próximo de 240 a 450 ppm.
- As eficiências de remoção de metano da fase líquida na CD foram da ordem de 40%, seja para TDH de 5 ou 7h, e de 29% quando a CD foi transferida para o alto da plataforma (TDH de 7h), isto é, perdendo a energia de cerca de 3 metros de altura. Para sulfeto, as eficiências, respectivamente para 5 e 7h de TDH, foram de cerca 36 e

42%, enquanto que quando a CD foi transferida para o alto da plataforma, ainda no TDH de 7h, a eficiência diminuiu para 34%.

9 CONCLUSÕES GERAIS

Este trabalho permitiu ampliar entendimentos quanto os processos de formação, transporte e consumo envolvendo os gases, metano e sulfeto, formados na degradação anaeróbia da matéria orgânica contida no esgoto doméstico. Os seguintes pontos podem ser destacados:

- Quanto à formação:
 - a eficiência de conversão de DQO em CH_4 foi próxima de 55% e de SO_4^{-2} em sulfeto foi cerca de 80%, contudo, a relação DQO/ SO_4 elevada (da ordem de 10) favoreceu ao caráter eminentemente metanogênico dos reatores UASB. Por isso, na zona de digestão dos reatores UASB tratando esgoto doméstico, a formação de metano superou em muito a de sulfeto.

- Quanto à movimentação:
 - no interior do reator UASB, o CH_4 formado se movimentou, na maior parte, para a atmosfera do interior do separador, no entanto, uma parcela importante se dirigiu para a fase líquida do decantador (cerca de 38% de todo metano gerado). Portanto, as perdas do metano, gerado no processo, por meio de sua dissolução no efluente do reator são muito relevantes, repercutindo em perdas de potencial energético e em potenciais emissões de gás de efeito estufa;
 - com relação aos sulfetos formados no interior do reator, somando-os à pequena parcela que aflui ao reator no esgoto bruto, parte desses sulfetos ficou aprisionada no lodo retido, mas a maior parte se movimentou para o decantador do reator (cerca de 72%), enquanto apenas 1% movimentou-se para a atmosfera do separador;
 - tais fatos podem estar relacionados com as propriedades de solubilidade do metano e sulfeto de hidrogênio, isto é, o CH_4 é pouco solúvel e o H_2S é muito solúvel em água, além do último se dissociar em água (esgoto doméstico).

- Quanto ao desprendimento:
 - o CH_4 se despreendeu bastante nas superfícies líquidas dos reatores UASB, muito mais

no separador do que no decantador (respectivamente, 25% e 2% da $DQO_{\text{afl.}}$), isto possivelmente porque o decantador é protegido das bolhas formadas na zona de digestão do reator, as quais são convergidas para a superfície do decantador;

- o H_2S se desprende pouco nas superfícies líquidas dos reatores UASB, tanto na superfície do separador quanto na do decantador (respectivamente, 0,9% e 0,4% do $S_{SO_4 \text{ afl.}}$), naturalmente que estes fatos se relacionam com a grande solubilidade do H_2S e com a sua dissociação na fase líquida;
 - em estruturas hidráulicas externas aos reatores UASB (estrutura hidráulica de condução do efluente ou estrutura como caixa de dissipação de energia), as quais promovem agitação do meio líquido, o desprendimento do CH_4 ocorreu facilmente, no entanto, os sulfetos em parte se desprenderam, como H_2S , em parte oxidaram (possivelmente quimicamente), mas estes também foram removidos em boa quantidade do líquido. Tais fatos devem se relacionar com a grande influência da agitação da fase líquida no desprendimento desses gases. Dessa forma, como o metano é mais influenciado do que o sulfeto por esse processo, o CH_4 tende a se desprender mais rapidamente, enquanto o H_2S tem mais dificuldade de desprendimento e, com isso, pode permitir tempo necessário para processo de oxidação química.
- Quanto ao consumo:
 - é possível que tenha ocorrido o processo de consumo biológico anaeróbico de metano na zona de digestão dos reatores UASB. Isto porque as parcelas do balanço de DQO nos reatores totalizaram cerca de 90-95 % relativamente à DQO total afluente. Tal especulação foi reforçada pela detecção destes microrganismos (metanotróficos anaeróbios) por meio da técnica PCR/DGGE em trabalho paralelo (GARCIA, 2009);
 - é pouco possível que tenha ocorrido o processo de consumo biológico aeróbico ou anaeróbico de metano na região da superfície do decantador dos reatores UASB, a qual contém a camada de espuma, isto porque no balanço de massa que foi desenvolvido para essa região dos reatores, não houve complemento para os 100% de metano removidos nessa região, ou seja, virtualmente todo o metano removido foi desprendido para a atmosfera do decantador;

