

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

ESTUDO DA REMOÇÃO DOS GASES METANO E
SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS EM
EFLUENTES DE REATORES UASB TRATANDO
ESGOTO DOMÉSTICO

Roberto Meireles Glória

Belo Horizonte
Fevereiro de 2018

**ESTUDO DA REMOÇÃO DOS GASES METANO E
SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS EM
EFLUENTES DE REATORES UASB TRATANDO
ESGOTO DOMÉSTICO**

Roberto Meireles Glória

Roberto Meireles Glória

**ESTUDO DA REMOÇÃO DOS GASES METANO E
SULFETO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDOS EM
EFLUENTES DE REATORES UASB TRATANDO
ESGOTO DOMÉSTICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito 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. Claudio Leite de Souza

Coorientador: Prof. Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2018

G562e	<p>Glória, Roberto Meireles. Estudo da remoção dos gases metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos em efluentes de reatores UASB tratando esgoto doméstico [recurso eletrônico] / Roberto Meireles Glória. - 2018. 1 recurso online (169 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Claudio Leite de Souza. Coorientador: Carlos Augusto de Lemos Chernicharo.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 164-169.</p> <p>Bibliografia: f. 155-163. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Saneamento - Teses. 3. Esgotos domésticos - Teses. 4. Metano - Teses. 5. Sulfetos - Teses. 6. Reator UASB - Teses. I. Souza, Claudio Leite de. II. Chernicharo, Carlos Augusto de Lemos. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 628(043)</p>
-------	--



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

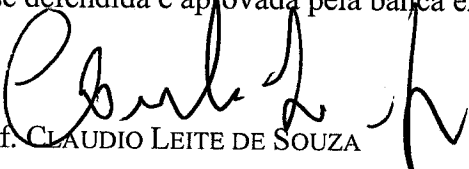
<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Estudo da Remoção dos Gases Metano e Sulfeto de Hidrogênio Dissolvidos Em Efluentes de Reatores Uasb Tratando Esgoto Doméstico

ROBERTO MEIRELES GLÓRIA

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:


Prof. CLAUDIO LEITE DE SOUZA


Prof. CARLOS AUGUSTO DE LEMOS CHERNICHARO

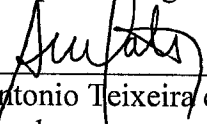

Prof. CESAR ROSSAS MOTA FILHO


Prof. MARCOS VON SPERLING

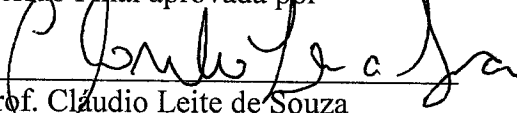

Prof. ANDRÉ BEZERRA DOS SANTOS


Prof. SÉRGIO FRANCISCO DE AQUINO

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH


Prof. Antonio Teixeira de Matos
Coordenador

Versão Final aprovada por


Prof. Claudio Leite de Souza
Orientador

Belo Horizonte, 04 de julho de 2018.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todos os milagres sobre minha vida. Agradeço a Fraternidade Branca Universal, governada pelos sete mestres ascencionados, entre eles, Jesus e Saint'Germain (Francisco de Assis). Agradeço à presença do meu mentor espiritual e aos anjos iluminados.

A minha família, pelo companheirismo e pela atenção. Da dicotomia Karma e Darma.

Ao meu orientador, professor Claudio Leite de Souza, e ao meu coorientador, professor Carlos Augusto de Lemos Chernicharo, que muito contribuíram para minha formação, humana, filosófica e científica.

Aos meus amigos presentes durante todo o percurso. Principalmente aos grandes amigos Nazir, Lucas, Bressani, Vassali e Débora. Agradeço ainda a todos os meus alunos, especialmente aqueles que contribuíram de alguma forma para construção deste trabalho: Andressa, Nayara, Paloma, Enya, Mabi e Nicolás.

A todos os demais servidores do Departamento de Engenharia Sanitária da Universidade Federal de Minas Gerais (DESA-UFMG), especialmente aos professores Marcos, Marcelo, Eduardo, Miriam, Camila, Sonaly, Léo, Lizete, Nilo e César.

RESUMO

Um dos problemas associados ao tratamento anaeróbio de esgoto doméstico relaciona-se com a presença de gases dissolvidos, sulfeto de hidrogênio e metano, no efluente dos reatores anaeróbios, que podem potencialmente ser emitidos para a atmosfera. O escape desses gases pode ocasionar problemas de maus odores e contribuir para o efeito estufa. O objetivo desta pesquisa foi investigar técnicas alternativas para minimizar as desvantagens da tecnologia anaeróbia, como: *stripping* no interior do compartimento sedimentação, câmara de dessorção instalada imediatamente após a saída do efluente do reator, microaeração e recirculação de biogás com microaeração. Foram utilizados dois reatores do tipo UASB, um em escala de demonstração e outro em escala-piloto, instalados no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento UFMG/COPASA (CePTS). Os resultados obtidos com a técnica de *stripping* mostraram baixa eficiência de remoção de metano, cerca de 30%, e remoção na faixa de 40 a 60% de sulfeto de hidrogênio, indicando a necessidade de aprofundamento de estudos e melhor entendimento teórico dos mecanismos de remoção que poderiam levar à melhoria da técnica. Por outro lado, as eficiências de remoção obtidas com a técnica de câmara de dessorção foram muito mais elevadas, à depender da condição operacional, atingindo 60% ou mais para ambos os compostos dissolvidos, metano e sulfeto, nas condições mais eficazes. Para a melhor condição operacional testada, foram observadas eficiências de remoção, em termos de mediana, de 73 e 97% para o metano e o sulfeto dissolvidos, respectivamente, o que evidencia que a técnica de câmara de dessorção tem grande potencial de ser utilizada em maior escala. Já a técnica de microaeração e microaeração com recirculação não apresentaram efetividade na remoção da fase líquida, para o sulfeto e o metano dissolvidos, para as condições de 30 e 40 ml/min para microaeração e de 30 e 70 ml/min para microaeração com recirculação de biogás. Entretanto, ela demonstrou ser promissora em termos de melhoria da qualidade do biogás formado no reator UASB, com foco no aproveitamento energético.

Palavras-chave: esgoto doméstico, metano, sulfetos, reator UASB.

ABSTRACT

One of the problems associated with anaerobic domestic sewage treatment relates to the presence of dissolved gases, hydrogen sulphide and methane in the effluent from anaerobic reactors, which can potentially be emitted into the atmosphere. The escape of these gases can cause problems of bad odors and contribute to the greenhouse effect. The objective of this research was to investigate alternative techniques to minimize the disadvantages of anaerobic technology, by using techniques such as: stripping inside the sedimentation compartment, desorption chamber installed immediately after the reactor effluent exit, microaeration and biogas recirculation with microaeration. Two UASB-type reactors, one on a demonstration scale and another on a pilot scale, were installed at the UFMG/COPASA Sanitation Research and Training Center (CePTS). The results obtained with the stripping technique showed low methane removal efficiency, about 30%, and removal in the range of 40 to 60% of hydrogen sulphide, indicating the need for further studies and a better theoretical understanding of the removal mechanisms which could lead to improved technique. On the other hand, the removal efficiencies obtained with the desorption chamber technique were much higher, depending on the operating condition, reaching 60% or more for both dissolved compounds, methane and sulfide under the most efficient conditions. For the best tested operational condition, removal efficiencies of 73 and 97% for methane and sulfide were observed, respectively, which shows that the desorption chamber technique has great potential to be used in larger scale. The technique of microaeration and microaeration with recirculation did not have an effect on the removal of the liquid phase, for the dissolved sulfide and methane, for the conditions of 30 and 40 ml/min for microaeration and 30 and 70 ml/min for microaeration with recirculation of biogas. However, it has been shown to be promising in terms of improving the quality of biogas formed in the UASB reactor, with a focus on energy utilization.

Key words: domestic sewage, methane, sulfides, UASB reactor.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Reatores UASB.....	17
2.1.1 Funcionamento.....	17
2.1.2 Formação de metano e sulfeto em reatores anaeróbios e seus desdobramentos	18
2.1.3 Problemas e limitações.....	20
2.1.4 Emissões gasosas: metano e sulfeto de hidrogênio e suas características.....	24
2.1.5 Controle de emissões de H ₂ S e CH ₄ em ETEs.....	25
2.2 Aspectos teóricos de emissões gasosas.....	32
2.2.1 Lei de Henry.....	32
2.2.2 Propriedades do metano e sulfeto de hidrogênio.....	33
2.2.3 Difusão.....	34
2.2.4 Transferência de massa entre fases líquida e gasosa.....	35
2.2.5 Dessorção de gases e balanço de massa.....	40
2.3 Técnicas para dessorção e remoção de gases da fase líquida.....	44
2.3.1 Operações físicas (dessorção).....	44
2.3.2 Remoção de sulfeto por processos químicos e biológicos.....	53
2.4 A câmara de dessorção (CD) – conceito e pesquisas antecedentes.....	62
3 PREMISSAS, HIPÓTESES E OBJETIVOS DA INVESTIGAÇÃO	66
3.1 Premissas	66
3.2 Hipóteses.....	67
3.3 Objetivos.....	68
3.3.1 Objetivo geral.....	68
3.3.2 Objetivos específicos	68
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	69
4.1 Área de estudo.....	69
4.2 Aparato experimental geral.....	69
4.2.1 Delineamento esquemático geral.	70
4.3 Avaliação da técnica de stripping com ar no decantador do reator UASB.....	72
4.4 Avaliação da técnica de microaeração para remoção de gases dissolvidos e H ₂ S em biogás.....	73
4.4.1 Fundamentação estequiométrica	73
4.4.2 Microaeração simples, condições preliminares.....	74
4.4.3 Microaeração com incremento de recirculação de biogás.....	75
4.4.4 Representações esquemáticas relativas ao objetivo específico de microaeração e detalhamentos gerais de rotina	75
4.5 Avaliação da técnica de câmara de dessorção (CD) para remoção de gases dissolvidos	77
4.6 Análises laboratoriais.....	83
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
5.1 Aplicação de stripping com ar no decantador de reatores UASB para o controle de gases dissolvidos.....	86
5.1.1 Metano.....	86
5.1.2 Sulfeto de Hidrogênio	89
5.1.3 Resultados complementares durante a operação do reator UASB, em termos de DQO, temperatura, OD, Ssed, pH e sulfato.	91
5.2 Microaeração como técnica para remoção de gases dissolvidos e H ₂ S em biogás	94
5.2.1 Resultados preliminares e exploratórios – microaeração em manta de lodo.....	94
5.2.2 Microaeração com incremento de recirculação de biogás.....	97
5.3 Utilização de câmara de dessorção (CD) com foco na remoção de gases dissolvidos em efluente de reatores UASB.....	109
5.3.1 Condição B: baixa Carga Hidráulica Superficial, posição da CD junto à base do reator ..	109
5.3.2 Condição C: baixa Carga Hidráulica Superficial, posição da CD próxima ao topo do reator ..	117
5.3.3 Condição D: alta Carga Hidráulica Superficial, posição da CD próxima ao topo do reator ..	132
5.3.4 Continuidade das verificações de desempenho em baixa CHS.....	142

5.3.5 Continuidade das verificações de desempenho em alta CHS.....	148
6 CONCLUSÕES	152
7 RECOMENDAÇÕES.....	154
8 REFERÊNCIAS	155
9 APÊNDICE	164
10 APÊNDICE A	165

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Configuração geral de uma estação de tratamento de esgotos utilizando reatores UASB.	21
Figura 2-2: Tópicos de interesse para possíveis melhorias em ETEs que empregam reatores UASB.	22
Figura 2-3: Tecnologias para oxidação química e biológica para controle da emissão de H ₂ S.	27
Figura 2-4: a) Gradiente de concentração e b) situação de equilíbrio.	36
Figura 2-5: Esquema para detalhamento de balanço de massa em unidades de separação gás - líquido.	42
Figura 2-6: Diagrama de linha de operação para unidade de separação gás-líquido.	44
Figura 2-7: Esquema ilustrativo de tanque de coluna de bolhas.	47
Figura 2-8: Esquema para dessorção/oxidação de compostos de interesse.	48
Figura 2-9: Esquema ilustrativo de torres de empacotadas.	49
Figura 2-10: Esquema ilustrativo de torres de pratos.	51
Figura 2-11: Esquema ilustrativo de torres <i>spray</i>	52
Figura 2-12: Terminologia para a dosagem de ar/oxigênio em relação à quantidade de oxigênio dosado.	60
Figura 2-13: Mecanismos de transferências de massa em estruturas de queda, como em CD.	64
Figura 4-1: Reatores UASB utilizados na presente pesquisa. Esquerda: reatores UASB-piloto e direita: reator UASB demonstração.	70
Figura 4-2: Desenho esquemático das técnicas relativas aos objetivos específicos estudados.	71
Figura 4-3: Esquema do aparato da técnica de difusão de ar (<i>stripping</i>) com identificação dos pontos de amostragem das fases líquida e gasosa.	72
Figura 4-4: Esquema ilustrativo da adaptação do reator UASB para microaeração aplicada na manta de lodo.	76
Figura 4-5 Aparato experimental: CD e Reator UASB demonstração.	77
Figura 4-6: Desenho esquemático da CD utilizada nos experimentos.	78
Figura 4-7: Pontos de amostragem para técnica de CD.	79
Figura 5-1: Resultados obtidos para a unidade de <i>stripping</i> : concentrações de metano dissolvido antes e após dispositivo de <i>stripping</i>	86
Figura 5-2: Eficiência de remoção de metano dissolvido obtido por meio da técnica de <i>stripping</i>	87
Figura 5-3: Concentração de metano no gás residual após aplicação da técnica de <i>stripping</i>	88
Figura 5-4: Resultados obtidos para concentrações de sulfeto dissolvido antes e após aplicação aparato de <i>stripping</i>	89
Figura 5-5: Eficiência de remoção de sulfetos dissolvidos para a técnica <i>stripping</i>	90
Figura 5-6: Concentração de H ₂ S no gás residual após aplicação da técnica de <i>stripping</i>	91
Figura 5-7: a) Concentrações de sulfeto de hidrogênio, em biogás, para as fases operacionais 1 (N = 10), 2 (N = 30) e 3 (N = 10); e b) constituição do biogás, para fase operacional 3 (N = 10).	95
Figura 5-8: a) Concentrações de sulfetos dissolvidos no efluente para as fases operacionais 1 (N = 10), 2 (N = 10) e 3 (N=35); e b) concentração de metano dissolvido no efluente para as fases operacionais 1 (N = 10), 2 (N = 10) e 3 (N = 35).	97

Figura 5-9: Composição de biogás gerado na condição anaeróbia de operação do reator UASB (fase 1).....	98
Figura 5-10: Composição de biogás gerado na condição microaerada, sem recirculação de biogás, fase 2.....	100
Figura 5-11: Composição de biogás gerado na condição microaerada, com recirculação de biogás, fase 3.....	101
Figura 5-12: Composição de biogás gerado na condição microaerada, com recirculação de biogás, fase 4.....	102
Figura 5-13: Composição de biogás gerado, em termos de H ₂ S, nas condições operacionais estudadas.	103
Figura 5-14: Metano dissolvido no efluente do reator UASB nas diversas fases operacionais avaliadas.	104
Figura 5-15: Sulfetos dissolvidos no efluente do reator UASB nas diversas fases operacionais avaliadas.	105
Figura 5-16: Sulfato no efluente do reator UASB nas diversas fases operacionais avaliadas.	106
Figura 5-17: Resultados para concentrações de metano dissolvido antes e após utilização da técnica CD.	109
Figura 5-18: Resultados obtidos para a técnica de CD: eficiências de remoção de metano.	110
Figura 5-19: Concentração de metano no gás residual ao utilizar técnica de CD.....	111
Figura 5-20: Balanço de massa localizado, para metano.	112
Figura 5-21: Resultados obtidos para a técnica CD: concentrações de sulfetos dissolvidos antes e após.....	112
Figura 5-22: Resultados obtidos para a técnica de CD: eficiências de remoção de sulfetos.....	113
Figura 5-23: Concentração do gás residual em termos de H ₂ S, para a técnica de CD.	114
Figura 5-24: Balanço de massa localizado, para enxofre.	115
Figura 5-25: Concentrações de metano dissolvido antes e após passagem pela câmara de dessorção nas diversas fases operacionais.....	118
Figura 5-26- Eficiência de remoção de metano dissolvido nas diferentes fases operacionais.	120
Figura 5-27- Metano no gás residual desprendido nas diversas fases operacionais.....	121
Figura 5-28: Balanço de massa localizado, em termos de metano.....	122
Figura 5-29: Concentrações de sulfeto dissolvido antes e após passagem pela câmara de dessorção, nas diversas fases operacionais.	123
Figura 5-30: Eficiência de remoção de sulfeto nas diferentes fases operacionais.....	125
Figura 5-31: Concentração de sulfato antes e após passagem pela câmara de desprendimento e remoção nas diversas fases operacionais.	126
Figura 5-32: Sulfeto de hidrogênio no gás residual nas diversas fases operacionais.	127
Figura 5-33: Balanço de massa em termos de enxofre.....	128
Figura 5-34: Eficiência de remoção de metano dissolvido na fase líquida.	134
Figura 5-35: Concentração de metano no gás residual das fases testadas.....	134
Figura 5-36: Balanço de massa em termos de metano.	136
Figura 5-37: Eficiência de remoção de sulfetos da fase líquida.....	138
Figura 5-38: Concentração de gases residuais, em termos de sulfeto de hidrogênio, para as fases testadas.....	139

Figura 5-39: Balanço de massa em termos de enxofre.....	140
Figura 5-40: Concentração de metano no meio líquido, antes e após processo de remoção por meio da técnica de CD.	142
Figura 5-41: Eficiência de remoção de metano.....	143
Figura 5-42: Concentração de metano no gás residual.....	144
Figura 5-43: Balanço de massa em termos de metano.	144
Figura 5-44: Concentrações de sulfetos dissolvidos, afluente e efluente à câmara de dessorção.	145
Figura 5-45: Eficiências de remoção de sulfetos dissolvidos.....	146
Figura 5-46: Concentração de sulfeto de hidrogênio em gás residual gerado.....	147
Figura 5-47: Balanço de massa em termos de enxofre.....	148
Figura 5-48: Eficiência de remoção de metano.....	149
Figura 5-49: Concentração de metano no gás residual.....	150
Figura 5-50: Eficiência de remoção de sulfetos.	150
Figura 5-51: Concentração de H ₂ S no gás residual.	151
Figura 10-1: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de sulfetos, para condição de alta taxa e topo do reator-piloto.	165
Figura 10-2: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de metano, para condição de alta taxa e topo do reator-piloto.....	165
Figura 10-3: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de sulfetos, para condição de baixa taxa e topo do reator-piloto.	166
Figura 10-4: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de metano, para condição de baixa taxa e topo do reator-piloto.....	166
Figura 10-5: Teste estatístico do tipo Mann-Whitney para resultados de remoção de metano, para condição de alta taxa e topo de reator-piloto (comparativo com <i>stripping</i>).....	167
Figura 10-6: Teste estatístico do tipo Mann-Whitney para resultados de remoção de sulfetos, para condição de alta taxa e topo de reator-piloto (comparativo com <i>stripping</i>).....	167
Figura 10-7: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de comparação entre concentrações de H ₂ S em biogás gerado.....	168
Figura 10-8: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de metano dissolvido, para condição de microaeração.	168
Figura 10-9: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de sulfetos dissolvidos, para condição de microaeração.....	169

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Efeitos da formação de sulfetos em reatores anaeróbios.	19
Tabela 2-2: Vantagens e desvantagens da utilização dos sistemas de tratamento anaeróbio de alta taxa em relação a processos aeróbios.	21
Tabela 2-3: Principais alternativas para o controle do H ₂ S em ETEs	26
Tabela 2-4: Valores das constantes da Lei de Henry para o CH ₄ e o H ₂ S.	34
Tabela 2-5: Aplicações de transferência de massa ar/água no tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias.....	44
Tabela 2-6: Características de sistemas de contato gás-líquido.	45
Tabela 4-1: Principais características dos reatores UASB-piloto e de demonstração.	70
Tabela 4-2: Fases operacionais da técnica de difusão de ar (<i>stripping</i>).	72
Tabela 4-3: Especificações gerais da rotina de coleta e análises para técnica de <i>stripping</i>	73
Tabela 4-4: Condições operacionais da etapa de microaeração simples.	74
Tabela 4-5: Condições operacionais da etapa de microaeração com recirculação de biogás	75
Tabela 4-6: Especificações gerais da rotina de coleta e análises para técnica de microaeração.	76
Tabela 4-7: Características das CD utilizadas nos experimentos	78
Tabela 4-8: Especificações gerais da rotina de coleta e análises para técnica CDR.	79
Tabela 4-9: Especificações de métodos utilizados na pesquisa.....	79
Tabela 4-10: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação na base do reator UASB, condição B.	80
Tabela 4-11: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB e com CHS baixa, condição C.	81
Tabela 4-12: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB escala de demonstração e com CHS alta, condição D.	81
Tabela 4-13: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB escala de demonstração e com CHS baixa.	82
Tabela 4-14: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB – taxa média (com <i>stripping</i> x sem <i>stripping</i>).	82
Tabela 5-1: Estatística básica para eficiência de remoção de metano dissolvido (%).	88
Tabela 5-2: Estatística básica para concentração de metano no gás residual (%).	89
Tabela 5-3: Estatística descritiva básica para dados de eficiência de remoção de sulfetos dissolvidos. (%).	90
Tabela 5-4: Estatística básica para dados de concentração de H ₂ S no gás residual (ppm).	91
Tabela 5-5: Estatística descritiva básica para dados de sólidos sedimentáveis (mL/L).	92
Tabela 5-6: Estatística descritiva básica para dados de oxigênio dissolvido (mg/L).	92
Tabela 5-7: Estatística descritiva básica para dados de pH.	92
Tabela 5-8: Estatística descritiva básica para dados de temperatura (°C).	93
Tabela 5-9: Estatística descritiva básica para dados de sulfato (mg/L).	93
Tabela 5-10: Estatística descritiva básica para dados de DQO (mg/L).	93
Tabela 5-11: Síntese de resultados, em termos de medianas, para produção de biogás e concentração de seus constituintes.....	95

Tabela 5-12: Síntese condições operacionais e resultados obtidos com a técnica de microaeração e recirculação de biogás.....	98
Tabela 5-13: Estatística descritiva para composição do biogás gerado na condição anaeróbia do reator - fase 1. Dados em porcentagem, exceto H ₂ S que se encontra em ppm.	99
Tabela 5-14: Estatística descritiva para composição do biogás na condição microaerada, sem recirculação de biogás - fase 2. Dados em porcentagem, exceto H ₂ S que se encontra em ppm.	100
Tabela 5-15: Estatística descritiva para composição do biogás na condição microaerada, com recirculação de biogás - fase 3. Dados em porcentagem, exceto H ₂ S que se encontra em ppm.	101
Tabela 5-16: Estatística descritiva para composição do biogás na condição microaerada, com recirculação de biogás - fase 4. Dados em porcentagem, exceto H ₂ S que se encontra em ppm.	102
Tabela 5-17: Estatística descritiva para parâmetro metano dissolvido, em mg.l ⁻¹	104
Tabela 5-18: Estatística descritiva para parâmetro sulfetos dissolvidos, em mg.l ⁻¹	106
Tabela 5-19: Estatística descritiva para parâmetro sulfato, em mg.l ⁻¹	106
Tabela 5-20: Parâmetros adicionais monitorados a partir do esgoto bruto.	107
Tabela 5-21: Parâmetros adicionais monitorados a partir do efluente do UASB para fase 1.	107
Tabela 5-22: Parâmetros adicionais monitorados a partir do efluente do UASB para fase 2.	107
Tabela 5-23: Parâmetros adicionais monitorados a partir do efluente do UASB para fase 3.	108
Tabela 5-24: Parâmetros adicionais monitorados a partir do efluente do UASB para fase 4.	108
Tabela 5-25: Concentração, em termos de DQO, para as diversas fases operacionais.	108
Tabela 5-26: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação na base do reator UASB. ...	109
Tabela 5-27: Estatística descritiva das eficiências de remoção de metano dissolvido.	111
Tabela 5-28: Estatística descritiva das concentrações de metano no gás residual (% _v).	111
Tabela 5-29: Estatística descritiva, em termos de eficiência de remoção, parâmetro sulfetos dissolvidos (%).	114
Tabela 5-30: Concentração de sulfeto de hidrogênio em gás residual gerado (ppm).....	114
Tabela 5-31: Resultados complementares de DQO para fase 1, em mg.l ⁻¹	116
Tabela 5-32: Resultados complementares de DQO para fase 2.	116
Tabela 5-33: Resultados complementares de DQO para fase 3.	116
Tabela 5-34: Resultados complementares de DQO para fase 4.	116
Tabela 5-35: Resultados complementares, em termos de pH, temperatura e oxigênio dissolvido.	117
Tabela 5-36: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB e com CHS baixa.	117
Tabela 5-37: Estatística básica para os dados de eficiência (%) de remoção de metano dissolvido em relação às fases estudadas.	120
Tabela 5-38: Dados de estatística descritiva para metano no gás residual unidade???.	121
Tabela 5-39: Estatística básica para os dados de eficiência de remoção de sulfetos dissolvidos em relação às fases estudadas.	125
Tabela 5-40: Dados de estatística descritiva para sulfato, em mg/L.	126
Tabela 5-41: Dados de estatística descritiva para H ₂ S, em ppm, no gás residual.	127
Tabela 5-42: Resultados complementares DQO, em mg/L, para Fase 1.....	128

Tabela 5-43: Resultados complementares DQO, em mg/L, para Fase 2.....	128
Tabela 5-44: Resultados complementares DQO, em mg/L, para Fase 3.....	129
Tabela 5-45: Resultados complementares DQO, em mg/L, para Fase 4.....	129
Tabela 5-46: Resultados complementares DQO, em mg/L, para Fase 5.....	129
Tabela 5-47: Estatística descritiva básica para resultados complementares fase 1.....	130
Tabela 5-48: Estatística descritiva básica para resultados complementares fase 2.....	130
Tabela 5-49: Estatística descritiva básica para resultados complementares fase 3.....	131
Tabela 5-50: Estatística descritiva básica para resultados complementares fase 4.....	131
Tabela 5-51: Estatística descritiva básica para resultados complementares fase 5.....	132
Tabela 5-52: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB – taxa alta.....	132
Tabela 5-53: Estatística descritiva para parâmetro eficiência de metano dissolvido (%).	133
Tabela 5-54: Estatística descritiva para parâmetro metano em gás residual.	135
Tabela 5-55: Estatística descritiva para dados de remoção de sulfetos dissolvidos.....	138
Tabela 5-56: Estatística descritiva para parâmetro H ₂ S em gás residual.	139
Tabela 5-57: Análises complementares realizadas durante a fase D2, com operação no topo do reator UASB – taxa alta.....	141
Tabela 5-58: Análises complementares realizadas durante a fase D5, com operação no topo do reator UASB – taxa alta.....	141
Tabela 5-59: Análises complementares realizadas durante a fase D6, com operação no topo do reator UASB – taxa alta.....	141
Tabela 5-60: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB – taxa baixa.....	142
Tabela 5-61: Estatística descritiva para parâmetro metano dissolvido.	143
Tabela 5-62: Estatística descritiva para parâmetro metano em gás residual.	144
Tabela 5-63: Estatística descritiva para parâmetro sulfetos dissolvidos.	146
Tabela 5-64: Estatística descritiva para parâmetro H ₂ S em gás residual.	147
Tabela 5-65: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB – taxa média (com <i>stripping</i> x sem <i>stripping</i>).	148
Tabela 5-66: Estatística descritiva para parâmetro metano dissolvido.	149
Tabela 5-67: Estatística descritiva para parâmetro metano em gás residual.	150
Tabela 5-68: Estatística descritiva para parâmetro sulfetos dissolvidos.	151
Tabela 5-69: Concentração de sulfeto de hidrogênio (ppm _v) em gás residual gerado.	151

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Atm	Atmosfera (unidade de medida de pressão)
ACV	Análise de Ciclo de Vida
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CD	Câmara de dessorção
CePTS	Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento
C_{eq}	Concentração de equilíbrio
C_A	Concentração de composto no líquido
C_G	Concentração de composto no gás
CHS	Carga hidráulica superficial
CHV	Carga hidráulica volumétrica
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
COT	Carga orgânica total
COV	Carga orgânica volumétrica
CO ₂	Dióxido de carbono
°C	Graus Celsius (unidade de medida de temperatura)
D	Dia (unidade de medida de tempo)
Δ	Diâmetro
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DQO	Demanda química de oxigênio
E	Eficiência
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (sigla em inglês, <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
ETE	Estação de tratamento de esgoto
Fe	Ferro
FUNASA	Fundação Nacional da Saúde
G	Grama (unidade de medida de massa)
g	Aceleração da gravidade
h	Hora (unidade de medida de tempo)
H	Altura ou desnível
HS ⁻	Íon sulfeto de hidrogênio
h ⁻¹	Inverso de hora (unidade de medida de renovação)

H'	Altura de coluna de líquido
H*	Altura de empacotamento (preenchimento)
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
kg	Quilograma (unidade de medida de massa)
K _G	Coefficiente de transferência parcial de massa para a fase gasosa
K _H	Constante da lei de Henry em termos de pressão parcial
K _H '	Constante da lei de Henry em termos de fração molar
k _L	Coefficiente de transferência parcial de massa para a fase líquida
K _L	Coefficiente de transferência global de massa
L	Litro (unidade de medida de volume)
LIE	Limite inferior de explosão
LSE	Limite superior de explosão
m	Metro (unidade de medida de distância)
M	Peso molecular
máx.	Máximo
Mg	Miligramma (unidade de medida de massa)
Min	Minuto (unidade de medida de tempo)
Mn	Manganês
Mol	Mol (unidade de medida de quantidade de matéria)
MW	Megawhatt (unidade de medida de potência)
m ²	Metro quadrado (unidade de medida de área)
m ³	Metro cúbico (unidade de medida de volume)
N	Número de renovações da atmosfera da câmara
NA	Número de Avogadro
N	Número de amostras
N ₂	Gás nitrogênio
OD	Oxigênio dissolvido
O ₂	Gás oxigênio
P	Pressão total
P _g	Pressão parcial de gás
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Constante de acidez
Ppm	Partes por milhão (unidade de medidas concentração)

PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
PVC	Policloreto de vinila (material de plástico)
Q	Vazão de líquido
Q _g	Vazão de gás
rQ	Relação de vazões ar/líquido
R	Constante universal dos gases perfeitos
ReNTED	Rede Nacional de Tratamento de Esgotos Descentralizados
R _v	Taxa de transferência de massa
S	Concentração na fase líquida
S _g	Concentração na fase gasosa
SO ₄ ²⁻	Íon de sulfato
SS	Sólidos suspensos
SS _{sed}	Sólidos sedimentáveis
S ₂ O ₃	Tiosulfato
S ⁰	Enxofre elementar
S ²⁻	Íon de enxofre
t _c	Tempo de contato ar/líquido
T	Temperatura
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (sigla em inglês, <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanker</i>)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
V	Volume
V _a	Velocidade ascensional
X _a	Fração molar de um composto
Y _b	Concentração de gás soluto no ar
Δ	Delta (símbolo de diferença linear entre duas variáveis)
ΔH	Diferença de altura (altura do módulo da câmara)
ΔH ^o _{diss}	Entalpia-padrão de dissociação de um composto
δ	Espessura de filme em teoria de transferência de massa

1 INTRODUÇÃO

Água e energia são dois recursos que apresentam complexa interconexão e interdependência. A água é utilizada em vários estágios do processo de geração de energia, enquanto a energia é utilizada na coleta e no tratamento da água e dos esgotos sanitários (ENERGY, 2014). O Conselho de Inteligência Nacional dos Estados Unidos prevê o aumento de 40% da demanda por água e de 50% de aumento da demanda de energia, até 2030 (nos Estados Unidos), o que evidencia a necessidade de mudanças de paradigma em relação à energia nos processos de tratamento de esgotos (BURROWS, 2012). A incorporação de tecnologias que consigam recuperar tanto a água quanto a energia seria muito interessante quando se considerar esse cenário previsto para os próximos anos.

Nesse sentido, é importante destacar o aumento da utilização dos reatores anaeróbios para tratamento de esgoto doméstico, por serem sistemas com base na rota natural de mineralização que, com o tempo, poderão se impor como solução de desenvolvimento sustentável, na medida em que esse conceito aponta para a autossuficiência e/ou economia de recursos, como água e energia (LETINGA, 2005).

Nesses reatores anaeróbios, notadamente em reatores *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB), ocorrem duas rotas predominantes na decomposição da matéria orgânica: a metanogênese e a sulfetogênese. O biogás produzido apresenta, em geral, altas concentrações de metano (CH_4), nitrogênio (N_2) e gás carbônico (CO_2), além de níveis bem menores de outros gases, especialmente o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônia (NH_3) (Gallert and Winter, 2005).

Todos os constituintes gasosos, em maior ou menor grau, podem estar solubilizados no líquido, o que dificulta sua captura normal e sua condução para o destino adequado. Partindo-se de um gerenciamento ideal do biogás direcionado para o coletor de gases do reator UASB, o que pressupõe tratamento devido e disposição adequada, os problemas a resolver seriam os relacionados com o metano e o sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente da unidade.

A emissão desses gases, que permanecem dissolvidos no efluente, para a atmosfera imediatamente ao redor da ETE é um ponto de grande preocupação. O metano, que é um gás de efeito estufa, pode ser muito prejudicial quando lançado para a atmosfera, sobretudo na perspectiva das mudanças que estão ocorrendo com o clima, com possíveis efeitos negativos provocados em médio e longo prazos ao meio ambiente. Estudos recentes do IPCC apontam que o

potencial de contribuição do metano para o aquecimento global, em um horizonte de 100 anos, aumentou de 25 (IPCC, 2007) para 34 vezes em relação ao gás carbônico e que as emissões de metano têm potencial de impacto ambiental maior do que todos os halocarbonos juntos (FLATO et al., 2013). Os gases de efeito estufa, notadamente o metano, de origem antropogênica, são produzidos por processos industriais e biológicos. No entanto, enquanto as emissões industriais estão muito bem documentadas, o conhecimento a respeito das taxas de produção de gases estufa oriundos de processos biológicos e dos fatores reguladores de suas emissões ainda é incipiente (ROSWALL, 1991, apud ROSWALL et al., 1989). Contudo, o metano pode ser aproveitado como combustível em propósitos energéticos, quando da possibilidade de sua recuperação.

Em uma ETE, a recuperação do metano e sua reutilização pode conferir, ao se pensar na ETE como uma indústria, um caráter de sustentabilidade, dentro do conceito de ciclo de vida de produtos e processos. Entretanto é usual em ETE's a queima de biogás gerado em forma de CH_4 , CO_2 , NH_3 e H_2S , essencialmente. A amônia na fase líquida comporta-se como base, originando um íon amônio, NH_4^+ , não se fazendo repercutir com intensidade no biogás. Porém a queima de biogás poderá gerar NO_x , SO_x , que contribuem para chuva ácida, além de serem gases tóxicos e irritantes ao sistema respiratório.

Já o sulfeto, apesar de se apresentar em concentrações baixas, se comparado, por exemplo, com o metano, ainda assim sua presença no biogás é relevante do ponto de vista operacional na estação de tratamento de esgotos (ETE), porque pode causar problemas como corrosão nas estruturas de concreto e metal, toxicidade e maus odores, que se manifestam rapidamente aos sentidos do homem, uma vez que esse gás possui cheiro característico de ovo podre e apresenta baixo limite de detecção pelo olfato humano. Ele pode também causar incômodo às populações vizinhas à ETE, aos operadores e aos visitantes, devido ao seu odor desagradável, e sua inalação pode desencadear, em casos de exposição prolongada, sérios problemas à saúde humana (SÁ et al., 2005). Casos de graves maus odores em estações em escala plena vêm sendo reportados na literatura (MACEDO et al., 2013; MACHADO et al., 2016).

Segundo Souza (2010), as perdas de metano (dissolvido no efluente dos reatores UASB) situam-se próximo de 17 a 22 mg/L. Estes valores representariam uma DQO no efluente de 70 a 90 mg/L. Porém, como descrito por Hartley e Lant (2006), o metano dissolvido não é acusado nos procedimentos convencionais de teste da DQO. Desta forma, a agitação natural

que ocorre quando esses efluentes deixam os reatores UASB pode se transformar em problema operacional efetivo, desencadeando os problemas ambientais supracitados.

Adicionalmente, as perdas com o metano dissolvido significam redução do potencial total de energia possível de ser explorada. Neste sentido, uma concentração mais elevada de metano dissolvido no efluente do reator resulta em diminuição da quantidade de CH_4 na fase gasosa mais prontamente aproveitável, que é o biogás normalmente recuperado dentro do separador trifásico. Esse parâmetro é relevante no gerenciamento do reator quando o CH_4 é destinado à utilização como fonte de energia (GIMÉNEZ, 2012). É importante salientar que 35 a 40% do total de metano produzido no reator UASB escapa de forma dissolvida no efluente (SOUZA, 2010).

Como possíveis soluções para esses problemas, Souza (2010) salienta que o ideal seria utilizar uma unidade ou um processo para remover, de forma controlada, os gases dissolvidos e, eventualmente, capturar os gases residuais para posterior tratamento, de modo a prevenir as graduais e descontroladas emissões nas superfícies líquidas expostas a partir das estruturas hidráulicas de coleta e transporte do efluente, ou mesmo na unidade aeróbia de pós-tratamento.

Nos últimos anos, vêm sendo estudadas técnicas para remoção de gases dissolvidos no efluente de reatores anaeróbios, notadamente o metano e o sulfeto de hidrogênio (MATSUURA et al., 2010; SOUZA, 2010; BANDARA et al., 2011, 2012; KRAYZELOVA et al., 2014; MATSUURA et al., 2015).

Tem-se buscado investigar de forma mais aprofundada as possibilidades de aprimoramento do reator UASB no contexto da gestão dos gases gerados nos processos anaeróbios, assim sendo, o melhor entendimento técnico do gerenciamento dos efluentes de reatores anaeróbios, em especial, em se tratando da fase líquida e de uma possível fase gasosa formada a partir do uso de técnicas empregadas para remoção dos gases dissolvidos, torna-se premente e relevante.

As principais temáticas desta pesquisa são o aprofundamento no entendimento dos mecanismos que governam as remoções de gases dissolvidos em efluentes de reatores anaeróbios e a busca de opções de controle de emissões gasosas em sistemas de tratamento de esgoto que empregam reatores UASB, especificamente de metano (gás de efeito estufa) e sulfeto de hidrogênio (mau odorante). Para esse controle, buscam-se soluções simplificadas, que resultem em baixos custos e simplicidade de implantação e operação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Reatores UASB

2.1.1 Funcionamento

2.1.1.1 Fundamentos da digestão anaeróbia

Os principais processos metabólicos que ocorrem na oxidação da matéria orgânica, em reatores anaeróbios, por exemplo, seriam a respiração e a fermentação. A fermentação ocorre sem a presença de um aceptor final de elétrons, enquanto na respiração há a utilização de aceptores como o sulfato (formação de sulfetos), o nitrato (formação de nitrogênio) e o CO₂ (formação de metano). A formação de metano ocorre preferencialmente quando não houver a presença dos demais aceptores de elétrons (CHERNICHARO, 2007).

O ecossistema anaeróbico é resultado de uma complexa interação entre microrganismos de diversas espécies diferentes. Os maiores grupos de bactérias e as reações que elas fazem mediação são: (i) bactérias fermentativas; (ii) bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio; (iii) bactérias acetogênicas consumidoras de hidrogênio; (iv) metanogênicas redutoras de dióxido de carbono (hidrogenotróficas); e (v) metanogênicas acetoclásticas (von LIER et al., 2008). Segundo Gallert e Winter (2005), a metanogênese acontece, preferencialmente e efetivamente, a baixa pressão parcial de H₂ no meio. O mesmo autor enfatiza que o consórcio entre metanogênicas hidrogenotróficas e bactérias acetoclásticas é facilitado pela reorganização em biofilmes ou grânulos, com otimização da difusão para utilização dos substratos.

Desta maneira, no processo de digestão anaeróbia de compostos orgânicos existe um consórcio entre os microrganismos supracitados: acidogênicos, acetogênicos, sulfetogênicos e metanogênicos. O equilíbrio desse consórcio é delicado e pode ser monitorado pela avaliação de ácidos orgânicos como propionato, butirato, valerato e acetato, por meio da análise de AGV (ácidos graxos voláteis), uma vez que eles são os principais subprodutos utilizados pelos microrganismos na digestão anaeróbia (CHERNICHARO, 2007).

2.1.1.2 Funcionamento geral de Reatores UASB

O funcionamento dos reatores do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludg Blanket*) é baseado nos processos de digestão anaeróbia. Esse reator é operado com fluxo ascendente e é comumente apontado na literatura para o tratamento de efluentes industriais orgânicos de baixa (Rajesh et al., 1999) e alta cargas (Yamaguchi et al., 1999) e para o tratamento de esgotos domésticos (Chernicharo, 2006). Segundo von Sperling e Chernicharo (2005), apud Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG

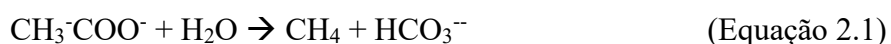
Chernicharo et al. (2015), no caso de esgotos domésticos típicos a concentração de matéria orgânica é baixa, geralmente inferior a 1.000 mg DQO.L⁻¹, portanto a carga orgânica volumétrica aplicada é muito baixa, na maioria das vezes variando de 2,0 a 3,5 kg DQO.m⁻³.^{-d}. Desde que a utilização de alta taxa de carga orgânica volumétrica possa resultar em excessiva carga hidráulica e, conseqüentemente, em altas velocidades ascensionais, o reator é normalmente projetado com base na carga hidráulica volumétrica, e não a partir da carga orgânica.

Outro aspecto do reator UASB diz respeito ao separador trifásico. Este pode ser considerado o principal mecanismo que o diferencia das demais tecnologias anaeróbias. A coifa, ou separador trifásico, opera na região da base do decantador do reator UASB e funciona como mecanismo de separação da fase gasosa (biogás formado a partir da digestão anaeróbia), da fase líquida (com os compostos remanescentes do tratamento) e da fase sólida (ou lodo formado na zona de digestão do reator).

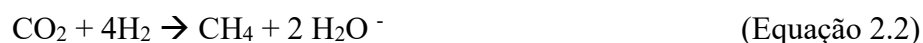
A principal vantagem da tecnologia de reatores UASB é a baixa ou nula demanda por energia, o que reduz até dez vezes o custo operacional, se comparado com o dos reatores de lodos ativados (CHERNICHARO et al., 2015).

2.1.2 Formação de metano e sulfeto em reatores anaeróbios e seus desdobramentos

Na etapa final de decomposição da matéria orgânica, o metano é produzido a partir da redução de compostos como CO₂ (aceptor final de elétrons), o que é feito pelos microrganismos metanogênicos, englobados dentro do domínio *Archaea*. A metanogênese pode ser considerada uma forma de respiração anaeróbia. As arqueas metanogênicas desempenham importante papel na digestão anaeróbia, pois consomem produtos intermediários gerados nas etapas anteriores, como o hidrogênio e o acetato, evitando assim a inibição termodinâmica das reações químicas e o possível azedamento do reato anaeróbio (CHERNICHARO, 2007). Para propósitos de engenharia, as metanogênicas são classificadas em dois grandes grupos: metanogênicas acetoclásticas (equação 2.1) e metanogênicas hidrogenotróficas (equação 2.2). As reações mais importantes e suas correspondentes energias livres estão apresentadas a seguir (von LIER et al., 2008):



$$\Delta G^{\circ'} = -31 \text{ kJ/mol}$$

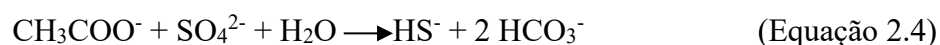


$$\Delta G^{\circ} = -131 \text{ kJ/mol}$$

Já a sulfetogênese é um processo no qual o sulfato e outros compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons, durante a oxidação de compostos orgânicos. Nesse processo, o sulfato, o sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, por meio da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas denominadas bactérias redutoras de sulfato (CHERNICHARO, 2007). Segundo Widdel e Hansen (1992), apud von LIER et al. (2008), a redução de sulfato, de sulfito e de tiosulfato é muito comum entre as BRS, de acordo com as seguintes equações:



$$\Delta G^{\circ} = -9,5 \text{ kJ/mol substrato}$$



$$\Delta G^{\circ} = -48 \text{ kJ/mol substrato}$$

Além dos substratos diretos da metanogênese, como hidrogênio molecular (H_2), formiato, acetato, metanol e piruvato, as BRS também podem utilizar propionato, butirato, lactato, etanol e compostos aromáticos (COLLERAN et al., 1995, apud von LIER et al., 2008). Portanto, os principais produtos intermediários do processo de degradação anaeróbia (hidrogênio e acetato) podem ser convertidos tanto pelas BRS quanto pelas metanogênicas. Pelo fato de esses grupos de bactérias operarem sobre as mesmas condições ambientais (temperatura, pH), elas irão competir pelo mesmo substrato (von LIER et al., 2008).

Hulshoffpol et al. (1998) salientam que, em sistemas de tratamento anaeróbio, há vantagens e desvantagens na formação de H_2S , de acordo com a Tabela 2-1.

Tabela 2-1: Efeitos da formação de sulfetos em reatores anaeróbios.

Desvantagens	Vantagens
- Eficiência de remoção de DQO reduzida devido à presença de H_2S no efluente	- Remoção de compostos oxidados de enxofre (exemplo: sulfato, tiosulfato e sulfito) do esgoto bruto
- Corrosão	- Remoção de metais pesados
- Acumulação de material inerte no lodo (exemplo: sulfetos metálicos)	- Precipitação de sulfetos metálicos (exemplo: FeS) como bons precursores para granulação
- Menor formação de metano	
- Piora da qualidade do biogás, com conseqüente necessidade de remoção de H_2S do biogás	
- Maus odores	
- Potencial toxicidade	

- Deterioração dos sistemas de pós-tratamento
(exemplo: *bulking* em lodos ativados: crescimento
excessivo dos fototróficos)

Fonte: Hulshoffpol et al. (1998).