- apesar da pequena remoção de sulfetos na região de influência da superfície do decantador dos reatores UASB, a qual contém a camada de espuma, parece que o processo biológico/químico de oxidação de sulfetos é muito mais importante do que o processo de desprendimento para a fase gasosa. Tal hipótese foi reforçada pelo balanço de massa desenvolvido para essa região, o qual constatou que o sulfeto desprendido foi bastante reduzido relativamente ao sulfeto removido na mesma região (menos de 7%). Além disso, em trabalho paralelo desenvolvido por (GARCIA, 2009), constatou-se, por microscopia, a virtual presença de microrganismos oxidadores de sulfeto aeróbios e anaeróbios, e também avaliou-se uma atividade relevante desses microrganismos inoculados em frascos em batelada contendo sulfetos dissolvidos.

10 RECOMENDAÇÕES

A partir do que foi levantado no presente trabalho, recomenda-se a investigação dos seguintes pontos:

- Medir concentrações de metano e sulfeto dissolvidos nos efluentes e concentração de metano e sulfeto de hidrogênio no biogás de reatores UASB, em escala experimental e plena;
- Avaliar técnicas para diminuição da concentração de metano e sulfeto no efluente de reatores UASB, a exemplo do *stripping*, microaeração ou mesmo recirculação do biogás para a zona de digestão;
- Buscar a remoção de metano e sulfeto dissolvidos em unidade de dissipação externa ao reator UASB;
- Quantificar microrganismos metanotróficos no interior do reatores UASB;
- Testar em laboratório a dissolução de metano em esgoto doméstico, comparativamente com água;
- Avaliar técnicas para recuperação do enxofre no efluente de reatores UASB;
- Avaliar técnicas para tratamento dos gases residuais gerados no decantador e caixa de dissipação de reatores UASB.

11 REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, L. K.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of Dilute Wastewater in a UASB Reactor at a Moderate Temperature: Performance Aspects. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v.83, n.2, p.179-184, 1997.
- 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.
- APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 2005.
- AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. *Rev. Eng. San. Amb.*, v.11 (4) 296-305. 2006
- BITTON, G. (2005). *Wastewater Microbiology*. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc. *apud* 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. f.100. Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) - Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.
- BRASIL, Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral / Summary Mineral*. Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral; coordenação (Antonio Fernando da Silva Rodrigues) – Brasília : DNPM/DIDEM, 2006.
- CAKIR, F. Y.; STENSTROMB, M. K. Greenhouse gas production: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology. *Water Research*, v.39, p.4197-4203, 2005.
- CAMPOS, J. R.; PAGLIUSO, J. D. *Tratamento de Gases Gerados em Reatores Anaeróbios*. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. J. R. C. (coordenador). Rio de Janeiro, ABES: 464 p. 1999.
- CHERNICHARO, C. A. L. *Princípio do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores anaeróbios*. Departamento de engenharia sanitária e ambiental – DESA/UFMG, Belo Horizonte, v. 5, 2ª edição, 380 p., 2007.
- CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R.M. Improving the design and operation of UASB reactors for treating domestic wastewater: Management of gaseous emissions. IX TALLER Y SIMPOSIO DIGESTIÓN ANAEROBIA, [*Anais eletrônico...*] Ilha de Páscoa, 2008.
- CHIOU, C. T.; KILE, D. E.; RUTHERFORD, D. W. The neutral oil in commercial linear alkylbenzenesulfonate and its effect on organic solute solubility in water. *Environ. Sci. Technol.*, v.25, p.660-665, 1991.
- CUSSLER, E. L. *Diffusion mass transfer in fluid systems* 2th edition Cambridge University Press, 1997. p. 580.
- EKLUND, B. Practical guidance for flux chamber measurements of fugitive volatile organic emission rates. *J. Air Waste Management*, v.42, p.1583-1591, 1992.
- EL FADEL, M.; MASSOUD, M. Methane emissions from wastewater management. *Environmental Pollution*, v.114, p.177-185, 2001.
- FERRERA, I., SÁNCHEZ, O., MAS, J. A new non-aerated illuminated packed-column reactor for the development of sulfide-oxidizing biofilms. *Appl Microbiol Biotechnol* . v.64, p.