Os resultados da pesquisa citada, em que reatores UASB foram utilizados para tratar esgotos domésticos, indicaram que a eficiência de conversão da DQO aplicada em CH₄ foi próximo de 55%, enquanto a conversão de sulfato (SO₄²⁻) em sulfeto foi cerca de 80%, no entanto a relação DQO/SO₄²⁻ elevada (da ordem de 10) favoreceu o 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 (SOUZA, 2010). Apesar desse caráter metanogênico do reator UASB, a rota sulfetogênica não é ignorada, pois mesmo em baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio a eficiência de conversão de sulfato a sulfeto é extremamente elevada, havendo limitação quanto à quantidade de sulfato disponível como aceptor de elétrons. Conclui-se, então, que as duas rotas metabólicas se estabeleceram com sucesso no reator. Desta forma, podem se desenvolver os problemas já citados, como corrosão, maus odores e toxicidade.

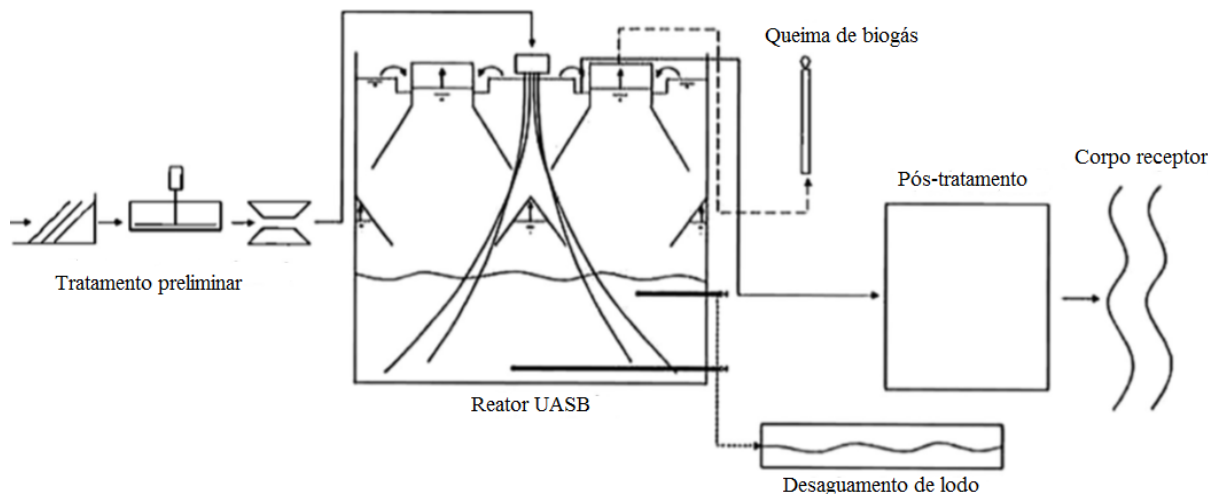
Sabe-se que a energia gasta em um sistema de tratamento de esgotos usualmente empregado, como o sistema de lodos ativados, é de 0,6 kWh.m⁻³ (McCARTY et al., 2011). Nos sistemas aeróbios, há também a possibilidade de geração de energia por meio dos digestores anaeróbios do lodo produzido nos tanques de aeração (geração de CH₄), o que pode amenizar o consumo de energia. Entretanto, se a energia potencial do esgoto fosse capturada mais eficientemente e se menor gasto de energia fosse dispendido, a estação de tratamento poderia ser produtora de energia, em vez de ser consumidora (McCARTY et al., 2011). Noyola et al. (2012) ressaltam que para esgotos domésticos com baixa concentração de matéria orgânica a utilização do biogás gerado no tratamento anaeróbio é pouco viável para produzir energia, a menos que se trate uma vazão superior a 500 L.s⁻¹.

2.1.3 Problemas e limitações

Ao considerar as limitações intrínsecas associadas aos sistemas anaeróbios, Chernicharo et al. (2015) relataram que, no caso de padrões de lançamento de efluentes rigorosos, torna-se imperativo incluir o estágio de pós-tratamento para os efluentes de reatores anaeróbios. Ademais, a necessidade do desenvolvimento de tecnologias de pós-tratamento mais apropriadas para esse fim, em relação à realidade de países em desenvolvimento, ainda é uma

preocupação. Ainda a este respeito, constata-se a possibilidade da configuração de uso da tecnologia de reatores UASB com pós-tratamento (Figura 2-1).

Figura 2-1: Configuração geral de uma estação de tratamento de esgotos utilizando reatores UASB.



Fonte: van Lier et al. (2010), apud Chernicharo et al. (2015).

Arceivala (2000), apud Khan et al. (2011), constatou que efluentes de reatores anaeróbios são ricos em compostos como sulfetos, que são facilmente oxidados a partir da exposição ao ambiente, causando, assim, uma imediata demanda por oxigênio em corpos-d'água.

As vantagens e as desvantagens do tratamento anaeróbio de esgotos, em comparação com a utilização da tecnologia do processo de lodos ativados, estão listadas na Tabela-2-2.

Tabela-2-2: Vantagens e desvantagens da utilização dos sistemas de tratamento anaeróbio de alta taxa em relação a processos aeróbios.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Substancial economia de custos operacionais (chegando a 90%), uma vez que nenhuma energia é exigida para aeração. - Potencial reduções de custos de investimento, considerando que a decantação primária, o biorreator, a decantação secundária e o digestor de lodo são combinados em um único tanque: o reator UASB. No entanto, o pós-tratamento para o reator UASB tem de ser empregado para alcançar requisitos de qualidade para lançamento de efluentes. - O metano produzido (CH_4) é de interesse do ponto de vista da recuperação de energia ou para produção de eletricidade. - Não fazem uso de equipamentos de alta tecnologia. O sistema de tratamento é menos dependente de tecnologias importadas. - O processo é robusto e pode lidar com altas taxas de 	<ul style="list-style-type: none"> - A eficiência da remoção de matéria orgânica é menor do que nos processos de lodos ativados, necessitando, na maioria dos casos, de pós-tratamento adequado para satisfazer os critérios de lançamento ou reutilização. - O CH_4 produzido permanece parcialmente dissolvido no efluente (dependendo da concentração afluente de DQO e da carga hidráulica aplicada). Até o momento não há medidas aplicáveis nas plantas em escala real para evitar o escape de CH_4 para a atmosfera. - O CH_4 coletado muitas vezes não é utilizado para geração de energia e, em alguns casos, nem mesmo é queimado (contribuição para as emissões de gases de efeito de estufa). - Existe pouca experiência da aplicação em escala real, quando operados com moderada a baixas temperaturas. - Gases reduzidos, como H_2S, se apresentam dissolvi-

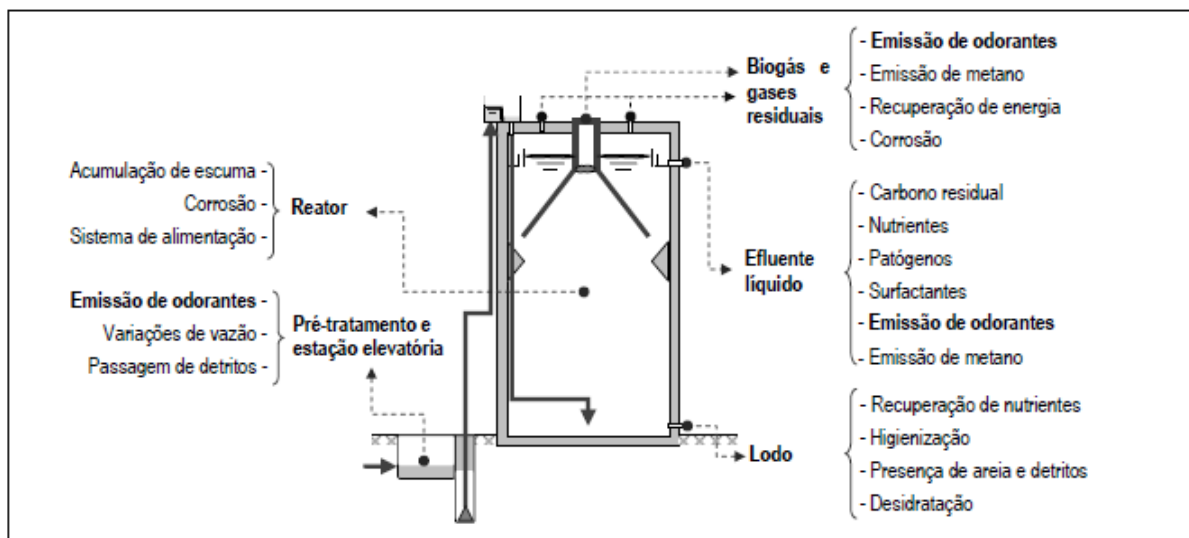
- carga hidráulica e orgânicas, periódicas.
- O sistema é compacto com TDHs de 6-9 h, e é, portanto, adequado para aplicações em áreas urbanas, minimizando os custos de transporte.
- Aplicações em pequena escala permitem o tratamento descentralizado, fazendo com que o tratamento de esgotos seja menos dependente das extensas redes de coleta.
- A produção de lodo é baixa, bem estabilizada e facilmente desidratada, conseqüentemente não requer pós-tratamento extensivo.
- Os nutrientes (N e P) são conservados, o que confere às águas residuais tratadas um elevado potencial para a fertirrigação de culturas.

- dos no efluente, podendo escapar para atmosfera, causando problemas de odor.
- Altas concentrações de sulfato afluente podem limitar a aplicabilidade do tratamento de esgoto, que resulta na conversão da relação DBO/DQO orgânica para DBO/DQO inorgânica, o que significa que a matéria orgânica é degradada, enquanto o sulfato é reduzido a compostos odorantes e corrosivos como os sulfetos.

Fonte: adaptada de von Lier et al. (2008).

De acordo com a experiência brasileira (CHERNICHARO; STUETZ, 2008), as possíveis melhorias relacionadas a projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto doméstico podem ser agrupadas de acordo com as limitações mostradas na Figura 2-2.

Figura 2-2: Tópicos de interesse para possíveis melhorias em ETEs que empregam reatores UASB.



Fonte: Chernicharo et al. (2010).

Ainda conforme a Figura 2-2, os principais problemas e limitações nos reatores UASB são: (i) o reator em si, com problemas operacionais devido ao acúmulo de espuma (material flutuantes, óleos e graxas), ou seja, parte do material não é degradada no reator anaeróbico; a corrosão, devido à presença de compostos reativos aos materiais de constituição do reator, como concreto e aço; e o sistema de alimentação, como a correta distribuição do afluente ao tentar minimizar problemas relacionados ao curto-circuito hidráulico; (ii) o pré-tratamento e a estação elevatória, com problemas como emissão de compostos odorantes; variação de vazão

devido à conhecida dinâmica de utilização da água nas residências; passagem de detritos, com problemas como acúmulo de material inerte, areia, na parte inferior do corpo do reator; e ainda, dificuldades como obstrução nas bombas; (iii) o biogás e o gás residual gerados, com problemas de emissão de compostos odorantes, via sulfetogênica no reator; emissão de metano, via metanogênica; possibilidade de recuperação de energia - metano e possibilidade de corrosão das tubulações; (iv) o próprio efluente líquido, devido ao carbono residual não convertido no sistema anaeróbio; nutrientes formados durante o tratamento; micro-organismos patogênicos não eliminados; surfactantes não degradados pelos microrganismos anaeróbios; emissões odorantes devido aos gases dissolvidos e emissão de gases de efeito estufa (metano); e (v) o lodo, com possibilidades de recuperação de nutrientes (aplicação ao solo); higienização (microrganismos patogênicos); presença de areia e detritos; e a necessidade de equipamentos mecânicos ou leitos de secagem para desidratação (CHERNICHARO et al., 2010).

Do ponto de vista mais prático, os gestores e os operadores de ETEs precisam ter atenção ao utilizar a tecnologia anaeróbia, pois o fato de operar reatores UASB com sobrecarga hidráulica, por aumentar a carga orgânica volumétrica, pode favorecer o acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV) no reator. Nessas circunstâncias, pode ocorrer aumento da via sulfetogênica no reator, uma vez que as bactérias redutoras de sulfato (BRS) são versáteis e conseguem utilizar AGV como substrato e reduzir sulfato a sulfeto de hidrogênio, podendo aumentar, conseqüentemente, o caráter ácido do efluente de reatores UASB. Segundo Lopes et al. (2010), a eficiência na redução de sulfato foi acima de 95% e a completa acidificação foi obtida em um reator UASB termofílico acidificado, com pH 5 e *stripping* com N₂. Em reatores UASB convencionais mal operados, esse processo de acidificação pode desencadear problemas crônicos, já destacados, de odor e corrosão.

A partir do enfoque no presente trabalho, cabe destacar as emissões de gases de efeito estufa e de gases odorantes. Os compostos de enxofre desempenham papel fundamental na problemática de emissão odorante nas estações de tratamento de esgotos, quando as emissões são estudadas a partir da fase líquida. Notadamente, o sulfeto de hidrogênio é o gás de destaque nessas condições, pois apresenta os menores níveis de detecção pelo sistema olfativo humano (5 ppbv). Compostos como amônia, ácidos graxos voláteis (AGV), aldeídos e cetonas são uma preocupação de menor relevância nas unidades de tratamento da fase líquida (WEF, 2004). Nas unidades de tratamento da fase sólida, o sulfeto de hidrogênio não se destaca, no entanto outros compostos tornam-se relevantes em relação aos problemas de odores (CHERNICHARO et al., 2010).

2.1.4 Emissões gasosas: metano e sulfeto de hidrogênio e suas características

O metano, apesar da sua baixa solubilidade em água, se comparado ao sulfeto de hidrogênio, encontra-se frequentemente dissolvido em nível supersaturado, podendo escapar juntamente com o efluente do reator UASB. Nesse sentido, Matsuura et al. (2015) salientam que a quantidade de metano dissolvido no efluente depende da pressão parcial de metano no biogás, da temperatura, conferindo a característica de supersaturação. Os autores ressaltam ainda que a recuperação de metano dissolvido não vem sendo discutida detalhadamente. Por outro lado, há estudos de caso relativos ao lançamento de efluentes com possibilidade de emissões odorantes, tal como em Pagliuso et al. (2002). Esse estudo salientou que o H₂S foi medido logo após a saída de efluente de um reator UASB, quando de uma queda de 6 m de altura. No estudo esse ponto foi escolhido devido à forte evidência de que os odores não vêm da superfície do reator, mas da agitação promovida pela queda do efluente. De fato, devido à sua alta solubilidade em água (3,2 g/L como S²⁻ a 25° C), o H₂S tende a permanecer na solução quando o afluente sai do reator, sendo separado somente quando há aumento da turbulência ou abaixamento do pH. Dentro da caixa de passagem, onde o efluente era lançado, os valores obtidos foram todos maiores que 500 ppm, devido à agitação promovida pelo processo de encachoeiramento.

Além dos problemas de odor e corrosão citados, existe ainda o problema de sua toxicidade. Segundo MSDS (1996), após a inalação, o sulfeto de hidrogênio reage com enzimas na corrente sanguínea e inibe a respiração celular, resultando em paralisia pulmonar, súbito colapso e morte. A exposição contínua a baixas concentrações (15-50 ppm) podem causar irritação nas membranas mucosas e também dores de cabeça, tonturas e náuseas. As concentrações mais elevadas (200 a 300 ppm) podem resultar em parada respiratória, levando ao coma e à inconsciência. Exposições por mais de 30 minutos, em concentrações superiores a 700 ppm, podem ser fatais.

Mais da metade do metano produzido em reatores anaeróbios permanece dissolvido no efluente e pode vir a ser emitido para o ambiente (NOYOLA et al., 2006; SOUZA et al., 2012). Entretanto, em sistemas de tratamento anaeróbio em que o mecanismo de decantação é utilizado como parte da retenção da biomassa no sistema, como o reator UASB, a falta de mistura nessa região e a velocidade ascensional baixa fazem com que a taxa de emissão de gases, relacionada ao *headspace* do reator, seja limitada (SOUZA et al., 2011), isto é, em ETEs que utilizam a tecnologia anaeróbia (UASB), a possibilidade da ocorrência de

lançamento de metano e sulfeto de hidrogênio para a atmosfera é grande, basicamente, no efluente final, já tratado.

Em termos comparativos, Yun et al. (2015) relataram que na China as emissões de metano a partir do tratamento de esgotos domésticos foi de 0,611 Mt, enquanto a emissão de metano a partir do tratamento de efluentes industriais foi de 1,62 Mt, em 2010. Os autores ressaltaram ainda que as emissões de metano aumentaram gradualmente de 2005 a 2010.

2.1.5 Controle de emissões de H₂S e CH₄ em ETEs

Algumas técnicas podem ser utilizadas para o controle da emissão de sulfeto de hidrogênio em sistemas de esgotamento sanitário. Segundo Zhang et al. (2007), há basicamente quatro mecanismos para o controle das emissões de H₂S: (i) aumento do potencial redox para o controle da formação de sulfetos (por meio da injeção de ar ou oxigênio ou adição de nitrato); (ii) inibição da atividade das BRS (por meio da elevação do pH ou adição de biocidas); (iii) remoção química de sulfetos (por meio da precipitação por sais metálicos, como o cloreto férrico ou sulfato férrico, ou da adição de oxidantes químicos, como o peróxido de hidrogênio, cloro ou permanganato de potássio); e (iv) oxidação biológica dos sulfetos. Já as emissões odorantes, em si, podem estar relacionadas à fase gasosa (biogás e gases residuais) e à fase líquida, afluente e efluente (CHERNICHARO et al., 2010). Dessa forma, diferentes estratégias podem ser utilizadas para controlar essas emissões, dependendo das suas fontes, conforme a sistematização apresentada na Tabela 2-3; a Figura 2-3 complementa a tabela com um esquema das principais técnicas utilizadas.

De acordo com a Tabela 2-3, o efluente anaeróbico pode ser encaminhado como meio de tratamento da fase líquida apenas, praticamente sem geração de efluentes gasosos, no caso do uso de pós-tratamento aeróbico na sequência dos reatores anaeróbicos, como o uso de lodos ativados, biofiltros aerados submersos, biodiscos e lagoas facultativas e aeróbias, quando os gases do efluente anaeróbico permanecem dissolvidos, ao adentrarem no pós-tratamento. Em estudo realizado por Machado et al. (2016), por meio de diagnóstico inicial de levantamento de dados na estação constituída de reator UASB com pós-tratamento de lodos ativados e decantador secundário, constatou-se que, inicialmente, a concentração de sólidos/biomassa no tanque de aeração e no lodo de recirculação estava muito baixa, em torno de 100 mg.L⁻¹. von Sperling (2002) recomenda valores próximos de 2.000 mg.L⁻¹ de sólidos totais no tanque de aeração e de 4.500 mg.L⁻¹ no lodo recirculado. Visando melhorar o desempenho global da estação, foram sugeridas modificações na rotina de descarte e recirculação de lodo no sistema

de lodos ativados, com intenção de acumular biomassa dentro do tanque de aeração. Após as modificações no gerenciamento do lodo, foram realizadas novas análises de sólidos para avaliar o crescimento da biomassa do tanque de aeração, ficando essa, portanto, com valores em torno de 6.000 mg.L⁻¹. Percebeu-se ainda que as concentrações de sulfetos dissolvidos no tanque de aeração passaram de 1,6 mg/L (antes da intervenção) para não detectado. Além disso, as concentrações de H₂S na atmosfera imediatamente acima da superfície líquida do tanque de lodos ativados passaram de 4,2 ppm, antes das intervenções, para praticamente 0 ppm, após as intervenções. Portanto, esse estudo exemplifica e salienta a possibilidade de melhorias no controle de odor ao utilizar um pós-tratamento aeróbio eficiente, tratando efluentes de reatores anaeróbios. Ao passo que, o stripping bem realizado em tanques de aeração de lodos ativados remove CO₂ dissolvido da massa líquida, podendo evitar queda de pH por meio da remoção de acidez carbônica, resultando em remoção de energia em forma de calor (GALLERT E WINTER, 2005). Este efeito de ar de arraste otimizado (aeração), além de favorecer o equilíbrio do reator de Lodos Ativados, ainda previne a formação de zonas anaeróbias e pode ainda favorecer a própria oxidação dos sulfetos remanescentes do efluente do reator UASB.

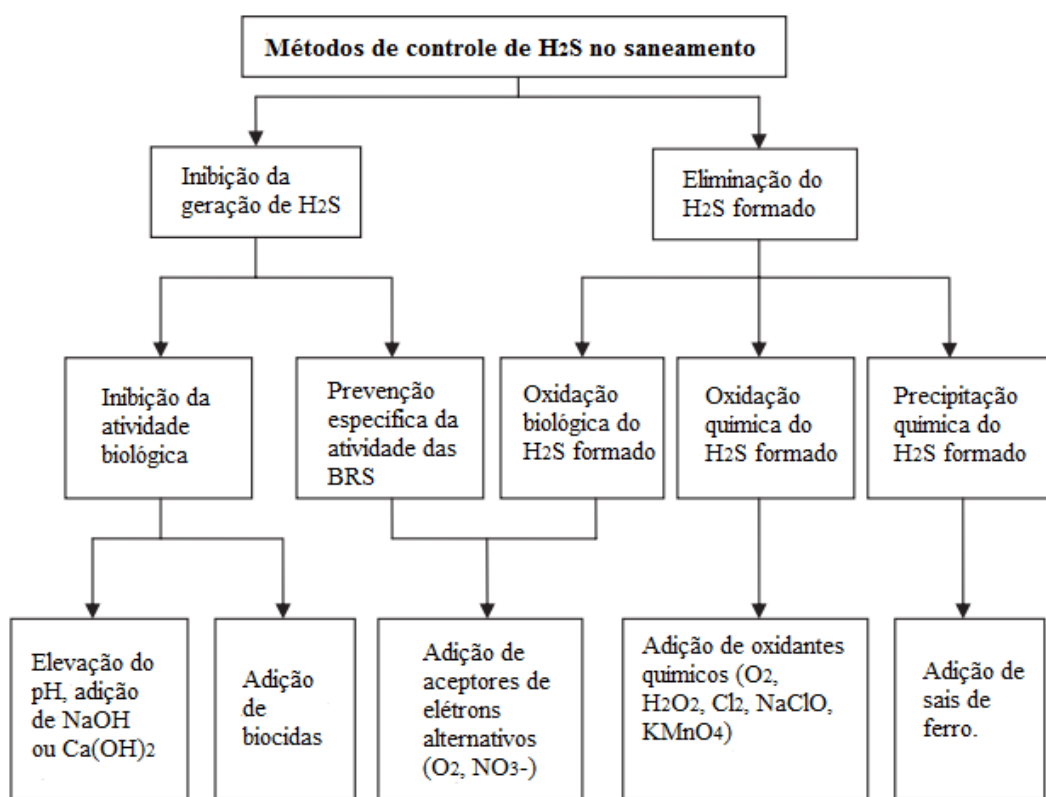
Tabela 2-3: Principais alternativas para o controle do H₂S em ETES

Fonte da Emissão	Tipo de Tratamento	Principais Possibilidades	Principais Métodos
Esgoto afluente	Tratamento da fase gasosa	- Tratamento dos compostos odorantes	- Biofiltros ou outros métodos de tratamento de H ₂ S
	Tratamento da fase líquida	- Utilização de medidas para controlar os compostos odorantes antes que sejam emitidos	- Adicionar ar ou oxigênio a montante da estação - Adição de produtos químicos para interromper a produção de sulfeto ou para reagir com o sulfeto na massa líquida
Biogás	Tratamento da fase gasosa	- Oxidação térmica dos compostos odorantes juntamente com o metano	- Combustão direta ou outros métodos de oxidação térmica e catalítica - Métodos físicos, químicos e bioquímicos de tratamento
		- Tratamento seletivo do H ₂ S e recuperação do metano para fins energéticos	
Gases residuais de reatores anaeróbios	Tratamento da fase gasosa	- Exaustão, coleta e tratamento do H ₂ S	- Biofiltros ou outros métodos de tratamento de H ₂ S
Efluente anaeróbio	Tratamento da fase líquida	- Pós-tratamento aeróbio do efluente anaeróbio	- Lodos ativados, biofiltros aerados submersos, biodiscos, lagoas facultativas e aeróbias, inclusive lagoas de polimento e de maturação - Biofiltros ou outros métodos de tratamento de H ₂ S
		- Remoção em estrutura de queda, seguido de coleta e tratamento do H ₂ S	

Fonte: Chernicharo et al. (2010).

Em sistemas anaeróbios, a completa supressão da redução de sulfatos e a completa conversão de substrato orgânico a metano podem ser consideradas o cenário mais favorável (HULSHOFFPOL et al., 1998), inclusive se a produção de energia e a sustentabilidade forem levadas em consideração. Entretanto, ainda não foi encontrado um inibidor da sulfato redução (BRS) que pudesse ser usado e ter efeito contundente em reatores anaeróbios operados em escala plena. Desta forma entende-se que, na prática, a sulfato redução não pode ser evitada completamente (HULSHOFFPOL et al., 1998). Neste sentido, o estudo de unidades simplificadas de remoção de gases dissolvidos, como pós-tratamento de efluentes anaeróbios, torna-se interessante.

Figura 2-3: Tecnologias para oxidação química e biológica para controle da emissão de H₂S.



Fonte: Zhang et al. (2007).

Ainda em relação ao pós-tratamento, quando da utilização de estruturas para remoção de H₂S, como torres (que serão descritas na sequência), a geração de efluentes gasosos, denominados gases residuais, é esperada. Esses gases também devem ser encaminhados para tratamento adequado, muitas das vezes utilizando-se biofiltros.

Em sistemas de tratamento de esgotos, o processo de difusão simples pode não contribuir significativamente para os processos de transferência de massa entre fases. Porém, sabe-se que outros mecanismos, como a difusão turbulenta, por exemplo, em desníveis hidráulicos,

ocorrem no contexto do transporte dos esgotos em ETEs. Portanto, os escapes de gases possivelmente dissolvidos são esperados nesses sistemas. Para conter problemas causados pelo lançamento de gases na atmosfera ao redor das ETEs, pode-se levar em consideração um sistema complementar de tratamento, o que será discutido ao longo desta revisão. Segundo McCabe et al. (2005), na difusão turbulenta em canais pode ocorrer a transferência de massa de um local para outro, por meio de movimentos e turbilhões, assim como a transferência de energia térmica.

Por exemplo, a recuperação efetiva do metano dissolvido no efluente dos reatores anaeróbios pode levar à redução de emissão de gases de efeito estufa em níveis menores do que aquele encontrado em sistemas aeróbios (CAKIR; STENSTROM, 2005). O gás carbônico emitido a partir da queima de metano produzido e recuperado durante o tratamento anaeróbio de esgotos sanitários (que pode ser uma fonte renovável de carbono) não é considerado na estimativa de emissões de carbono para atmosfera, e sua utilização como fonte de energia pode reduzir o uso de combustíveis fósseis e ser considerado uma fonte de energia ecologicamente correta (EL-FADEL; MASSOUD, 2001).

Algumas alternativas, na tentativa de reduzir as concentrações de metano dissolvido oriundas do efluente de reatores anaeróbios, vêm sendo testadas nos últimos anos, como recirculação de biogás (HARTLEY; LANT, 2006) e membranas (COOKNEY et al., 2010), mas nenhuma delas provaram ter alta viabilidade e efetividade. Entretanto, em se tratando ainda da recirculação de biogás, esses autores salientam que alguns parâmetros, como o tempo de mistura, podem ser otimizados para se obter o aumento do *stripping* do metano e a supressão dos sulfetos. Bandara et al. (2012), ao usarem membranas para remoção de metano dissolvido de efluentes de reatores UASB, constataram eficiências variando de 41 a 59%. Contudo, os autores concluíram que a tecnologia de degaseificação por membranas é desvantajosa, especialmente quando o esgoto é diluído e tratado sob temperatura ambiente, relativamente distante de condições mesofílicas (KHAN et al., 2011). No entanto, do ponto de vista econômico, a redução de energia para degaseificação poderá ser investigada em estudos futuros (BANDARA et al., 2012). Em outro estudo, foi utilizado um reator UASB seguido por filtro biológico percolador adaptado. A adaptação foi no sentido de recuperar a parcela de metano dissolvido no efluente. Nesse estudo, 57-88% do metano dissolvido foi removido do efluente do reator UASB e recuperado como gás residual, que apresentou concentrações de metano acima de 30%. Uma parcela muito pequena de metano (menos que 1%) foi descarregada na atmosfera (MATSUURA et al., 2015). Nesse mesmo estudo, visando à remoção de

gases dissolvidos, ao usar um filtro biológico percolador adaptado (DHS) vedado e com fluxo de ar controlado, concluiu-se que o parâmetro mais importante no sistema foi a relação fluxo de ar/fluxo de esgoto (RQ). Já em um estudo semelhante, realizado por Takahashi et al. (2011), ao utilizarem um reator UASB seguido de um filtro biológico percolador adaptado (DHS), em condições de baixa temperatura e baixa carga orgânica, os sulfetos produzidos no reator UASB foram completamente convertidos a sulfato por bactérias oxidadoras de sulfetos aderidas no filme aderido no DHS.

Matsuura et al. (2015) acrescentam que a recuperação do gás residual a partir do metano dissolvido de efluentes anaeróbios não é interessante, se as concentrações de metano no gás forem baixas. O gás coletado poderá ser passível de queima, caso seja usado para aplicações práticas, se a concentração de metano no gás for maior que 30%. Os autores salientam ainda que uma taxa de aplicação de ar/efluente por volta de 6% foi apropriada para se obter um gás residual passível de queima, usando um dos dois filtros biológicos percoladores, com 2 m de altura. Desta forma, se o gás residual tiver baixas concentrações de metano, ele deverá ser encaminhado para tratamento, por exemplo, em biofiltros. Outra possibilidade seria utilizá-lo misturado à linha de biogás, caso esse gás residual não dilua muito o biogás a ponto de prejudicar a queima, ou não gere uma mistura com oxigênio, na faixa perigosa para combustão, no momento da mistura.

Chevez (2017) utilizou uma coluna de dessorção para tratamento de gases dissolvidos de efluente anaeróbio de reator UASB, tratando esgotos domésticos. A coluna possuía 0,15 m de diâmetro e 1 m de altura de empacotamento, e era operada em fluxo contracorrente. A pesquisa contou com duas condições operacionais: a primeira fase com relação $rQ = 1$, vazão de esgoto de 21.600 L.d⁻¹, vazão de ar de 15 L.min⁻¹; e a segunda com relação $rQ = 0,5$, vazão de esgoto de 43.200 L.d⁻¹, vazão de ar de 15 L.min⁻¹. Os resultados da fase 1 apontaram que o efluente do reator anaeróbio tinha concentração média de 13 mg.L⁻¹ de metano dissolvido. O sistema conseguiu lograr remoção de 99% em ambas as fases e recuperar o metano no gás residual com concentração de 2,7% na primeira fase e 4,5% na segunda. Já em termos de sulfetos dissolvidos, a concentração na entrada da coluna de dessorção foi de 15 mg.L⁻¹, em termos de média, chegando-se à remoção de 28% na fase líquida, para a primeira fase. O gás residual apresentou concentração de 419 ppmv de H₂S. Os sulfetos dissolvidos no afluente na coluna de dessorção apresentaram concentração de 16 mg.L⁻¹, com remoção de 31%, na segunda fase, enquanto o gás residual apresentou concentração de 359 ppmv de H₂S. Verificou-se que a dinâmica de remoção de metano foi diferente daquela obtida para os

sulfetos. O autor atribui essa diferença à característica de dissociação do H₂S na fase aquosa. Salienta-se ter havido uma relação direta entre o pH do afluente à CD e a concentração de H₂S no gás residual obtido. Segundo o autor, à medida que o pH diminuiu a concentração do H₂S aumentou no gás residual, enquanto à medida que o pH aumentou, a concentração do H₂S diminuiu no gás residual gerado.

Popel (1979) utilizou um aerador por gravidade do tipo torre de cascata para remover dióxido de carbono dissolvido em água bruta. A torre de cascata é preenchida com meio suporte, com 2,5 m de altura. A torre é alimentada com água no topo do aerador em forma de *spray*, e injeta-se ar por meio de uma bomba no mesmo sentido do fluxo de água. Segundo o autor, a remoção de dióxido de carbono se deu com sucesso. O aumento da carga hidráulica superficial para valores acima de 0,01 m.s⁻¹ fez com que houvesse diminuição da eficiência de 90 para 75%, com a carga hidráulica de 0,04 m.s⁻¹. O autor afirma que o aumento da carga hidráulica induz o menor efeito de ventilação, reduzindo a eficiência de remoção. O autor salienta ainda que o aumento da relação rQ favoreceu a remoção de CO₂, pois o aumento da concentração de CO₂ na fase gasosa diminui o efeito *driving force*, reduzindo a eficiência de remoção. Desta forma, a subdivisão da torre em degraus de tamanho menor do que 0,6 m de altura de queda promove diminuição na eficiência de oxigenação do líquido, por exemplo, mas promove desorção de CO₂, remoção de compostos que causam gosto e odor (substâncias voláteis).

Popel (1979) também testou uma torre de aeração para remoção de amônia por *stripping*. Enfatiza-se que nessas condições o ajuste de pH é necessário para converter o íon amônio para a forma molecular volátil amônia, e que o pH deve ficar entre 10,8 e 11,5 para uma magnitude de remoção de 90 a 98%. Entretanto, o autor ressaltou que a eficiência de remoção de amônia por *stripping* decresce consideravelmente com a diminuição da temperatura. Conseqüentemente, a aplicação de alta relação rQ e baixa carga hidráulica superficial é necessária para se obter êxito na remoção. Foram estudadas três condições: torre de 3,9, 6,6 e 7,9 m de altura, variando-se a relação rQ . As remoções de amônia nas condições de 6,6 e 7,9 m de altura de preenchimento foram praticamente iguais (rQ variando de 1.500 a 9.000). Para essas duas condições de altura, um rQ de 2.000 foi suficiente para remoção de 90% de amônia, apresentando aumento acentuado de remoção até esse valor de rQ e remoção constante após esse valor. A altura de preenchimento de 3,9 m mostrou baixa eficiência, necessitando de valores muito altos de rQ para remoção de amônia acima de 40%. Ao comparar as eficiências de remoção em relação à carga hidráulica superficial, obteve-se a

mesma tendência em relação à remoção de CO₂, ou seja, valores de CHS abaixo de 0,002 m.s⁻¹ (remoção de 90%, ou mais). A eficiência de remoção foi rapidamente reduzida com a formação de jatos-d'água, em vez de gotículas, o que levou à formação de uma menor área de contato interfacial específica.

Corsi et al. (1996) utilizaram uma câmara de queda para remoção de compostos orgânicos voláteis, com altura de 3 m e diâmetro interno de 1,22 m. Os traçadores usados tinham concentração final de mistura, que compunha o efluente à unidade de câmara de queda, de 0,03 a 0,1 mg.L⁻¹. Três baterias de testes foram utilizadas. Na primeira bateria foram utilizadas a altura de 1 m, a vazão de água de 163.000 L.d⁻¹ e a vazão de gás de 45 a 450 L.min⁻¹. Os resultados mostraram que para cada experimento a remoção dos COV aumentou em função do aumento da vazão de gás. Os autores relataram que o aumento da vazão de gás pode levar a condição de ventilação infinita à máxima configuração para obtenção de máxima eficiência de remoção. As eficiências de remoção cresceram de 10% ($Q_g H_c = 2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) para 22% ($Q_g H_c = 11 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Em outra bateria de experimentação, foram testadas mudanças nas condições altura da câmara, 0,42 e 1,7 m e vazão de água de 96.000 a 288.000 L.d⁻¹, com vazão constante de gás de exaustão de 666 L.min⁻¹. Para as duas condições de altura testadas, constatou-se que houve aumento de eficiência de remoção com a diminuição da vazão aplicada e o aumento do coeficiente de Henry. Os autores relataram que o aumento da vazão é importante para o aumento da agitação superficial no bolsão formado no fundo da câmara e para o aumento da aeração nessas condições. Entretanto, a elevação da carga hidráulica superficial, com o aumento da vazão, equivale a diminuir o tempo de detenção hidráulica. Desta forma, o fundo da câmara (bolsão) teria a agitação/turbulência favorecida e boas condições de aeração. Mas, apesar desse favorecimento relacionado ao aumento da vazão, os compostos químicos estariam expostos a essas condições favoráveis à um curto período de tempo. Para a altura de 0,42 m, o máximo de eficiência de remoção foi de 10% para vazão de 96.000 L.d⁻¹ e coeficiente de Henry de 0,35 m³_{liq.}.m⁻³_{gas.}. Já para o teste com altura de 1,7 m, o máximo de eficiência de remoção foi de 42% para vazão de 96.000 L.d⁻¹ e coeficiente de Henry de 0,35 m³_{liq.}.m⁻³_{gas.}. Ou seja, para a mesma CHS e mesmo coeficiente de Henry, o aumento de quatro vezes na altura de queda interna da câmara levou ao aumento de quatro a cinco vezes na eficiência de remoção de COV. Na terceira bateria de testes experimentais foi avaliada a taxa de ventilação. Fixou-se a vazão de líquido em 96.000 L.d⁻¹ e a altura de queda em 0,42 m. Variou-se a vazão de gás em 133, 266 e 350 L.min⁻¹. Resultados experimentais demonstraram que quando a acumulação na fase gasosa é relevante, a eficiência de remoção dos compostos na fase líquida aumenta com a elevação da taxa de renovação

gasosa interna da câmara. Os autores constataram que a altura de queda foi um importante parâmetro para remoção de COV em câmaras. Com base nas condições testadas, concluiu-se que a remoção de COV é linearmente proporcional à altura de queda. Concluiu-se também que a remoção foi bastante influenciada pela constante da Lei de Henry. Essa dependência é devido à acumulação de compostos gasosos no *headspace* da câmara, por causa da resistência à transferência de massa em relação ao filme gasoso e à aeração no bolsão no fundo da câmara. Este último é o mais relevante atributo relativo à dependência do coeficiente de Henry, para condições que envolvem altas taxas de renovação interna do *headspace* da câmara.

Por fim, Crone et al. (2016) concluíram que do ponto de vista da recuperação de energia para tornar as estações de tratamento de esgoto autossustentáveis, em termos energéticos, ou até mesmo produtoras de energia ecologicamente correta, é importante que o metano dissolvido seja capturado com o mínimo gasto de energia.

2.2 Aspectos teóricos de emissões gasosas

2.2.1 Lei de Henry

Segundo Hvitved-Jacobsen (2002), a expressão mais amplamente utilizada e também a mais simples para descrever o equilíbrio de solubilidade gás-líquido de um composto gasoso ou volátil é a Lei de Henry. Esta lei estabelece que a concentração de equilíbrio de qualquer gás que se dissolve em um dado meio aquoso, à temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão parcial que o composto em questão exerce na superfície do líquido. A Lei de Henry quantifica o grau de tendência de um composto volátil escapar da fase líquida, ou seja, quanto menor a solubilidade, característica manifestada por menor K_H , maior vai ser a parcela do composto gasoso passível de escapar para a fase gasosa, aumentando sua pressão parcial relativa. Em forma matemática, tem-se a equação 2.5:

$$C_{\text{equil}} = K_H \cdot P_{\text{gás}} \quad (\text{Equação-2-5})$$

em que

C_{equil} = concentração do gás dissolvido no líquido em equilíbrio (mg.L^{-1});

$P_{\text{gás}}$ = pressão parcial do gás acima do líquido (atm); e

K_H = constante da Lei de Henry para um gás em uma dada temperatura ($\text{mg.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$).

A pressão parcial de um gás em uma mistura gasosa de gases ideais corresponde à pressão que este exerceria caso estivesse sozinho, ocupando todo o recipiente, à mesma

Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG 32

temperatura da mistura ideal. Sendo assim, a pressão total é calculada pela soma das pressões parciais dos gases que compõem a mistura.

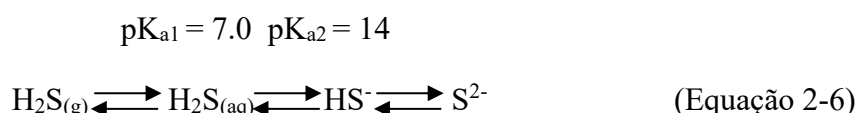
A Lei de Henry pode ser aplicada desde que um determinado composto gasoso esteja em sua forma molecular não dissociada. O sulfeto de hidrogênio é um composto dissociável em água (equação 2.6), então sua emissão para a atmosfera é muito dependente do pH, pois apenas a forma molecular, e não a forma dissociada, pode ser emitida. Por sua vez, o metano é um composto apolar, de baixa solubilidade em água, que não se dissocia, e é o mais simples dos hidrocarbonetos.

A Lei de Henry geralmente é válida para água pura. Staudinges e Roberts (1996) relataram que, além da influência da temperatura e do pH na solubilidade de gases, existem influências particulares associadas às misturas complexas, como a concentração de sais dissolvidos, de sólidos em suspensão, de matéria orgânica dissolvida e de surfactantes. Desta forma, conhecer as diferenças de solubilidade do metano e do sulfeto de hidrogênio em esgoto doméstico pode auxiliar nos estudos relativos às técnicas recuperação e de tratamento desses gases.

2.2.2 Propriedades do metano e sulfeto de hidrogênio

Em se tratando das características químicas, o metano é uma molécula apolar e pouco solúvel em água. Já o sulfeto de hidrogênio é uma molécula polar e, portanto, muito solúvel em água. O valor da constante de Henry (constante de solubilidade) para o H₂S é de 545 atm.fração molar⁻¹ à temperatura de 25 °C (Perry; Chilton, 1973). Se comparado o sulfeto de hidrogênio ao metano, por exemplo, o valor da constante de Henry é de 41.300 atm.fração molar⁻¹ à temperatura de 25 °C (Perry; Chilton, 1973).

Na Tabela 2-4 tem-se o valor da constante da Lei de Henry para o metano e o sulfeto de hidrogênio, para várias temperaturas. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o íon bissulfeto (HS⁻), que juntos constituem os sulfetos dissolvidos, estão em equilíbrio com os íons de hidrogênio, como apresentado na equação 2.6 (APHA, 2005):



Outros conceitos importantes são os de supersaturação e subsaturação. O primeiro se refere ao estado de uma solução em que, em uma dada temperatura, a concentração do soluto é superior

à sua solubilidade. O segundo se refere ao estado de uma solução em que, em uma dada temperatura, a concentração do soluto é inferior à sua solubilidade.

Tabela 2-4: Valores das constantes da Lei de Henry para o CH₄ e o H₂S.

T°C	CH ₄	H ₂ S
	H atm.fração molar ⁻¹	H atm.fração molar ⁻¹
0	22.400	268
5	25.900	315
10	29.700	367
15	33.700	423
20	37.600	483
25	41.300	545
30	44.900	609
35	48.600	676
40	52.000	745
45	55.100	814
50	57.700	884

Fonte: Perry e Chilton (1973).

2.2.3 Difusão

Outro conceito básico importante em relação à transferência de massa diz respeito ao processo de difusão. Este é causado pelo movimento molecular aleatório, que conduz a uma mistura completa das substâncias envolvidas. Em gases, a progressão da difusão se apresenta em taxas de aproximadamente 5 cm/min, e em líquidos essa taxa é de, aproximadamente, 0,05 cm/min. Essa característica da difusão em meio líquido, de forma lenta, significa que há limites para a taxa total do processo, quando da ocorrência em meio líquido (CUSSLER, 2009).

A Lei de Fick é usada para descrever a taxa de transporte de massa devido ao fenômeno da difusão. O sinal negativo indica que a difusão de soluto ocorre de regiões de maiores concentrações para regiões de menores concentrações, Equação 2.7 (MWH, 2005).

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (\text{Equação 2-7})$$

em que

J_A = fluxo de massa do componente A na direção ao gradiente de concentração
(mg.m⁻².s⁻¹);

D_{AB} = coeficiente de difusão molecular dependente da natureza da substância e do meio (m².s⁻¹);

C_A = concentração do componente A (mg.L⁻¹); e

z = distância em direção à transferência de massa (m).

O coeficiente de difusão pode ser considerado uma constante de proporcionalidade, que é o parâmetro desconhecido que aparece na Lei de Fick. *A priori*, nenhuma teoria universal permite o cálculo preciso dessa constante. Infelizmente, as medições experimentais são geralmente difíceis de serem feitas, e a qualidade dos resultados é variável. Os coeficientes de difusão em gases, que podem ser estimados teoricamente, giram em torno de $0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$. Os coeficientes de difusão em líquidos, que não podem ser estimados com muita segurança, ficam em torno de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (CUSSLER, 2009).

2.2.4 Transferência de massa entre fases líquida e gasosa

A transferência entre fases, gás-líquido, é um fenômeno físico de difusão no qual moléculas de gases são trocadas entre uma fase líquida e uma fase gasosa, por meio de uma interface gás-líquido. Essas trocas resultam no aumento da concentração do gás na fase líquida (absorção), desde que essa fase esteja subsaturada do gás em questão, sob dadas condições de temperatura e pressão. Por outro lado, há diminuição de concentração na fase líquida (dessorção) quando essa fase está supersaturada (POPEL, 1979).

Se a transferência de gases ocorrer por meio de uma interface gás-líquido, a operação deve ser realizada de modo a maximizar a oportunidade do contato interfacial entre as duas fases. Para manter a eficiência do processo, a renovação contínua dessas interfaces é essencial. No contexto da engenharia sanitária, o sucesso dessas operações deve ser acompanhado da redução dos custos de implantação e de operação (energia) (POPEL, 1979).

Antes de aprofundar no tema transferência de massa entre fases, é importante deixar claro os conceitos de solubilidade de gases em meio líquido. Em um ambiente onde haja uma interface de contato líquido-gás, ocorre troca contínua entre as fases líquida e gasosa. Em condição de equilíbrio, a saturação na fase líquida é alcançada, ou seja, a quantidade de moléculas que se desprendem é igual à quantidade que é absorvida. Essa condição define o próprio conceito de solubilidade (POPEL, 1979).

Avaliar qual fase controla a taxa de transferência de massa é importante para otimizar o design e a operação de processos de aeração e de *stripping* de ar (MWH, 2005), o que pode ser conseguido por meio da teoria dos dois filmes.