659–664, 2004.

GARCIA, G. P. P, *Caracterização dos microrganismos oxidadores de sulfeto e metano em reator UASB*. 80f. Dissertação (Mestrado em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos) - Escola de Engenharia , Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

GERARDI, M. H. *The microbiology of anaerobic digesters*. 2th ed. John Wiley & Sons, Inc. 2003. p. 177.

GOSTELOW, P., PARSONS, S.A. e STUETZ, R.M. Odour measurement in sewage treatment - a review. *Water Research*, v.35, n.3, p.579-597, 2001.

GREENFIELD, P. F.; BATSTONE, D. J. Anaerobic digestion: impact of future GHG mitigation policies on methane generation and usage. In: ANAEROBIC DIGESTION, [*Anais eletrônico...*] Montreal. 2004.

GUISASOLA, A., HAAS, D., KELLER, J., YUAN, Z. Methane formation in sewer systems. *Water Research* . v. 42, p.1421 – 1430, 2008.

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 CO₂ Emissions From Sewage Treatment: An Anaerobic Migrating Bed Reactor Pilot Plant Study. *Biotechnology and Bioengineering*, v.95, n.3, p.384-398, 2006.

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

HUDSON, N., and AYOKO, G.A. Odour sampling. 2. Comparison of physical and aerodynamic characteristics of sampling devices: A review. *Bioresource Technology*, v.99, p.3993-4007, 2008b.

HVITVED-JACOBSEN, T., *Sewer processes: microbial and chemical process engineering of sewer networks*. United States of America. CRC Press, 2002.

IPCC, 2006. In: Eggleston, H.S., Buendia, L., Miwa, K., Ngara, T., Tanabe, K. (Eds.), 2006 Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. IGES, Japan, 2006

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.

KUHL, M. e JØRGENSEN B. B. Microsensor Measurements of Sulfate Reduction and Sulfide Oxidation in Compact Microbial Communities of Aerobic Biofilms. *Applied And Environmental Microbiology*, p.1164-1174. 1992.

LENS, P. N. I; KUENEN, J. G. The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. *Wat. Sci. Techonol.* V. 44 (8) 57-66. 2001

LETTINGA, G. A good life environment for all through conceptual, technological and social innovations. In: VIII TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTION ANAEROBIA, 2005, Uruguai, [*Anais eletrônico...*] Uruguai: IWA, 2005, CD-ROM.

LETTINGA, G., HULSHOF, P. L. W. E ZEEMAN G. *Biological wastewater treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment*. Lectures notes. Wageningen Agricultural University, ed. January. 1996 *apud* CHERNICHARO, C. A. L. Princípio do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores anaeróbios. Departamento de engenharia sanitária e ambiental –

- DESA/UFMG, Belo Horizonte, v. 5, 2ª edição, 380 p., 2007.
- LISS, P.S. e SLATER, P.G. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, v. 247, 181–184, 1974 *apud* HVITVED-JACOBSEN, T., *Sewer processes : microbial and chemical process engineering of sewer networks*. United States of America. CRC Press, 2002.
- LOPES, E. S.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C.; GONÇALVES, R. F.; MAI, B. G. *Modelagem da emissão de sulfeto de hidrogênio em ETE considerando os mecanismos de remoção por biodegradação e oxidação química*. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, [Anais eletrônico...] Campo Grande, 2005.
- MATOS, J.S. AND AIRES, C. M., Mathematical modelling of sulphides and hydrogen sulfide gas build-up in the cosas do estoril sewerage system. *Water Science and Technology*. v. 31 n. 7. p. 255-261, 1995.
- MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia. *Inventário brasileiro das emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa*, 2009. p.16
- METCALF; EDDY *Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse*. 4 ed. Metcalf e Eddy, Inc., 2004. 1819p.
- MINATTI, E. *Surfactantes e micelas*. Revista eletrônica do departamento de química da UFSC . Disponível em <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/micela/> acessado 20/03/2010.
- NI, J. Q.; HEBER, A. J.; KELLY, D. T.; SUTTON, A. L. Mechanisms of gas release from liquid swine wastes. *ASAE Meeting Paper* nº 01-4091, 2001.
- 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. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v.5, p.93-114, 2006.
- OLIVEIRA, S. M. A. C. Avaliação, Modelagem e Controle de Processos de Tratamento de Esgotos f229. Tese (Doutorado em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- PAGLIUSO, J. D.; PASSIG, F. H.; Villela, L. C. H. Odour treatment and energy recovery in anaerobic sewage treatment plants. VII OFICINA E SIMPOSIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, [Anais eletrônico...] Mérida, Yucatán - México, IWA/FEMISCA. 2002.
- PAKER, D. B.; CARAWAY, E.; RHOADES, M.; DONNELL, C.; SPEARS, J. Effect of wind tunnel air velocity on VOC flux rates from CAFO manure and wastewater. *ASAE Meeting Paper* nº 083897, 2008.
- 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.
- PEREIRA, J. O. Controle da formação de espuma e remoção de matéria orgânica em reator UASB com duplo estágio de coleta de biogás. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- PEREIRA, J. O.; CELANI, J. S. S.; CHERNICHARO, C. A. L. (2009) Control of scum accumulation in a double stage biogas collection (DSBC) UASB reactor treating domestic wastewater. *Water Science and Technology*, v.59, n. 6, p. 1077-1083.