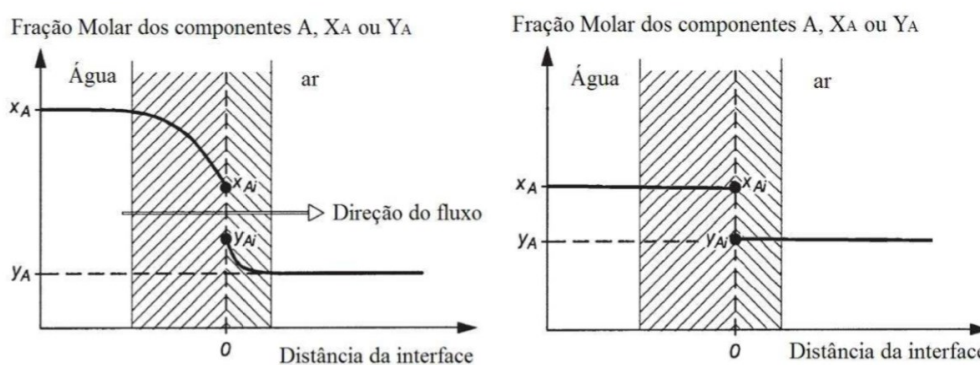
2.2.4.1 Teoria dos Dois Filmes

De acordo com Cussler (2009), são três importantes teorias sobre transferência de massa fases ar-água: teoria dos Dois Filmes, teoria do trespasse e teoria da renovação em Superfície.

Entretanto, o autor alerta que essas teorias sobre transferência de massa raramente podem substituir os testes experimentais. Ressalta-se que os valores obtidos por meio de previsões não são uma alternativa aos experimentos; esses valores são uma relativa apreciação do que realmente possa estar acontecendo de fato. Neste item será abordada a teoria dos dois filmes, considerada a mais relevante para o contexto do presente estudo.

Segundo Hvitved-Jacobsen (2002), a resistência ao transporte de massa é esperada principalmente nas finas camadas, líquida e gasosa, localizadas na interface, como nos dois filmes, onde os gradientes podem ser indicados (Figura 2-4). A resistência à transferência de massa na interface é considerada desprezível. Do ponto de vista teórico, a condição de equilíbrio existe na interface.

Figura 2-4: a) Gradiente de concentração e b) situação de equilíbrio.



Fonte: adaptada de Hvitved-Jacobsen (2002), apud Souza (2010).

Em relação às condições na interface, a fronteira entre duas fases homogêneas não pode ser considerada como um simples plano geométrico, sob o qual em ambos os lados se estendem fases homogêneas, mas sim como uma lâmina de filme com uma espessura característica: o material nessa interface apresenta diferentes propriedades daquelas apresentadas nas fases homogêneas e contínuas (fase líquida e gasosa), portanto as propriedades da matéria na camada superficial que está sendo considerada (DAVIS; RIDEAL, 1963).

Se uma molécula passa através de uma interface gás-líquido, ela encontra, em geral, uma resistência total R , que é a soma de três resistências de difusão, devido, respectivamente, à difusão na fase gasosa, através da região monomolecular de constituição da interface e através da fase líquida abaixo da interface. Isto pode ser expresso como (Equação 2.8):

$$R = R_G + R_I + R_L \quad \text{(Equação 2-8)}$$

em que

R = igual à resistência total;

R_G = resistência da fase gasosa;

R_I = resistência na região da interface; e

R_L = resistência na fase líquida.

RL é geralmente a maior, correspondendo à difusão molecular do soluto através de uma camada líquida, não turbulenta, adjacente à superfície. Por exemplo, se amônia ou CO_2 estão sendo absorvidos a partir da fase gasosa para uma solução em meio aquoso, RL se torna relativamente importante em se tratando do controle da taxa de absorção. Isto também é verdade em relação à dessorção de um gás a partir de uma solução para a fase gasosa. Geralmente, RL é da ordem de 10^2 a 10^3 s.cm⁻¹, embora o valor exato seja uma função da hidrodinâmica do sistema, portanto várias condições de hidrodinâmicas podem demonstrar uma variedade de equações relacionando RL com o número de Reynolds e outras variáveis do sistema (DAVIS; RIDEAL, 1963).

De acordo com a teoria dos dois filmes, é apropriado considerar o transporte de compostos voláteis entre as fases líquida e gasosa em dois passos: da fase líquida para a interface e da interface para a fase gasosa, ou vice-versa. A força motriz para a transferência de massa por unidade de área superficial da fase aquosa para a interface e da interface para a fase gasosa é determinada pela diferença entre a fração molar atual, x_A e y_A , e seus valores correspondentes, quando em equilíbrio, assumidos na interface, x_A^* e y_A^* :

$$J_A = k_{LA} \cdot (x_A - x_A^*) \quad \text{(Equação 2-9)}$$

$$J_A = k_{GA} \cdot (y_A^* - y_A) \quad \text{(Equação 2-10)}$$

em que

J_A = taxa de fluxo do componente A (moles_A.m⁻².s⁻¹);

k_{LA} = coeficiente de transferência de massa de A na fase líquida (m.s⁻¹);

k_{GA} = coeficiente de transferência de massa de A na fase gasosa (m.s⁻¹);

x_A = concentração molar de A na fase líquida (moles_A.m⁻³);

y_A = concentração molar de A na fase gasosa (moles_A.m⁻³);

x_A^* = concentração de A na fase líquida quando em equilíbrio na interface; e

y_A^* = concentração de A na fase gasosa quando em equilíbrio na interface.

De fato, a força motriz necessária para transferência de massa entre as fases líquida e gasosa resulta da ruptura do equilíbrio do sistema (MWH, 2005).

Cada uma das equações, 2.9 ou 2.10, poderá ser considerada a mais importante, dependendo de qual parcela dos limites interfaciais tem a maior resistência ao transporte de massa. Se, por exemplo, a maior resistência for no filme líquido, tal qual $k_{LA} < k_{GA}$, a equação 2.9 será a de maior relevância em relação à taxa de fluxo entre as fases.

Cada um dos coeficientes de transferência de massa, k_{GA} e k_{LA} , pode ser interpretado como o coeficiente de difusão molecular, D , dividido pela espessura do filme, z , para as fases gasosa e líquida, respectivamente, por exemplo, $k = D/z$. Entretanto, essa interpretação não tem significado na prática, devido à falta de conhecimento sobre a espessura dos filmes. Segundo Cussler (2009), a espessura (z) é dificilmente conhecida *a priori*, mas pode ser encontrada por meio de medições de k e de D . Já Popel (1979) salienta que se a taxa que governa os mecanismos de transporte através dos dois filmes for apenas a difusão molecular, que é um processo bem mais lento do que a convecção, por exemplo, os filmes oferecem a única resistência para os processos de transferência de massa. Desta forma, assumindo-se a condição de estado estacionário, em termos de ausência de turbulência (dg e dL constantes), e as concentrações de gás na interface (c_{gi} e c_{Li} sejam constantes), as seguintes equações são obtidas:

- para o filme gasoso:

$$m = D_g \cdot A \cdot \frac{c_g - c_{gi}}{z_g} \quad (\text{Equação 2-11})$$

- para o filme líquido:

$$m = D \cdot A \cdot \frac{c_{Li} - c_L}{z_L} \quad (\text{Equação 2-12})$$

em que

m = transporte de massa por unidade de tempo (g/s);

A = área superficial (m²);

c_{Li} = concentração na interface do filme líquido;

c_L = concentração de um composto gasoso na fase líquida;

D = coeficiente de difusão molecular no meio líquido (m².s⁻¹);

z_L = espessura da camada do filme líquido (m);
 c_g = concentração do composto na fase gasosa;
 c_{gi} = concentração do composto na interface gasosa;
 D_g = coeficiente de difusão molecular no meio gasoso ($m^2 \cdot s^{-1}$); e
 z_g = espessura da camada do filme gasoso.

A espessura da camada do filme líquido (z) dependerá do grau de turbulência da fase líquida, ou seja, quanto maior a convecção na fase líquida, menor a espessura (l) do filme líquido e, conseqüentemente, maior será a taxa de transferência de massa. O mesmo é válido para o filme gasoso.

A partir de um sistema constituído pelas equações 2.9 e 2.10 e a equação da Lei de Henry, obtêm-se as equações 2.13 e 2.14: (HVITVED-JACOBSEN, 2002):

$$1/K_{LA} = [1/k_{LA}] + [P/(H_A \cdot k_{GA})] \quad \text{(Equação 2-13)}$$

$$1/K_{GA} = [1/k_{GA}] + [H_A/(P \cdot k_{LA})] \quad \text{(Equação 2-14)}$$

em que

K_{LA} = coeficiente global de transferência de massa associado à fase líquida ($m \cdot s^{-1}$);
 P = pressão total exercida na fase gasosa (atm); e
 K_{GA} = coeficiente global de transferência de massa associado à fase gasosa ($m \cdot s^{-1}$).

A equação 2.13 expressa que a resistência total para a transferência de massa através do limite interfacial ar-água é igual à soma das resistências através do filme líquido e gasoso. A importância da magnitude da constante de Henry é, a esse respeito, evidente. Para altos valores de H_A , ou seja, compostos com baixa solubilidade (CH_4), a resistência reside principalmente no filme líquido e à medida que ocorra a turbulência nos sistemas de esgotamento sanitário, concorrerá para o aumento do processo de transferência ar-água. A importância da turbulência na fase aquosa é reduzida para compostos odorantes, como o sulfeto de hidrogênio, que possuem valores relativamente reduzidos de H_A , e a turbulência na fase gasosa irá aumentar, conseqüentemente, a sua taxa de desprendimento, de acordo com a equação 2.14.

Liss e Slater (1974), apud Hvitved-Jacobsen (2002), com base nos valores da constante da Lei de Henry, H_A , avaliaram tipos diferentes de resistência. Os autores propuseram os seguintes critérios, válidos para muitos sistemas gás-líquido: (i) o fluxo através do filme líquido

controla a transferência de massa se $H > 250$ atm.fração molar⁻¹; (ii) a resistência em ambos os filmes pode ter importância se H se situa entre 1 e 250 atm.fração molar⁻¹; e (iii) o fluxo através do filme gasoso controla a transferência de massa se $H < 1$ atm.fração molar⁻¹.

Apesar de suas limitações a teoria do filme é importante, pois pode ajudar os pesquisadores entender como ocorre de fato o processo de transferência de massa entre os filmes líquido e gasoso. A teoria apresenta, de uma forma simplificada, como a resistência à transferência de massa poderia ocorrer próximo a uma interface, portanto ela pode servir como base teórica para muitos pesquisadores aprimorarem/desenvolverem suas ideias (CUSSLER, 2009).

2.2.5 Dessorção de gases e balanço de massa

O processo de transferência de massa que envolve a remoção de compostos voláteis a partir da água para o ar é denominado de dessorção. Já a adição de gases a partir do ar para a água é um processo de transferência de massa denominado absorção (MHW, 2005). A força motriz, em processos de transferência de massa, é a diferença entre a atual concentração de um soluto em solução e a concentração em solução que poderia estar em equilíbrio com a fase de extração (fase gasosa) (MHW, 2005). A força motriz ($C_s - C$) durante as operações de transferência de massa entre fases é influenciada apenas pela concentração do gás na fase líquida. Entretanto, considerando-se, por exemplo, um determinado gás, constituinte do ar atmosférico, sua concentração no ar decai durante o processo de absorção, e o valor de saturação decai correspondentemente (equação 2.15). Então, a força motriz decai constantemente devido ao aumento da concentração do gás na fase líquida e à diminuição de sua concentração na fase gasosa, considerando a equação 2.15:

$$Fm = C_s - C \quad \text{(Equação 2-15)}$$

em que

C_s = concentração de saturação (mg/L); e

C = concentração do componente gasoso em meio líquido (mg/L).

Em operações que envolvem dessorção, a concentração de um gás dissolvido na fase líquida (C) diminui e a concentração desse mesmo gás, na fase gasosa (c_g), aumenta, o que resulta no aumento do valor absoluto da força motriz, caso o ambiente for ventilado. A magnitude de mudança da fração C_g e C_s depende da quantidade de ar suprido para a transferência de massa. Para descrever quantitativamente esses efeitos, um balanço de massa pode ser realizado. Considera-se um reator sendo alimentado com vazão de ar Q_a (m³/s), com concentração

y_0 (g/m³) do gás em questão, e a vazão de água ou esgoto Q (m³/s) com concentração C_0 (g/m³) do mesmo gás. O balanço, por meio de uma equação geral (equação 2.16), pode ser realizado utilizando as concentrações efluentes C_e e y_e , da seguinte forma (POPEL, 1979):

$$QC_0 + Q_a y_0 = QC_e + Q_a y_e \quad (\text{Equação 2-16})$$

em que

Q = fluxo de esgoto, (m³.s⁻¹);

C_0 = concentração afluyente na fase líquida, (mg.L⁻¹);

Q_a = fluxo de ar (m³.s⁻¹);

y_0 = concentração na fase gasosa afluyente à torre (mg.L⁻¹);

C_e = concentração efluyente na fase líquida (mg.L⁻¹); e

y_e = concentração efluyente na fase gasosa (mg.L⁻¹).

Já a equação 2.17 representa a equação para linha de operação em uma unidade de separação gás-líquido, de acordo com a Figura 2-5 (MWH, 2005).

$$QC_b(z) + Q_a y_0 = QC_e + Q_a y_b(z) \quad (\text{Equação 2-17})$$

em que

Q = fluxo de esgoto (m³.s⁻¹);

$C_b(z)$ = concentração na fase líquida em uma posição axial z ao longo da unidade (mg.L⁻¹);

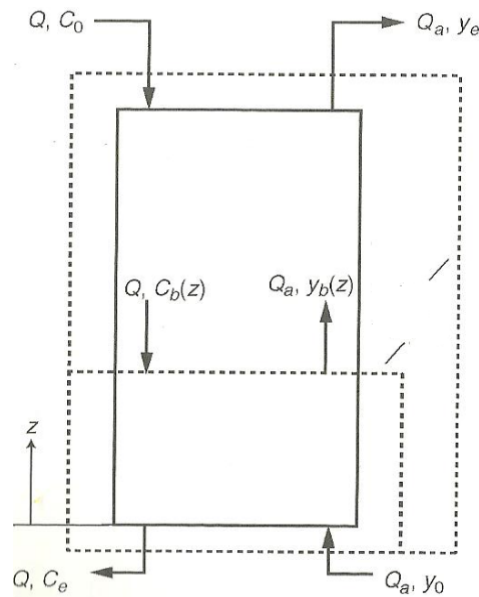
Q_a = fluxo de ar (m³.s⁻¹);

y_0 = concentração na fase gasosa afluyente à unidade (mg.L⁻¹);

C_e = concentração efluyente na fase líquida (mg.L⁻¹); e

$y_b(z)$ = concentração na fase gasosa em uma posição axial z ao longo da unidade (mg.L⁻¹).

Figura 2-5: Esquema para detalhamento de balanço de massa em unidades de separação gás - líquido.



Fonte: MWH (2005).

A partir da equação 2.17, a equação 2.18 pode ser escrita como:

$$(y_e - y_0) = \left(\frac{Q}{Q_a} \right) [C_0 - C_e] \quad \text{(Equação 2-18)}$$

Assumindo que ar limpo está alimentando a unidade ($y_0 = 0$), a equação 2.17 se torna:

$$y_b(z) = \left(\frac{Q}{Q_a} \right) (C_b(z) - C_e) \quad \text{(Equação 2-19)}$$

Assumindo a mesma condição, a equação 3.18 pode ser descrita como:

$$y_e = \left(\frac{Q}{Q_a} \right) (C_0 - C_e) \quad \text{(Equação 2-20)}$$

As equações 2.19 e 2.20 representam a equação de linha de operação para uma unidade de separação. As linhas de operação e de equilíbrio, apresentadas na Figura 2-5, são conhecidas como diagrama de McCabe-Thiele (McCABE-THIELE, 1925, apud MWH, 2005). A linha de operação é rotulada como número 1, enquanto a linha de equilíbrio é rotulada com o número 2. O equilíbrio é descrito pela linha diagonal e é demonstrado pela Lei de Henry (MWH, 2005):

$$Y = HC$$

(Equação 2.21)

em que

y = concentração do gás (mg.L^{-1});

C = concentração na fase líquida em equilíbrio com a concentração na fase gasosa (mg.L^{-1}); e

H = constante, adimensional, da Lei de Henry.

As linhas de equilíbrio e de operação são importantes conceitos em processos de separação, como também em processos de dessorção, pois elas podem ser usadas para determinar a quantidade mínima de gás utilizado (fluxo de gás) na fase de extração requerida, para remover um componente de interesse (poluente), a partir da eficiência a ser alcançada (MWH, 2005).

Desta forma, a razão mínima de ar/água (relação rQ) é obtida quando a linha de operação intercepta a linha de equilíbrio no ponto de concentração afluente, como mostrado na Figura 2-6, linha 3, que corresponde à situação em que o gás efluente está em equilíbrio com o líquido afluente ao sistema (MWH, 2005).

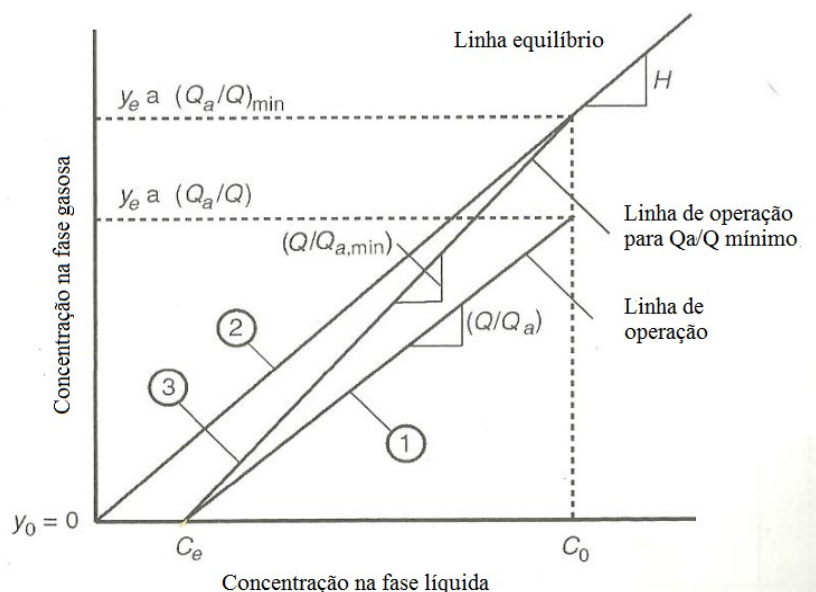
A interação da equação da Lei de Henry (2.21) em relação à equação 2.20 pode ser observada como:

$$\left(\frac{Q_a}{Q}\right)_{\min} = \frac{c_0 - c_e}{HC_0} \quad (\text{Equação 2-22})$$

em que

$(Q_a/Q)_{\min}$ = mínima razão ar/água, adimensional.

Figura 2-6: Diagrama de linha de operação para unidade de separação gás-líquido.



Fonte: McCabe-Thiele (1925), apud MWH (2005).

2.3 Técnicas para dessorção e remoção de gases da fase líquida

2.3.1 Operações físicas (dessorção)

Os conceitos de dessorção e absorção permeiam quase todos os processos descritos nos próximos itens e são bases para fundamentação teórica das operações envolvidas na remoção dos gases dissolvidos em águas de abastecimento ou em águas residuárias.

Na Tabela 2-5 estão as principais aplicações de processos de transferência de massa entre as fases líquida e gasosa em sistemas de tratamento, tanto de águas de abastecimento quanto de águas residuárias, envolvendo mecanismos de dessorção.

Tabela 2-5: Aplicações de transferência de massa ar/água no tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias

Exemplos	Objetivos do Tratamento
	Dessorção
CO ₂	Controle de corrosão
O ₂	Controle de corrosão
H ₂ S	Controle de odor, toxicidade e corrosão
NH ₃	Remoção de nutriente
Orgânicos Voláteis (ex.: CH ₄ , CHCl ₃)	Controle de odor, remoção de potencial carcinogênico e remoção de gases de efeito estufa

Fonte: adaptada de MWH (2005).

As unidades de contato gás-líquido são classificadas em quatro subgrupos, de acordo com o método que é usado para remover compostos gasosos do meio líquido ou para adicionar um composto gasoso no meio líquido. Os quatro tipos básicos de sistemas para contato ar/água discutidos na sequência são: (i) aeradores de *spray* ou por interfaces; (ii) difusão ou dispersão de bolhas; (iii) aeradores tipo aspersores; e (iv) aeradores mecânicos. As características e aplicações típicas das unidades de contato ar/água que se encaixam em um desses quatro grupos encontram-se na Tabela 2-6, e são discutidas mais detalhadamente nos itens seguintes (MWH, 2005).

Tabela 2-6: Características de sistemas de contato gás-líquido.

Tipo de Dispositivo de Contato	Descrição do Processo	Método de Introdução do Gás	Aplicações Típicas	Carga Hidráulica Requerida (m)	Referências
Aeradores de <i>Spray</i>	Efluente a ser tratado é aspergido para formar gotas dispersas: tipicamente em forma de chafariz.	Aeração natural por meio da convecção	Remoção de H ₂ S, CO ₂ e COV remanescentes; Controle de odor; oxigenação	1,5 - 7,6	
Torres de <i>Spray</i>	Efluente a ser tratado é aspergido de cima para baixo para formar gotas dispersas em uma configuração de torre; relação ar-água é controlada: tipicamente em fluxo contracorrente.	Aeração forçada	Remoção de H ₂ S, CO ₂ e COV remanescentes; Controle de odor	1,5 - 7,6	
Torres empacotadas	Efluente a ser tratado é aspergido em um meio com preenchimento com material de alta área superficial para produzir interfaces; tipicamente em fluxo contracorrente	Aeração forçada	Remoção de H ₂ S, CO ₂ e COV remanescentes; Controle de odor	3 - 12	
Cascatas	Efluente a ser tratado flui em bandejas sequenciais, de forma a ser criado efeito cascata para promover interfaces.	Aeração natural por meio de convecção	Remoção de H ₂ S, CO ₂ e COV remanescentes; Controle de odor; oxigenação	0,9 - 3	
Difusores	Bolhas finas são supridas por meio de difusores porosos submergidos no efluente a ser tratado; profundidade do tanque é geralmente restrita a 4,5 m.	Ar comprimido ou ozônio	Remoção de ferro e manganês; Remoção de H ₂ S, CO ₂ e COV remanescentes; Controle de odor; oxigenação	-	Khan et al. (2011)

Fonte: adaptada de MWH (2005).

2.3.1.1 Stripping em coluna-d'água com dispersão de bolhas

Aeração e *stripping*, apesar de serem conceitos diferentes, possuem efeitos concorrentes no contexto do saneamento. Segundo MWH (2005), *stripping* é uma unidade de processo de tratamento de águas de abastecimento ou de águas residuárias que utiliza o princípio de transferência de massa para alcançar o objetivo do tratamento almejado. A finalidade é obter um contato íntimo ar-água para promover a transferência de compostos gasosos dissolvidos em água ou efluente para a fase gasosa. A injeção de ar ocorre por meio de difusores e é realizada injetando-se ar comprimido, a partir de orifícios de pequenos tamanhos, para a fase líquida. A transferência de massa ocorre pela ação das bolhas geradas nos difusores, considerando toda sua ascensão na coluna líquida. A dessorção por *stripping* ocorre devido ao gradiente de velocidade na superfície de contato gás-líquido, induzido pela turbulência das bolhas em ascensão no líquido. Nesse processo, os principais parâmetros que afetam a taxa de transferência de massa são (i) diâmetros das bolhas e (ii) velocidade ascensional das bolhas (POPEL, 1979). No *stripping* ocorre o arraste dos gases dissolvidos, que impregnam as bolhas em ascensão, enquanto no conceito de aeração há o efeito da introdução de oxigênio na massa líquida.