- PERRY, R. H., CHILTON, C.H. editors. *Chemical engineers' handbook*, 5th edition. New York: McGraw-Hill. 1973.
- PIEROTTI, S. M., Avaliação da partida do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), em escala real, sob condições hidráulicas desfavoráveis. f.156. Dissertação (Mestrado em hidráulica e saneamento) – Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo, 2007.
- PLAS, C.; HARANT, H.; DANNER H.; JELINEK E.; WIMMER K.; HOLUBAR P.; and BRAUN R. Ratio of biological and chemical oxidation during the aerobic elimination of sulfide by colourless sulphur bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.36, n.6, p.817-822, 1992.
- PÖPEL, H. J. *Aeration and gas transfer*. 2 ed Delft, Delft University of Technomic Publishing Co, Lancaster, EUA, 1979. 589 p.
- RAMOS, R. A. *Avaliação da influência da operação de descarte de lodo no desempenho de reatores UASB em estações de tratamento de Esgotos no Distrito Federal*. 133f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil e ambiental) - Escola de Engenharia, Universidade de Brasília, 2008.
- RISSOLI, C. A. e BERNARDES, R. S. Estudo de parâmetros cinéticos do reator UASB tratando esgoto doméstico e avaliação da biodegradabilidade de seu efluente. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL [*Anais eletrônico...*] Campo Grande, 2005.
- SÁ, L. M.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C.; GONÇALVES, R. F. Modelagem da emissão de sulfeto de hidrogênio proveniente de estações de tratamento de esgotos. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL [*Anais eletrônico...*] Campo Grande, 2005.
- SANTOS, J. M., LOPES, E. S., REIS JUNIOR, N. C., SÁ, L. M., HORAN, N. J. Mathematical modelling of hydrogen sulfide emission and removal in aerobic comprising chemical oxidation. *Water Research*. VV. 43 P. 3355-3364, 2009.
- SAWYER, C. N., Mc CARTY, P. L., PARKIN, G. F. *Chemistry for environmental engineering* 3. Ed. New York, McGraw-Hill, Inc., 1994. 532 p
- SCHIMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânico voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo. f156. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- SEGHEZZO, L. *Anaerobic Treatment of domestic wastewater in subtropical regions*. f133 Wageningen University. Wageningen, The Netherlands, 2004.
- SILVA, M. B.; LECHI, R. A. L.; FERREIRA, F. O.; MOTTA, H. P. S.; GONÇALVES, R. F. Comparação do desempenho de diferentes filtros biológicos na remoção de H₂S do ar em estações de tratamento de esgoto sanitário. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, [*Anais eletrônico...*] Belo Horizonte, 2007.
- SINGH, K. S.; VIRARAGHAVAN, T. Start-up and Operation of UASB Reactors at 20° C for Municipal Wastewater Treatment. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v.85, n.6, p.609-614, 1998.
- SOUZA, C. L.; SILVA, S. Q.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Production and characterization of scum and its role in odour control in UASB reactors treating domestic

- wastewater. *Water Science and Technology*, v.54, n.9, p.201-208, 2006.
- STAUDINGER, J. e ROBERTS, P. V. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. *Crit. Rev. Environ. Sci. and Technol.*, v.26 (3), p.205-297, 1996.
- THOMSEN, T.R.; FINSTER, K.; RAMSING, N.B. Biogeochemical and molecular signatures of anaerobic methane oxidation in a marine sediment. *Applied and Environmental Microbiology*, v.67, n.4, p.1646-1656, 2001.
- VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. *Tratamento anaeróbio de esgoto. Um manual para regiões de clima quente*. Campina Grande, Brasil, Universidade Federal da Paraíba. 1994.
- VASCONCELOS SEGUNDO, E. H.; Avaliação e modelagem do desprendimento de sulfeto em ressaltos hidráulicos. f.84. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2009
- VON SPERLING, M. Princípio do tratamento biológico de águas residuárias – Princípios básicos do tratamento de esgotos. Departamento de engenharia sanitária e ambiental – DESA/UFMG, Belo Horizonte, v. 2, p. 211, 1996.
- WEF. *Odor control in wastewater treatment plants*. New York, 1995. 282 p.
- YONGSIRI, C., HVITVED-JACOBSEN, T., VOLLERTSEN, J. e TANAKA, N. Introducing the emission process of hydrogen sulfide to a sewer process model (WATS). *Water Science and Technology* v. 47. n. 4 p 85–92. 2003.
- YURTERI, C.; RYAN, D. F.; CALLOW J. J.; GUROT, M.. D. The effect of chemical composition of water on Henry's law constant. *J. Water Pollut. Control Fed.*, v.59 (11), p.950-956, 1987.
- ZEHNDER, A. J. B.; BROCK, T. D. Anaerobic Methane Oxidation: Occurrence and Ecology. *Applied and Environmental Microbiology*, v.39, n.1, p.194-204, 1980.
- ZHANG, L.; DE SCHRYVER. P.; DE GUSSEME, B.; DE MUYNCK, W.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Chemical and biological Technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer: A review. *Water Research*, v. 42, p. 1-12, 2007.