Sá et al. (2005) relataram que em processos com aeração as bolhas formadas pela injeção de ar na massa líquida impregnam-se do contaminante, remetendo-o à atmosfera ao alcançarem a superfície do líquido (*stripping*). Alguns modelos matemáticos podem ser usados para prever as taxas de ocorrência do fenômeno. Determinados modelos consideram que as bolhas de ar atingem à interface ar-líquido completamente saturadas do contaminante, enquanto outros modelos admitem saturação parcial. A taxa de remoção por *stripping* é tipicamente modelada como γ , Equação 2.23.

$$R_s = -Q_G C H_c \gamma \quad (\text{Equação 2-23})$$

em que

R_s = taxa de *stripping* (g s^{-1});

Q_G = vazão volumétrica de bolhas ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$);

C = concentração (g m^{-3}) do composto no tanque; e

γ = grau de saturação (equilíbrio químico) alcançado por uma bolha no momento que ela alcança a interface ar-líquido.

Os modelos AP-42 e WATER8 consideram γ igual a 1, isto é, as bolhas alcançam equilíbrio com o líquido (saturação completa). Contrariamente, os modelos GPC e TOXCHEM+

consideram a saturação parcial das bolhas de acordo com a expressão desenvolvida por Matter- Müller et al. (1981), apud Sá et al. (2005):

H_c é a constante da Lei de Henry ($\text{m}^3_{\text{liq}} \text{m}^{-3}_{\text{gas}}$) para a espécie química de interesse, dado por:

$$H_c = \frac{H}{RT} \quad (\text{Equação 2-24})$$

em que

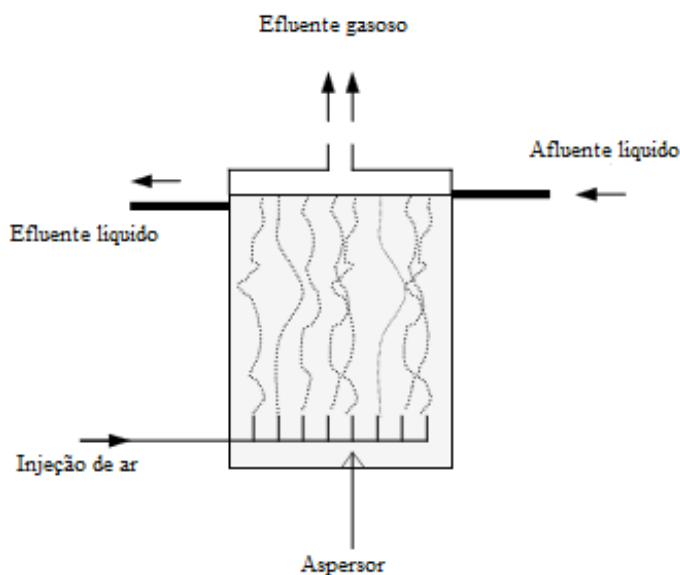
H = constante da Lei de Henry para o contaminante ($\text{Pa m}^3 \text{g}^{-1} \text{mol}^{-1}$);

R = constante universal dos gases ($8,31 \text{ Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); e

T = temperatura do esgoto (K).

A Figura 2-7 ilustra o exemplo de uma coluna de bolhas simples, que consiste de um recipiente que contém uma fase líquida contínua, em que a corrente de ar é introduzida na parte inferior por meio de um difusor. Em uma coluna de bolhas, a queda de pressão na fase gasosa ocorre devido à pressão hidrostática do líquido no recipiente acima do aspersor, cerca de 10 kPa/m de altura de água (BROWN, 2006).

Figura 2-7: Esquema ilustrativo de tanque de coluna de bolhas.



Fonte: Brown (2006).

Na literatura, é dada menor consideração às taxas de fluxo aplicadas a uma coluna de bolhas. De acordo com Trambouze (1988), apud Brown (2006), é sugerido um limite superior de 0,5 m/s para aplicação superficial (velocidade ascensional) do fluxo gasoso, uma vez que acima desse valor poderá ocorrer a formação de espuma. O autor recomenda um limite

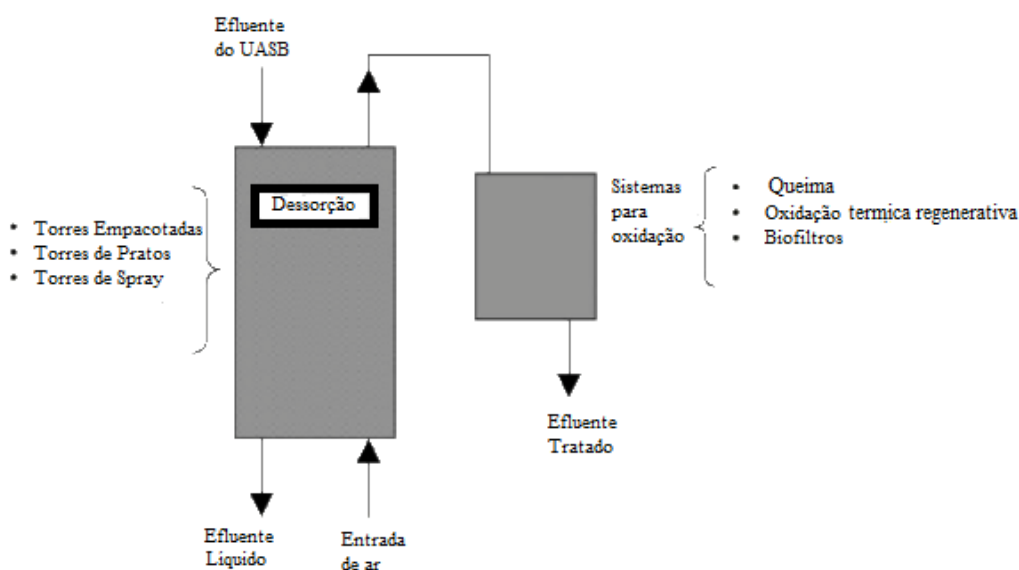
Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG 47

inferior de cerca de 0,01 m/s para a velocidade ascensional do fluxo gasoso. No entanto, uma vez que em uma coluna de bolhas a área interfacial para a transferência de massa depende do número e do tamanho de bolhas, uma alteração na taxa de aplicação do fluxo gasoso irá afetar significativamente a transferência de massa. Essa consideração pode ser limitante para a taxa de fluxo de gás no caso de projeto de uma coluna de bolhas, ou unidade de *stripping*. Nenhuma recomendação foi encontrada na literatura para a vazão de líquido, ou taxa de aplicação superficial, através de uma coluna de bolhas (BROWN, 2006).

2.3.1.2 Estruturas com queda-d'água

Basicamente, são três os principais tipos de unidades com queda-d'água utilizados para transferência de massa, na remoção de gases dissolvidos, apresentados na literatura: torres empacotadas, torres de pratos e torres de *spray*. Em sistemas mais completos, ainda há necessidade de apresentar, após a etapa de dessorção dos gases, a etapa de oxidação dos compostos-alvo, no sentido de atingir o efetivo tratamento da fase gasosa, de acordo com a Figura 2-8.

Figura 2-8: Esquema para dessorção/oxidação de compostos de interesse.



Fonte: adaptada de Brown (2006).

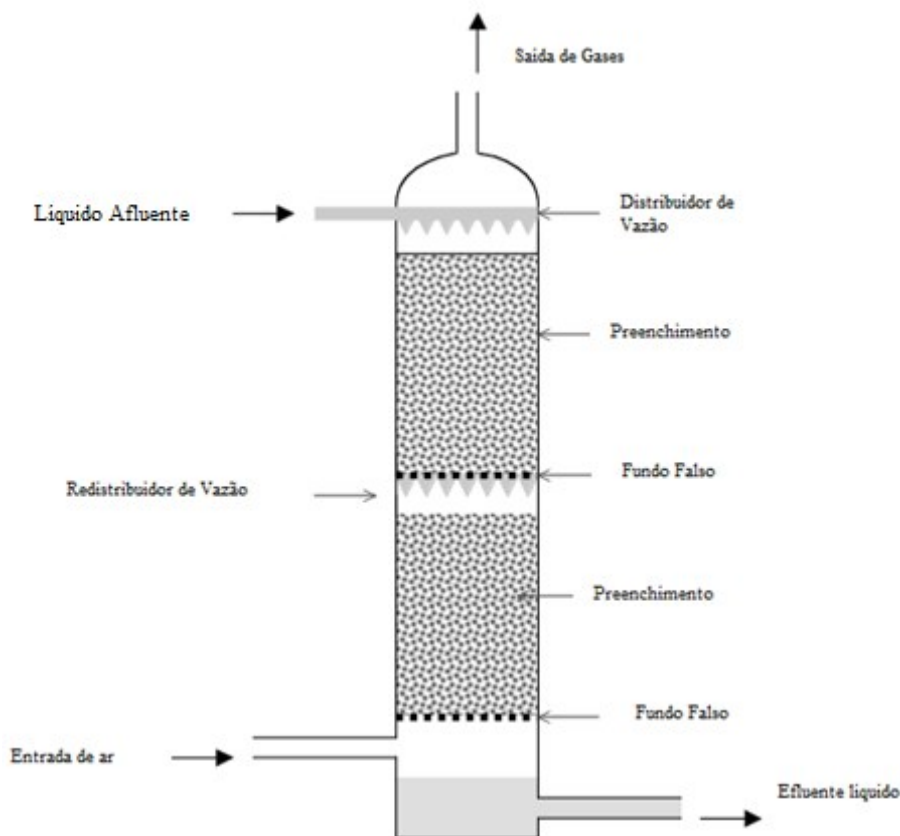
- Torres empacotadas

Em geral, quando torres empacotadas são empregadas, o princípio da aeração ou possibilidade de convecção se dá por ação da gravidade e se relaciona ao uso da energia potencial da água para criar interfaces, de modo a promover a transferência de massa entre fases, eficientemente (POPEL, 1979).

Torres empacotadas ou torres preenchidas são os dispositivos mais comumente citados na literatura para dessorção de compostos orgânicos voláteis (COV) da água, por exemplo Nelson (1997), Stallings (1985) e Okoniewski (1992), apud Brown (2006). Elas são uma opção bem estabelecida, com alta relação custo-benefício, pois geram economias consideráveis em termos energéticos, portanto podem ser uma das opções mais interessantes para o objetivo de remoção de gases dissolvidos (BROWN, 2006).

O uso de estruturas com queda-d'água (torres) tem, em princípio, dois objetivos principais: (i) produzir uma grande área superficial específica (área/volume, A/V) e sua frequente renovação; e (ii) permitir uma constante renovação na fase gasosa. As torres empacotadas são especialmente dedicadas à dessorção de gases da água ou do esgoto, de baixa à moderada solubilidade (ex.: CO_2 , NH_3 , H_2S e CH_4) (POPEL, 1979). Inevitavelmente, nesse contexto ocorrerá, simultaneamente com a dessorção, a absorção de oxigênio na fase líquida (aeração). Um esquema ilustrativo de torres empacotadas é apresentado na Figura 2-9.

Figura 2-9: Esquema ilustrativo de torres de empacotadas.



Fonte: Brown (2006).

Segundo Popel (1979), para a técnica de torres de cascatas, técnica semelhante à das torres empacotadas, há três fatores que podem influenciar a transferência de massa entre fases: (i) o

tipo, o tamanho e o espaçamento do meio suporte, que primeiramente determina a área superficial específica (A/V) e a frequência de renovação superficial; (ii) a altura da torre, que determina o tempo de contato interfacial entre a fase gasosa e a fase líquida $tc = \sqrt{2hg}$; e (iii) a taxa de aplicação superficial (TAS) hidráulica, isto é, a vazão de líquido aplicada por unidade de área transversal. Os autores sugerem que as TAS hidráulicas comumente aplicadas para dessorção de CO_2 , por meio da utilização de torres de cascatas, variam entre 0,01 e 0,07 $m.s^{-1}$. Os resultados apresentados demonstraram que o fato de diminuir a TAS de 0,05 para 0,015 $m.s^{-1}$, por meio da diminuição da vazão de água aplicada (provocando aumento da relação entre vazões (rQ) de 42 para 190), favoreceu o aumento da remoção de CO_2 de 75% para 90%.

- Torres de pratos

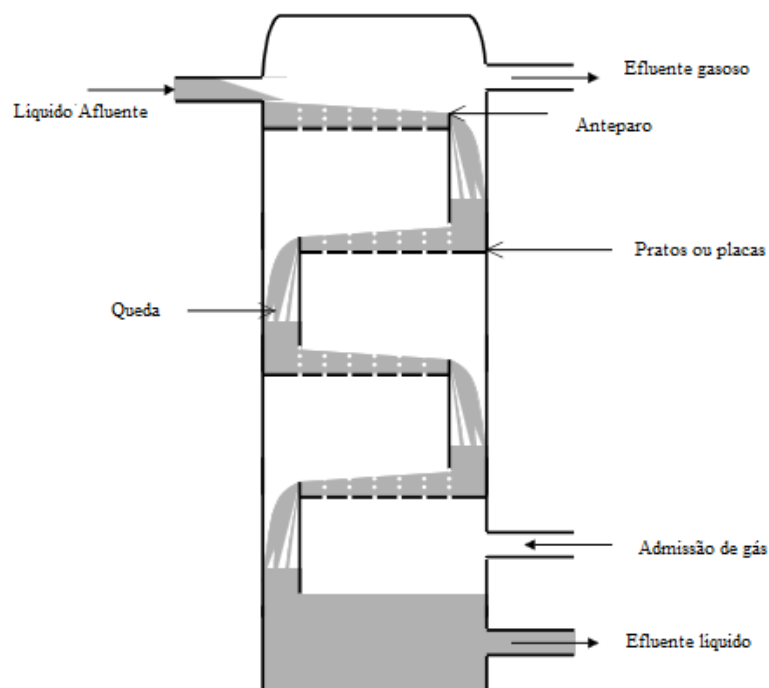
Outra variante são as torres de pratos, muitas vezes consideradas alternativas às torres empacotadas, como dispositivos de contato gás-líquido. Elas são muito utilizadas em processos petroquímicos, em particular para destilação, mas podem ser aplicadas para vários problemas relacionados à transferência de massa (BROWN, 2006).

Apesar de existir correlações para prever coeficientes de transferência de massa e outros parâmetros importantes para torres de pratos, elas não são consideradas precisas, conseqüentemente as dimensões de torres, determinadas por cálculos, só podem ser consideradas aproximações para dimensões reais (BROWN, 2006).

A Figura 2-10 mostra uma torre de pratos, típica. Ela é composta por uma torre cilíndrica, onde o gás e o líquido são postos em contato com uma série de placas, ou pratos, horizontais, em alturas iguais, subindo em relação à altura da torre. O líquido entra na torre a partir do topo e o gás, a partir do fundo. Certo nível de líquido é mantido em cada prato pelo anteparo, como mostrado na Figura 2.6. Enquanto isso, múltiplos orifícios em cada placa permitem que o gás flua para cima através do líquido, conseguindo contato entre as fases. Muitos tipos diferentes de orifícios nas placas têm sido desenvolvidos (BROWN, 2006).

As torres de pratos também são operadas em fluxo contracorrente, o que potencializa a transferência de massa entre fases. Além disso, a queda de pressão na fase gasosa ocorre devido à pressão hidrostática do líquido em cada placa e é, portanto, geralmente maior do que na tecnologia de torres empacotadas, o que resulta em maior gasto de energia (BROWN, 2006).

Figura 2-10: Esquema ilustrativo de torres de pratos.



Fonte: Brown (2006).

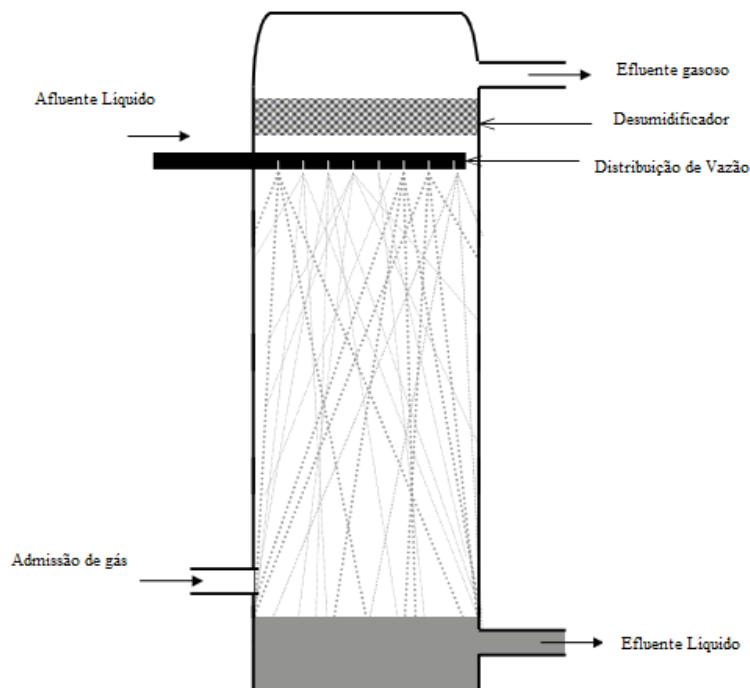
- Torres de spray

A Figura 2-11 mostra um sistema de torre de *spray* ou pulverização, que consiste de um tanque, na parte superior do qual o líquido é introduzido por meio de pulverizador com finos jatos. Enquanto isso, o gás é introduzido na parte inferior da câmara e sai na parte superior, depois de passar através de um desumidificador, para retirar o excesso do líquido arrastado pelo gás em ascensão. A área interfacial para a transferência de massa entre as fases é reduzida, por causa do baixo efeito de mistura, consequentemente o desempenho global de transferência de massa de torres de *spray* é considerado pobre (BROWN, 2006).

Em geral, o sistema não é adequado para elevados fluxos de líquidos, por necessitar de muita energia para pulverizar o líquido a partir do distribuidor e de um diâmetro grande da torre para controlar o *spray* de líquido (BROWN, 2006).

Portanto, na aplicação de torres para remoção de compostos oxidáveis quimicamente, essa aeração se torna positiva no sentido de permitir também a oxidação de compostos como sulfetos dissolvidos, além de outros compostos orgânicos voláteis (COVs).

Figura 2-11: Esquema ilustrativo de torres *spray*.



Fonte: Brown (2006).

2.3.1.3 Recirculação de biogás como mecanismo de dessorção

Não foi encontrado nenhum estudo na literatura que tivesse como foco principal o emprego de recirculação de biogás exclusivamente para remoção de gases dissolvidos de efluentes anaeróbios. Entretanto, Buisman et al. (1990) estudaram reatores anaeróbios com recirculação de biogás como meio de aplicação de microdosagens de oxigênio (microaeração), com foco na reação química/bioquímica do oxigênio com os sulfetos. O artigo não apresenta discussão a respeito de um possível efeito positivo na recirculação de biogás como mecanismo físico para remoção de gases dissolvidos. Porém, os resultados apontam altas remoções de sulfeto do meio líquido, acima de 90%, para condição de taxa de aplicação de sulfetos de $250 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, com formação sulfato e enxofre elementar, sem mencionar, entretanto, dados relativos ao metano dissolvido. Hartley e Lant (2006) também empregaram um reator anaeróbio com recirculação de biogás conectado a um dosador de ar em condição de microaeração. Os autores constataram que a microaeração aplicada conjunta e em condições de agitação por meio da recirculação de biogás favoreceu a redução da pressão parcial do metano, o que reduziu a concentração de metano dissolvido e, portanto, promoveu também a redução das perdas de metano para o efluente. Os autores concluíram, ainda, que houve redução da concentração de sulfetos, e que para as condições de microaeração, apesar de a redução do sulfato não ter sido suprimida, houve a subsequente oxidação dos sulfetos.

2.3.2 Remoção de sulfeto por processos químicos e biológicos

2.3.2.1 Remoção química de sulfetos

Ao considerar as diversas formas de remoção de gases, além das operações de dessorção de gases dissolvidos, outro processo importante no contexto de sistemas de esgotamento sanitário também está relacionado com a introdução de ar/oxigênio no meio líquido, o que pode promover remoção de sulfetos por meio da oxidação química e/ou bioquímica.

De acordo com Plas et al. (1992), um importante aspecto que influencia a oxidação química de sulfetos pode ser a relação entre as concentrações dos reagentes (sulfeto/oxigênio). No que diz respeito a essa relação, os diferentes produtos da oxidação de sulfeto podem ser formados, de acordo com as seguintes equações (equações 2.25 a 2.27) (CHEN; MORRIS 1972):



Plas et al. (1992) testaram um reator em batelada em escala de laboratório ($V = 400 \text{ mL}$), para determinar a relação entre as oxidações química e biológica de sulfetos, em um meio de cultura de *Thiobacillus* sp., e concluíram que com a utilização de uma razão enxofre/oxigênio abaixo de $0,3 \text{ mol.mol}^{-1}([\text{S}]/[\text{O}])$ o pH diminuiu dentro de algumas horas, o que indica a formação de sulfato como consequência da oxidação completa de sulfetos. Em uma razão enxofre/oxigênio elevada, o aumento no pH indica limitação em relação ao oxigênio e produção de enxofre elementar como produto da oxidação. Já em uma relação enxofre/oxigênio bem mais elevada, na faixa de 6 a 7 mol.mol^{-1} , o produto da formação durante a reação pode ser adicionalmente observado, uma vez que a suspensão se tornou turva e amarelada, indicando aumento na formação de enxofre.

As equações 2.25, 2.26 e 2.27 esclarecem que, quando há limitação de oxigênio e excesso de sulfetos, há a formação do enxofre elementar e hidroxila, o que resulta em aumento do pH. Quando há limitação de sulfetos e excesso de oxigênio, ocorre oxidação total do átomo do enxofre, formando o íon sulfato e um próton de hidrogênio, o que resulta na diminuição do pH na solução. Em condição intermediária, há possibilidade de formação do íon tiosulfato e H_2O , mantendo-se a neutralidade em relação ao pH.

Como discutido, sob condições limitadas de oxigênio o enxofre elementar é o maior produto final, enquanto o sulfato é formado quando o sulfeto é limitado. Annachhatre e Suktrakoolvait (2001) constataram que em concentrações de oxigênio dissolvido maiores que 0,1 mg/L o sulfato foi o principal produto final da oxidação dos sulfetos, enquanto em concentrações menores que 0,1 mg/L o enxofre elementar foi o principal. Segundo Janssen et al. (1995), apud Krayzelova et al. (2015), a oxidação química de sulfetos resulta na formação, principalmente, de tiosulfato. Esse é o caso específico em biorreatores com altas cargas de sulfetos. Nesses casos, quando os sulfetos não são consumidos de forma rápida o suficiente pelas bactérias oxidadoras de sulfetos, a oxidação química do sulfeto a tiosulfato se torna importante. Ressalta-se que em concentrações de sulfetos muito elevadas pode haver inibição da oxidação biológica. Como exemplo tem-se Plas et al. (1992), que constataram que em reatores biológicos com concentrações maiores que 96 mg.L⁻¹ (3 mM) a taxa de oxidação biológica caiu bruscamente.

No entanto, Khan (2011) conclui que efluentes de UASB são, em sua maioria, compostos por materiais que podem ser removidos por processos físicos simples e de baixo custo, como aeração e sedimentação. O autor constatou que a partir da aeração (com faixas de OD de 1 a 2 mg/L e de 5 a 6 mg/L e TDH variado: 15, 30 e 60 min de aeração) do efluente de reator UASB, a DBO e DQO foram reduzidas por meio do *stripping* de H₂S e de compostos orgânicos voláteis (COV), e ainda da oxidação de sulfetos e carbono orgânico. O balanço de massa em termos de DQO, no sistema de aeração, revelou que a maior quantidade de DQO foi removida por meio da oxidação, e em termos de H₂S e de COV o *stripping* foi o principal mecanismo. Já a oxidação bioquímica de H₂S não foi relevante.

Em contraposição, em estudos realizados em reatores de bancada, por meio de respirômetro, com teste abiótico, e a partir de valores cinéticos calculados, constatou-se que de acordo com as taxas de oxidação biológicas de sulfetos tipicamente encontradas a oxidação química de sulfetos pode ser desconsiderada, em teste realizado com concentração inicial de sulfetos de 1 mM e fluxo de ar de 50 mL.min⁻¹, pois houve depleção de sulfetos dissolvidos (*stripping*) no meio líquido e manutenção das concentrações constantes de sulfato e tiosulfato (MORA et al., 2016).

Porém, retornando ao estudo de Plas et al. (1992), os experimentos demonstraram que o aumento da concentração de substrato resultou em crescimento desproporcional da oxidação química em relação à oxidação biológica. Em baixas concentrações de sulfetos, a oxidação

química foi praticamente nula, enquanto a oxidação biológica esteve presente mesmo em baixas concentrações de sulfetos. Ressalta-se que o valor inicial de sulfetos, utilizado no teste de oxidação química supracitado (MORA et al., 2016), foi de aproximadamente 1mM. Utilizando essa concentração, Plass et al. (1992) verificaram que a taxa de oxidação química foi mínima, aproximadamente $50 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Na faixa de concentração de 0,005 a 3,0 mM S^2 , a oxidação química aumentou, proporcionalmente, de 0 a 18% da conversão total. Por sua vez, a taxa de oxidação biológica, em seu ponto máximo, apresentou, à concentração inicial de 96 mg S.L^{-1} ou 3 mM, uma taxa de oxidação de $1,7 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Nesse ponto, a taxa de oxidação química foi de $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Conclui-se, assim, que em baixas concentrações de sulfetos (abaixo de 30 mg.L^{-1}) há maior possibilidade de oxidação biológica em detrimento à oxidação química. Conclui-se também que o estudo de oxidação realizado por Mora et al. (2016) deixa uma lacuna para investigação da possibilidade de oxidação química em concentrações mais altas, acima de 30 mg.L^{-1} .

2.3.2.2 Oxidação bioquímica de sulfetos - estudos experimentais

Em estudos realizados em sistema combinado de tratamento de esgoto (reator UASB com pós-tratamento de lodos ativados), na cidade turística mineira de Catas Altas, foram detectados problemas de maus odores (MACHADO et al., 2016), como citado no item 2.1.3. Em virtude da grande diferença entre a biomassa no sistema de lodos ativados antes e após as modificações na operação proposta no estudo (melhoria na recirculação do lodo), conclui-se que o aumento da biomassa foi a principal mudança no sistema para que ocorresse a redução, tanto de sulfeto de hidrogênio (de 4 ppm para não detectado), na superfície imediata dos tanques de aeração, quanto de sulfetos dissolvidos no efluente ($1,6 \text{ mg.L}^{-1}$ para $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$). Desta forma, conclui-se inicialmente que a conversão bioquímica de sulfetos tenha sido o principal mecanismo de remoção, em detrimento do *stripping* ou da oxidação química.

Garcia (2014) avaliou dois biorreatores (com volume $V = 25 \text{ L}$ e altura $h = 30 \text{ cm}$) como unidades de pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Os reatores foram monitorados durante 500 dias e em três diferentes tempos de detenção hidráulica (fase 1: TDH = 24 horas; fase 2: TDH = 12 horas; e fase 3: TDH = 6 horas). As concentrações de sulfeto dissolvido no afluente dos reatores foram baixas, com valores medianos em torno de 2 mg/L nos TDH de 24 e 12 horas e de 3 mg/L no TDH de 6 horas. Na fase 1, os reatores foram operados na presença (R1) e na ausência (R2) de material suporte, enquanto nas fases 2 e 3 os reatores foram operados com meios suportes diferentes. A proposta de configuração dos dois reatores utilizados na pesquisa foi similar à de um decantador de reator UASB, nas seguintes

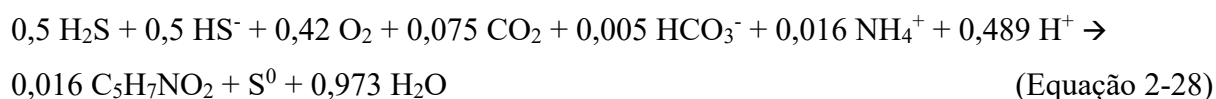
características: formato do reator com fundo em forma de cone e o modo de operação com fluxo ascendente do efluente anaeróbio.

Com relação à eficiência de remoção de sulfeto, pôde-se verificar que (considerando os valores medianos) no TDH de 24 horas a eficiência foi maior no reator controle (65%) do que no reator sem meio suporte (30%). Apesar do reator controle não apresentar meio suporte, foi possível verificar a formação de espuma na superfície do reator, que era uma camada estratificada na qual a parte superior apresentava coloração verde e a parte inferior coloração púrpura. As análises microscópicas revelaram a presença de bactérias com morfologia semelhante à da sulfobactéria púrpura *Chromatium* sp., que possivelmente poderia estar envolvida na remoção de sulfeto nesse reator. Portanto, analisando o consumo de sulfeto nos reatores, constatou-se que as mudanças de TDH tiveram maior influência na remoção de sulfeto do que a presença ou ausência de meio suporte (TDH de 24 horas) ou o uso de diferentes meios suportes, como o anel plástico ou o biobob (TDH de 12 e 6 horas), cuja eficiência de remoção ficou em torno de 90% para o TDH de 12 h e em torno de 70% para o TDH de 6 h.

Portanto, o autor reforça que a configuração dos reatores similar à do decantador de reator UASB favoreceu o desenvolvimento de uma comunidade microbiana extremamente diversificada em ambos os reatores, que foi capaz de promover a oxidação biológica de sulfeto. Sulfobactérias púrpuras e verdes foram detectadas tanto pelo DGGE quanto pela técnica de pirosequenciamento-454, apresentando abundância relativa de 1,0 a 2,0%. Bactérias com morfologias semelhantes a *Chromatium* sp. foram predominantes nas observações microscópicas.

No estudo realizado por Mora et al. (2016), o teste de *stripping* para remoção de sulfetos foi conduzido por meio de respirômetro. O reator foi inoculado com biomassa coletada em um biorreator tratando gás contendo H₂S, com concentração de 2.000 ppm. A biomassa foi então encaminhada a um reator de mistura contínua sem retenção de biomassa, onde foi cultivada durante quatro semanas. A diversidade do inóculo foi muito pequena e as principais espécies encontradas foram do gênero *Thiothrix* (95%), com manutenção do gênero até o estado estacionário do experimento, quando atingiu uma predominância de 99%. *Thiothrix* sp. é uma γ -proteobactéria filamentosa que cresce bem sobre condições heterotróficas, mixotróficas ou autotróficas e forma depósitos intracelulares de enxofre elementar como produto intermediário da oxidação de sulfetos. *Thiothrix* sp. ainda é capaz de oxidar tiosulfato e outros com-

postos reduzidos de enxofre (Nielsen et al., 2000). Os resultados demonstraram que em condição de teste de *stripping* no respirômetro com 30 mg S.L⁻¹ e fluxo de ar de 50 mL.min⁻¹ (com presença de biomassa) ocorre depleção total de sulfetos em 120 minutos. Em outro teste realizado pelos mesmos autores, foi utilizado um respirômetro inoculado (biomassa), com concentração inicial de sulfetos de 36 mg S.L⁻¹ e um fluxo de ar de 50 mL.min⁻¹. O sulfeto dissolvido foi consumido em aproximadamente 12 minutos. As concentrações de sulfato foram relativamente constantes ao longo do experimento, o que indica que inicialmente poderia predominar a oxidação bioquímica intermediária a enxofre elementar. A relação enxofre/oxigênio encontrada foi de 2,4 mol S⁻².mol⁻¹ O₂, o que está de acordo com as relações estequiométricas descritas em Plas et al. (1992) e discutidas no item 2.3.2.1. A equação encontrada, incluindo o crescimento da biomassa, foi descrita com base na equação 2.28:



Resultados semelhantes foram encontrados por van den Ende et al. (1996), ao estudarem culturas mistas de *Thiobacillus* e *Thiocapsa* submetidas a diferentes taxas de oxigênio/sulfeto. Em relações de sulfeto/oxigênio de 0,75 ou mais, para promover limitação de oxigênio mais intensa do que a de sulfetos, foi observada estabilidade de coexistência das duas culturas. Com a diminuição da disponibilidade de oxigênio, a densidade de *Thiobacillus* diminuiu simultaneamente com o aumento da densidade de *Thiocapsa*. Sobre essas condições, a distribuição de espécies de enxofre mudou da completa oxidação a sulfato para aumento da produção de enxofre elementar, atingindo a máxima produção de 1,9 mmol S⁰l⁻¹ em uma relação H₂S/O₂ de 1,5 mmol.mmol⁻¹, porém o sulfato continuou sendo o produto principal da oxidação. Pelos dados obtidos, nenhuma outra espécie de enxofre foi detectada.

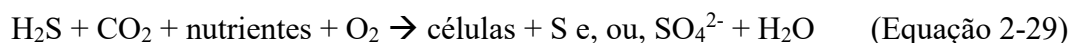
2.3.2.3 Tratamento da fase gasosa gerada - biorreatores

A partir da dessorção de compostos gasosos da fase líquida de efluentes anaeróbio, são formados os denominados gases residuais. Dentre as principais tecnologias para controle de gases odorantes, como os gases residuais, e de acordo com van Groenestijn e Hesselink (1993) e Kennes e Thalasso (1998), os biofiltros são os mais indicados, com concentrações de H₂S abaixo de 1,0 g.m⁻³ (aproximadamente 687 ppm). Além disso, eles são sistemas que agregam as maiores vantagens em termos de simplicidade, sustentabilidade e baixos custos de construção e de operação. Os biofiltros são operados por fluxo de ar ascendente, onde o oxigênio, como aceptor final de elétrons, é fornecido pelo próprio gás

residual. Eles são preenchidos com meio suporte e os microrganismos se aderem, formando o biofilme, oxidando biologicamente os compostos voláteis de interesse a compostos mais simples como CO₂, H₂O, NO³⁻ e SO₄²⁻ (CHERNICHARO, 2010).

As bactérias usadas em bioprocessos para converter H₂S para S⁰ devem possuir as seguintes características básicas (SYED et al., 2006): destacada capacidade de converter H₂S em S⁰, mínima utilização de nutrientes e fácil separação do S⁰ da biomassa. Podem ser destacadas as bactérias fotoautotróficas e quimiotróficas.

Nos processos bioquímicos que utilizam oxigênio, destacam-se as bactérias quimiotróficas, que são passíveis de biodegradação de H₂S. Essas bactérias crescem e produzem novas células, usando carbono inorgânico (CO₂) como fonte de carbono e energia química a partir da oxidação de compostos inorgânicos reduzidos como H₂S. Na presença de fontes de carbono orgânico reduzido (glicose, aminoácidos, etc.), algumas dessas bactérias podem crescer heterotroficamente, usando o carbono orgânico como fonte de carbono e um composto inorgânico como fonte de energia (PRESCOTT et al., 2003, apud SYED et al., 2006). A reação apresentada na equação 2.29 acontece em um sistema aeróbio de remoção de sulfeto (KUENEN, 1975, apud SYED et al., 2006).



Outro aspecto a ser considerado está relacionado ao metano. Como a supersaturação de metano no efluente de reatores anaeróbios é uma questão emergente, técnicas adequadas para a gestão e o controle dos gases residuais que contêm metano ainda estão em desenvolvimento. Os estudos conduzidos até o momento têm, basicamente, o objetivo de melhorar o pós-tratamento dos efluentes anaeróbios, para promover a oxidação biológica do metano dissolvido (HATAMOTO et al., 2010; MATSUURA et al., 2010, 2011). A queima, a incineração e a valorização energética poderiam ser consideradas, mas apenas se os gases residuais estiverem concentrados, por exemplo, por processos de separação de membrana (BANDARA et al., 2011), ou através da mistura de gases ricos em CH₄ (por exemplo: biogás). No entanto, essas técnicas de tratamento só se tornam economicamente viáveis quando a quantidade de fluxo de gás a ser tratado for superior a 10-15 m³.h⁻¹ e se a concentração de CH₄ for superior a 20%_{v/v} (NIKIEMA et al., 2007). Se a mistura do biogás com o fluxo de gás residual obtido com a técnica de dessorção fosse feita com base nos dados deste estudo (incluindo a produção de biogás), a diluição seria cerca de dez a 20 vezes. Assim, enquanto o conteúdo de sulfeto de hidrogênio teria uma redução importante, para cerca de

Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG 58

500 ppm, o teor de metano cairia para valores tão baixos quanto 6% no biogás na mistura e gás residual + biogás, o que poderia resultar em sérias dificuldades e problemas técnicos, incluindo riscos da criação de uma atmosfera explosiva dentro da faixa de 5 a 15% de CH₄ (NOYOLA et al., 2006). No entanto, não foi encontrado qualquer estudo sobre a remoção de gases residuais, CH₄, a partir de efluentes de reatores anaeróbios utilizados para o tratamento das águas residuais domésticas, possivelmente devido aos diferentes requisitos para a biofiltração de CH₄ em relação à biofiltração de compostos odorantes, e por causa das limitações de transferência de massa no biofilme (GLÓRIA et al., 2016). Brandt (2016) conduziu uma pesquisa para remoção de metano, sanando parcialmente essa lacuna, a partir de efluente gasoso com concentração (0,3 a 3,3% v/v) tipicamente encontrada em efluentes gerados (gás residual) em processos de dessorção de gases dissolvidos de efluentes anaeróbios. No estudo foram utilizados biofiltros em escala de bancada com volume aproximado de 8 litros, com diferentes meios de preenchimento do leito filtrante do biorreator. Os resultados revelaram a possibilidade de a remoção de metano na fase gasosa ser maior que 90%, dependendo da fase testada. O estudo revelou a possibilidade de tratamento simplificado para efluentes gasosos gerados a partir da remoção dos gases dissolvidos em efluentes anaeróbios, podendo minimizar os impactos ambientais negativos da tecnologia anaeróbia e facilitar o uso de unidades também simplificadas para remoção de gases dissolvidos.

2.3.2.4 Microaeração

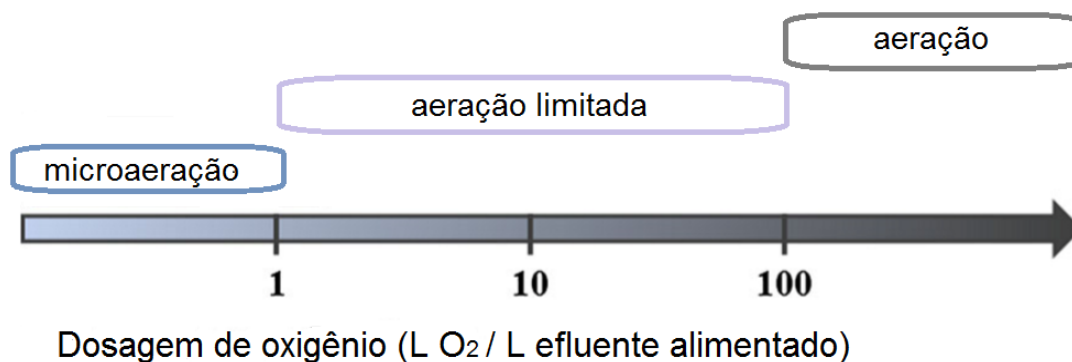
Em se tratando do reuso do biogás, uma série de técnicas pode ser empregada para minimização dos efeitos causados pela presença do sulfeto em biogás, como: precipitação, lavagem cáustica e adsorção por carvão ativado. Porém, elas são de custo elevado, pois necessitam da adição de produtos químicos em grandes quantidades, além de poder produzir resíduos secundários. Por outro lado, nos últimos anos tem crescido o uso de técnicas de tratamento biológico devido às altas taxas de remoção, ao baixo custo operacional e à ausência de subprodutos tóxicos (DÍAZ; FDZ-POLANCO, 2012). Syed et al. (2006) reforçam que por causa das características corrosivas em máquinas de combustão interna, os processos de remoção biológica de sulfetos estão sendo investigados na tentativa de superar os altos custos associados aos processos químicos de remoção e disposição. Os processos de remoção biológica de sulfetos têm o potencial de superar algumas ou todas as desvantagens dos processos químicos (ELIAS et al., 2002). Neste contexto, destaca-se o processo de microaeração. O processo microaeróbio caracteriza-se pela injeção de pequenas quantidades de ar (Figura 2-12) ou oxigênio no interior de reatores anaeróbios, para o fornecimento de

oxigênio em concentrações que favorecem a oxidação parcial do sulfeto presente no reator (DÍAZ; FDZ-POLANCO, 2012).

De modo geral, a microaeração pode ser considerada como sendo a dosagem de pequenas quantidades de ar ou oxigênio dentro de um reator anaeróbio (KRAYZELOVA, 2015). Alguns autores usam o termo aeração/oxigenação se a dose de oxigênio introduzido for da ordem de 102 a 218 $L_{O_2} L^{-1}_{\text{afluente}}$ (BEKMEZCI et al., 2011). Para a quantidade de oxigênio entre 2,6 e 6,4 $L_{O_2} L^{-1}_{\text{afluente}}$ (LOHWACHARIN; ANNACHHATRE, 2010), os autores utilizaram aeração limitada. O prefixo *micro* foi usado quando a quantidade de oxigênio foi de 0,03 a 1,27 $L_{O_2} L^{-1}_{\text{afluente}}$ (FDZ-POLANCO et al., 2009; DIAZ et al., 2010, 2011a,b; DIAZ; FDZ-POLANCO, 2012; RODRIGUEZ et al., 2012; JENICEK et al., 2014; KREZLOVA et al., 2014a). Portanto, a introdução de oxigênio em um reator anaeróbio, com o propósito de remoção de sulfeto de hidrogênio, tem de ser estritamente controlada.

Essa técnica vem se apresentando de forma efetiva para remoção do sulfeto de hidrogênio no biogás. No entanto, a microaeração pode também ser importante na resolução de problemas de controle de odores e no controle da emissão de metano na atmosfera, uma vez que ela tem sido empregada para remoção de gases dissolvidos no efluente de reatores anaeróbios.

Figura 2-12: Terminologia para a dosagem de ar/oxigênio em relação à quantidade de oxigênio dosado.



Fonte: Krayzelova et al. (2015).

Krayzelova et al. (2015) ressaltaram que o processo de microaeração em digestores anaeróbios é uma técnica altamente eficiente, simples e tecnicamente factível para remoção de sulfeto de hidrogênio no biogás. Os métodos biológicos são baseados na oxidação bioquímica do sulfeto para sulfato, tiosulfato ou enxofre elementar (DIAZ et al., 2011). Além da remoção de sulfeto de hidrogênio no biogás, a microaeração também pode ter importante papel na remoção de gases e sulfetos dissolvidos em efluentes de reatores anaeróbios. Essa

afirmativa pode ser verificada em trabalhos recentes, nos quais a remoção de sulfetos dissolvidos foi constatada como efeito da aplicação da microaeração (DIAZ et al., 2011; KRAYZELOVA et al., 2014). Esse fato pode ser verificado, na medida em que a técnica de microaeração tem também como objetivo paralelo a remoção dos gases dissolvidos, pois a partir do princípio de mistura/agitação no meio líquido do corpo dos reatores anaeróbios pode ocorrer um efeito de arraste das moléculas de gases, como sulfeto de hidrogênio e metano, possivelmente a ponto de ocasionar um efeito positivo de maior recuperação de metano no biogás e maior oxidação de sulfetos dissolvidos na fase líquida.

As bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS) são o principal grupo envolvido na oxidação de sulfetos sob condições de microaeração. Em geral, BOS são fotoautotróficas ou quimiolitotróficas. As fotoautotróficas usam CO₂ como acceptor final de elétrons, enquanto as quimiolitotróficas usam o oxigênio (espécie aeróbias) ou nitrito e nitrato (espécies anaeróbias). As espécies de BOS mais citadas na oxidação do sulfeto foram *Thiobacillus* sp. (ANNACHHATRE; SUKTRAKOOLVAIT, 2001; ALCANTARA et al., 2004; MAESTRE et al., 2010; RAVICHANDRA et al., 2006, apud KRAYZELOVA et al., 2015).

A maioria das BOS encontradas em reatores microaeróbios pertence ao filo *Proteobacteria* ou, excepcionalmente, ao filo *Actinobacteria*. BOS foram encontradas quase exclusivamente no *headspace* dos reatores ou na interface gás-líquido, o que indica que a oxidação de sulfeto ocorreria ali (KRAYZELOVA et al., 2015). Tang et al. (2004), apud Krayzelova et al. (2015), observaram mudança na população de *Archaea* como consequência da introdução de microaeração. O tamanho da população de *Methanosarcina* sp. foi reduzido, enquanto o tamanho da população de *Methanoculleus* sp. aumentou. Em contraste, Ramos et al. (2014) não observaram nenhum impacto especial em qualquer das populações de *Archaea* ao passar do ambiente anaeróbio ao ambiente microaeróbio.

Vários trabalhos apontam o potencial do uso da microaeração para o controle de H₂S em sistemas anaeróbios. Eficiências de remoção da ordem de 99% de H₂S em biogás de digestores anaeróbios foram recentemente reportadas (JENICEK et al., 2007; DIAZ et al., 2010, 2011; RAMOS; FDZ-POLANCO, 2014; RAMOS et al., 2014). Ainda, Krayzelova et al. (2014), ao estudarem os efeitos da microaeração sobre a remoção de H₂S em biogás de reatores anaeróbio tipo UASB, operados em escala de laboratório, constataram eficiência de remoção da ordem de 73%.

De acordo com Krayzelova et al. (2015), os principais fatores tecnológicos e físicos que influenciam a microaeração são: (i) o ponto de dosagem e os métodos de mistura; (ii) o local onde ocorre a oxidação de sulfetos e o acúmulo de enxofre; (iii) a taxa de alimentação de oxigênio e o tempo de detenção do biogás no *headspace*; (iv) a remoção de sulfetos dissolvidos; (v) a configuração do reator, se a microaeração é diretamente dentro do digestor anaeróbio ou em um compartimento separado; e (vi) o controle do processo microaeróbico, por exemplo, controle da taxa de variação de oxigênio.

Cabe ressaltar ainda que a utilização da técnica de microaeração possui vantagens e desvantagem. Em relação às características que conferem desvantagens são citadas:

- toxicidade do oxigênio às metanogênicas;
- risco de explosão do metano devido à mistura com oxigênio;
- oxidação parcial de substratos orgânicos;
- impregnação das paredes e das tubulações de reatores microaeróbios com enxofre elementar; e
- diluição do biogás devido ao nitrogênio contido no ar.

Já em relação as características que conferem vantagem à técnica ressaltam-se:

- melhoria da hidrólise;
- melhor resistência a choques de cargas ou decaimento do pH;
- melhor qualidade do lodo; e
- produção de enxofre elementar.

Krayzelova et al. (2015) enfatizam que apesar do crescimento de estudos nos últimos anos, alguns aspectos teóricos e práticos a respeito da microaeração ainda continuam obtusos, e necessitam de estudos adicionais. Enquanto a microaeração vem sendo aplicada e estudada amplamente em digestores anaeróbios em escala plena para substratos sólidos, a técnica de microaeração em reatores anaeróbios para tratar esgotos domésticos, como reatores UASB, é raramente estudada ou aplicada.

2.4 A câmara de dessorção (CD) – conceito e pesquisas antecedentes

Inicialmente, a operação de uma caixa de dissipação foi realizada de forma preliminar por Souza (2010). Segundo o autor, a caixa de dissipação era uma simples unidade que promovia a queda de cerca de 45 cm do efluente do reator, em seu interior. Possuía, além do orifício de entrada do efluente anaeróbio, outros dois orifícios, que permitiam a entrada de ar atmosférico

e a saída do gás contaminado pelo desprendimento dos gases liberados do efluente. Desta forma, era possível a renovação da atmosfera interna da unidade CD. Nessa pesquisa foram utilizadas duas condições operacionais. Na primeira fase, a CD foi operada cerca de 3,0 m abaixo no nível de saída do efluente do reator, com taxa de aplicação superficial (TAS) igual a $0,06 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ e número de renovações igual a 11 h^{-1} . Na segunda fase, a CD foi posicionada próximo ao nível de saída do efluente, com TAS igual a $0,048 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, mantendo-se o número de renovações igual 11 h^{-1} .

Em relação aos resultados dos estudos supracitados, foram obtidas eficiências de remoção de sulfeto de 43% com a CD posicionada a 3 m abaixo da saída do efluente (fase 1) e de 34% com a CD posicionada junto a saída do efluente (fase 2). Portanto, a posição da CD em relação ao desnível no reator influenciou no sentido de diminuir a eficiência de remoção dos constituintes gasosos da fase líquida, quando da posição imediatamente na saída do efluente. Para o metano, as eficiências de remoção foram da ordem de 39% (a 3m da saída do efluente) e de 29% quando a CD foi transferida para o nível da saída do efluente, isto é, devido à perda a energia de cerca de 3 m de altura.

Segundo o autor, é interessante notar que apesar do sulfeto ser menos rapidamente transferido para a fase gasosa, por ter constante de Henry menor que a do metano (0,40 contra 30,38 adimensional), sua eficiência de remoção foi, até mesmo, um pouco maior do que a do metano. Uma possível explicação para esse fato pode estar associada aos balanços do metano. Percebe-se que grandes parcelas, de 63 a 78%, do metano removido da fase líquida são mensuradas como tendo sido transportadas (dessorção) para a fase gasosa, ao passo que apenas pequenas parcelas do sulfeto removido da fase líquida, de 15 a 30%, foram removidas (dessorvidas) para a fase gasosa. Portanto, conclui-se que a remoção de sulfeto em maior quantidade não foi devido especialmente à transferência de massa entre fases, mas provavelmente devido à oxidação química com oxigênio, à medida que o ar externo adentrava à CD e naturalmente tinha um contato razoável com o efluente.

Souza (2010) destaca que a unidade externa ao reator UASB para remoção de gases dissolvidos, então denominada caixa de dissipação, necessita de otimização para obtenção de eficiências mais pronunciadas para minimizar de fato o problema de odores e emissão de metano em efluentes anaeróbios.

Após a realização do estudo supracitado, mudanças na unidade de dissipação foram realizadas, como aumento da altura do desnível da queda-d'água, aumento do número de renovações

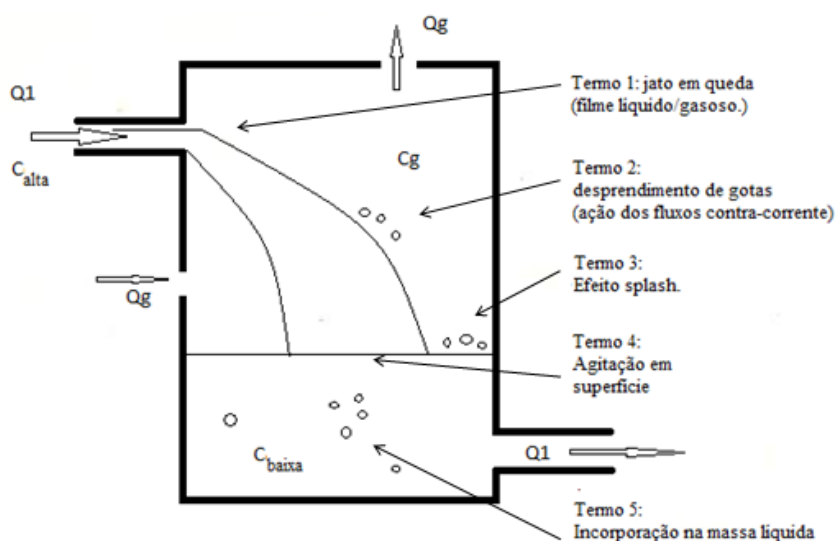
de gás internas à unidade, variação da taxa de aplicação superficial (TAS) e variação da relação entre vazões (rQ).

Depois da realização do experimento preliminar e do aprimoramento dos mecanismos de funcionamento da então denominada caixa de dissipação, essa unidade passou a ser preferencialmente chamada de câmara de dessorção (CD), e é alvo de estudos na presente pesquisa.

A CD é baseada no conceito de agitação devido ao desnível produzido por meio de um vertedor ou queda-d'água. A queda-d'água, ou neste caso o efluente dos reatores UASB, está contida em uma estrutura confinada, com volume e altura fixos. Ainda, um fluxo de ar atmosférico contracorrente é aplicado no sentido oposto ao fluxo de esgoto, de modo a provocar aumento da taxa de transferência de massa entre as fases líquida e gasosa.

A Figura 2-13 pode ser utilizada como referência a uma CD. A partir dessa figura, pode-se depreender que há um número elevado de mecanismos de transferência de massa que são responsáveis pela volatilização de compostos orgânicos VOCs em estruturas de quedas (CORSI et al., 1992), e que também podem ser extrapolados para demais compostos, como sulfetos. Esses mecanismos incluem: (i) jato em queda livre; (ii) gotas se desprendendo da massa líquida durante a queda (efeito da ação de fluxo contracorrente); (iii) efeito *splash* gerado a partir do encontro do jato com o bolsão de efluente criado no fundo da CD; (iv) agitação superficial; e (v) bolhas de ar sendo incorporadas ao bolsão de massa líquida.

Figura 2-13: Mecanismos de transferências de massa em estruturas de queda, como em CD.



Fonte: Corsi et al. (1992).

Segundo Corsi et al. (1996), a significância relativa de vários mecanismos de transferência de massa, para magnitude do coeficiente global de transferência de massa e da área de contato interfacial entre o ar e a água para cada mecanismo, depende de vários fatores. Entre eles se destacam as propriedades dos compostos voláteis, o fluxo de água ou esgoto, a renovação do *headspace* da unidade de tratamento, a altura de queda, a profundidade do bolsão criado no fundo da unidade e a temperatura da água ou do esgoto.

3 PREMISSAS, HIPÓTESES E OBJETIVOS DA INVESTIGAÇÃO

3.1 *Premissas*

A revisão da literatura mostra que problemas de maus odores, corrosão (LITTLE et al., 2000; KHANAL; HUANG, 2003) e lançamento de gases de efeito estufa estão entre os principais aspectos negativos associados à tecnologia anaeróbia, limitando o avanço do seu emprego, principalmente em países emergentes e de clima tropical (PAGLIUSO et al., 2002; CHERNICHARO et al., 2010, 2015; MACHADO et al. 2016). Esses problemas estão geralmente associados a emissões de gases a partir de estações de tratamento de esgotos (WEF, 2004; SÁ et al., 2005), notadamente a partir de gases dissolvidos em efluentes de reatores anaeróbios, assim como discutido em Glória (2009), Souza (2010), Souza et al. (2011), Garcia (2014) e Huete et al. (2017).

Técnicas para remoção de gases dissolvidos são empregadas e discutidas na literatura, e indicam a utilização de tecnologias como aeradores de *spray*, difusores (tanques de colunas de bolhas), torres empacotadas, torres de cascatas e torres de *spray* (POPEL, 1979; MWH, 2005; BROWN, 2006), principalmente, para remoção de H₂S, CH₄, CO₂ e NH₃. Estudos como os descritos em Matsuura et al. (2010), Takahashi (2011) e Matsuura (2015) revelaram que a tecnologia de filtros biológicos percoladores adaptados é uma alternativa viável para oxidação de gases dissolvidos, por apresentar altas eficiências de remoção tanto para os sulfetos, quanto para o metano.

Entretanto, boa parte das técnicas reportadas na literatura são consideradas complexas e/ou de custo elevado. Técnicas com elevada relação benefício-custo e simplicidade operacional para o controle de gases dissolvidos em efluentes anaeróbios necessitam ser estudadas em maior profundidade.

Um estudo exploratório realizado por Souza (2010) apontou a utilização de uma unidade simplificadas de remoção dos gases dissolvidos, então denominada câmara de dissipação. O autor recomendou o aprimoramento da unidade para o aumento das eficiências e maior entendimento dos processos de dessorção e remoção dos compostos de interesse. Alguns autores ainda estudaram técnicas de dessorção de gases da fase líquida, como Torres, Aeradores por Gravidade ou Aeradores Convencionais (stripping) na tentativa de se remover gases dissolvidos, tanto de água bruta, quanto de efluentes. Neste apanhado, encontrou-se na literatura referências tais, relativas a remoção de Compostos Orgânicos Voláteis (COV), CO₂

e Amônia, entendendo-se como grande lacuna, a investigação da remoção de Sulfeto de Hidrogênio e Metano.

Diaz et al. (2011) e Krayzelova et al. (2014) ressaltaram o uso da técnica de microaeração com o objetivo de remover sulfeto de hidrogênio do biogás, como também indicaram o potencial de remoção de sulfetos dissolvidos. Todavia, ainda não foi descrita na literatura uma investigação a respeito da possibilidade de remoção conjunta de sulfetos e metano, por meio do uso da técnica de microaeração e recirculação de biogás, devido ao efeito de agitação do meio líquido, e arraste para o biogás.

Portanto, deve-se buscar o aprimoramento de técnicas com baixos custos de implantação e operação, e com elevada eficiência de remoção de gases dissolvidos em efluentes anaeróbios. Dentre as estratégias e os avanços a serem buscados, tem-se especial interesse nos estudos que visam otimizar os efeitos de oxidação e transferência de massa entre fases, de modo a proporcionar a efetiva remoção dos gases dissolvidos e o controle dos gases residuais gerados. No contexto do presente trabalho, busca-se contribuir para o aprimoramento de técnicas que visem à oxidação e/ou remoção de metano e sulfeto dissolvidos em efluentes de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto doméstico.

3.2 Hipóteses

Hipótese 1: Os difusores de ar no compartimento de decantação de reatores UASB, ao funcionar como tanque de coluna de bolhas adaptado, promovem, por meio do arraste/dessorção e da oxidação, a remoção de gases dissolvidos, metano e sulfeto de hidrogênio, do efluente líquido. Essa hipótese fundamentou o objetivo específico 1 da presente tese.

Hipótese 2. A aplicação de microaeração na manta de lodo promove a oxidação química ou bioquímica do sulfeto de hidrogênio gerado na zona de digestão de reatores UASB e possibilita o arraste/*stripping* de metano ao separador trifásico. Em decorrência, tem-se o aumento do conteúdo de metano e a redução de sulfeto de hidrogênio no biogás, como também a redução da concentração de metano e sulfetos dissolvidos no efluente do reator. Essa hipótese fundamentou o objetivo específico 2 da presente tese.

Hipótese 3. A aplicação de microaeração conjugada à recirculação de biogás no leito de lodo nos reatores UASB aumenta as possibilidades de oxidação química ou

bioquímica do sulfeto de hidrogênio gerado na zona de digestão de reatores UASB e possibilita o arraste/*stripping* de metano ao separador trifásico, ou mesmo a inibição da formação de H₂S. Por serem proporcionados aumentos da agitação do meio líquido, do contato interfacial ar-líquido, haverá redução das concentrações dos gases dissolvidos no efluente líquido do reator anaeróbio. Essa hipótese fundamentou o objetivo específico 2 da presente tese.

Hipótese 4. A remoção eficiente e conjunta dos gases dissolvidos, metano e sulfeto de hidrogênio, ocorre em câmara de dessorção, por meio de mecanismos de transferência de massa entre fases e oxidação, integrado com sistema de ventilação/exaustão de gases residuais. Essa hipótese fundamentou o objetivo específico 3 da presente tese.

3.3 *Objetivos*

3.3.1 **Objetivo geral**

Avaliar técnicas simplificadas para remoção de gases dissolvidos, metano e sulfeto de hidrogênio, de efluentes de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto doméstico, e aprofundar o entendimento das operações e processos, a fim de contribuir para o controle de maus odores e das emissões de gases de efeito estufa.

3.3.2 **Objetivos específicos**

1. Avaliar a técnica de ar de arraste, ou efeito *stripping*, no decantador do UASB, com vistas a promover a remoção de gases dissolvidos na fase líquida efluente do reator.
2. Avaliar as técnicas de microaeração e microaeração conjugada com recirculação de biogás, aplicadas à zona de digestão de reator UASB, com vistas à redução das concentrações de H₂S no biogás e de metano e sulfetos dissolvidos no efluente do reator.
3. Avaliar diferentes configurações e condições operacionais da técnica de câmara de dessorção (CD) para remoção de metano e sulfetos dissolvidos no efluente de reator UASB, em escala-piloto.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

Os estudos associados à presente pesquisa foram desenvolvidos no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento UFMG/COPASA (CePTS), localizado na Estação de Tratamento de Esgotos da bacia do ribeirão Arrudas (ETE Arrudas), em Belo Horizonte, que pertence à COPASA (Companhia de Saneamento de Minas Gerais). O CePTS é um pátio experimental onde são desenvolvidos diversos projetos de pesquisa na área de tratamento de esgoto doméstico. Os reatores utilizados na pesquisa apresentam-se nas escalas de demonstração e piloto.

Uma pequena fração dos esgotos afluentes à ETE Arrudas, que recebe grande parte dos esgotos sanitários gerados pela região metropolitana de Belo Horizonte, é desviada para alimentar as unidades experimentais do CePTS, após o esgoto bruto passar por tratamento preliminar (grades e desarenadores).

4.2 Aparato experimental geral

Para o desenvolvimento desta pesquisa, foi utilizado um aparato experimental constituído de dois reatores UASB em escala-piloto e outro em escala de demonstração, instalados no CePTS, conforme detalhado na sequência. Apesar da utilização do efluente de um reator UASB em escala de demonstração, utilizou-se apenas uma parcela de sua vazão total, portanto pode-se afirmar que esta pesquisa foi toda conduzida em escala-piloto. Integram-se ao aparato experimental, dispositivos internos e externos aos reatores, que auxiliaram na remoção dos gases metano e sulfetos dissolvidos no efluente do reator, foco desta pesquisa. Esses dispositivos são detalhados no transcorrer do capítulo. A Figura 4-1 apresenta os reatores UASB, piloto e de demonstração, utilizados na pesquisa, enquanto na Tabela 4-1 estão destacadas suas principais características. Todos os reatores UASB utilizados na pesquisa operaram com tempo de detenção hidráulica (TDH) próximo de 7 horas (Tabela 4-1).

Figura 4-1: Reatores UASB utilizados na presente pesquisa. Esquerda: reatores UASB-piloto e direita: reator UASB demonstração.



Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 4-1: Principais características dos reatores UASB-piloto e de demonstração.

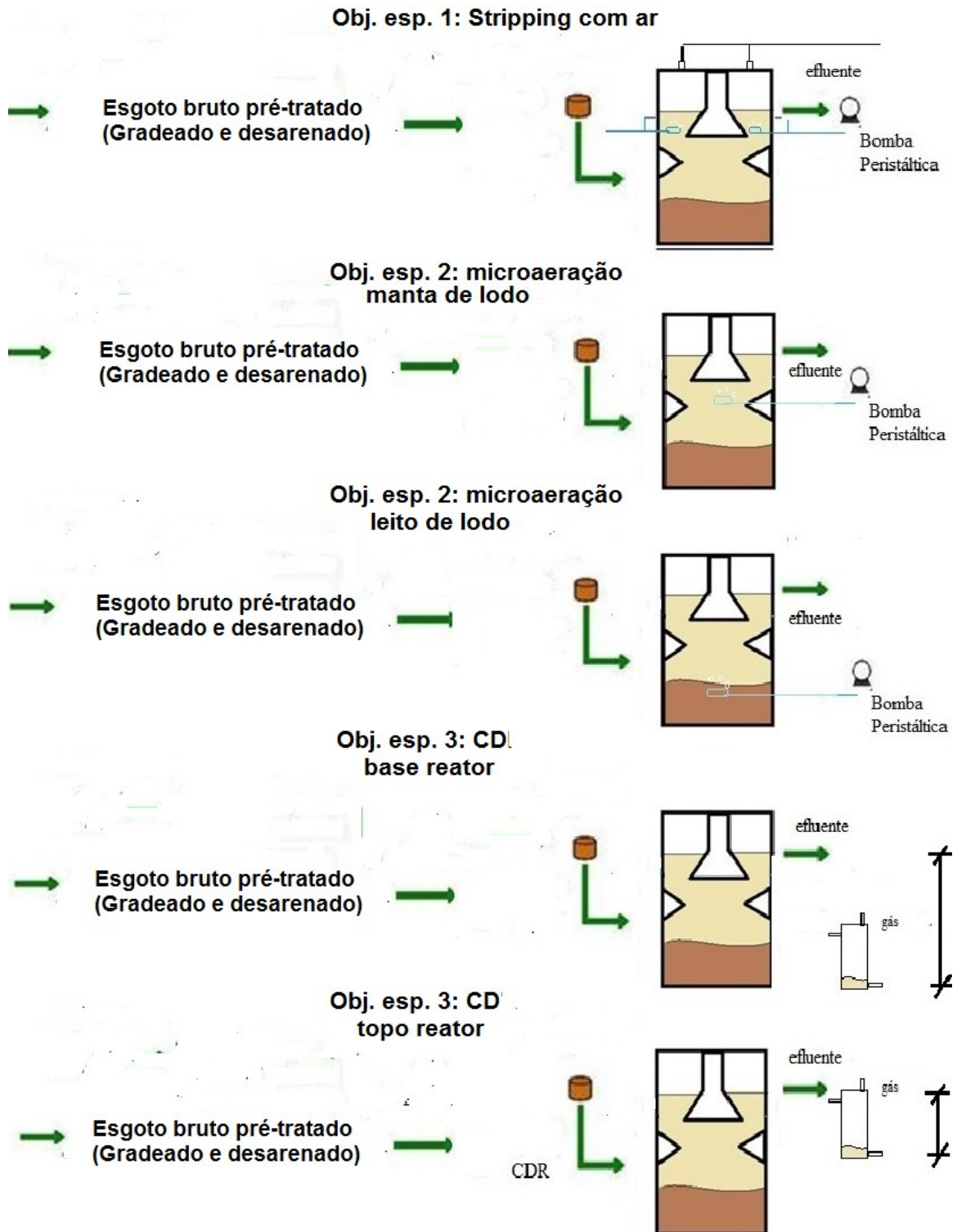
Características	Reator UASB-Piloto	Reator UASB de Demonstração
Material	Fibra de vidro	Ferrocimento
Diâmetro (m)	0,30	2,00
Altura (m)	4,25	4,50
Volume útil (m ³)	0,36	14,00
TDH (h)	7,00	7,00

Fonte: dados da pesquisa.

4.2.1 Delineamento esquemático geral.

Na Figura 4-2 está a configuração esquemática utilizada em cada objetivo específico desta pesquisa. O objetivo específico 1 refere-se à utilização da técnica de *stripping*, aplicado na parte superior do decantador do reator UASB, sob três condições operacionais. O objetivo específico 2 diz respeito à utilização das técnicas de microaeração e de microaeração conjugada a recirculação de biogás, aplicadas em condições operacionais diferentes e em dois pontos na zona de digestão do reator UASB. Já o objetivo específico 3 está relacionado com a utilização da técnica de câmara de dessorção, que consiste no emprego de uma unidade, de pós-tratamento, externa ao reator UASB-piloto, testada em dois níveis em relação ao efluente do reator: a primeira localizada junto à base do reator e a segunda localizada imediatamente após a saída de efluente do reator UASB. A CD foi operada em diferentes condições, que serão detalhadas nos próximos itens. Todas as fases operacionais foram realizadas após o esgoto bruto passar por pré-tratamento, em termos de gradeamento e desarenação (Figura 4-2).

Figura 4-2: Desenho esquemático das técnicas relativas aos objetivos específicos estudados.

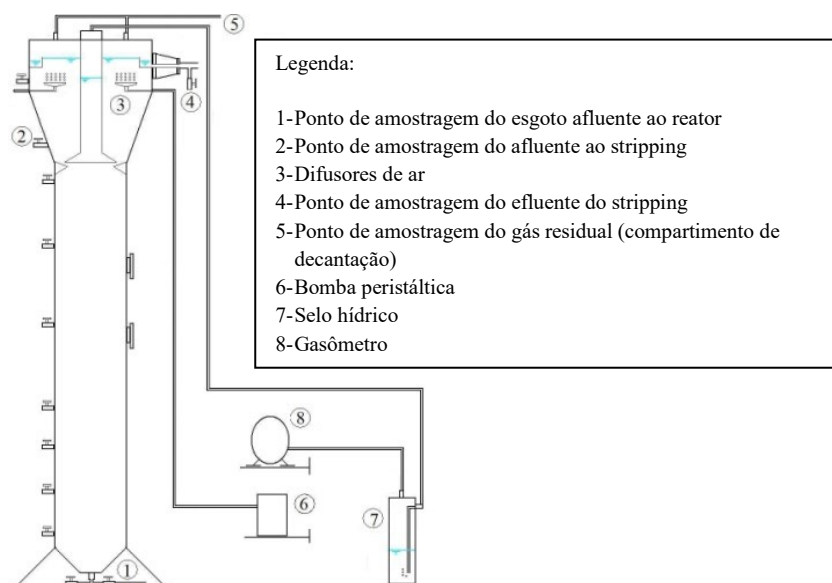


Fonte: dados da pesquisa.

4.3 Avaliação da técnica de stripping com ar no decantador do reator UASB

Com foco no uso do *stripping* (difusão de ar) como técnica para remoção dos gases metano e sulfeto de hidrogênio, o reator UASB (Figura 4-3) foi modificado por meio da utilização de conexões para injeção de ar, localizadas imediatamente abaixo do compartimento de decantação do reator.

Figura 4-3: Esquema do aparato da técnica de difusão de ar (*stripping*) com identificação dos pontos de amostragem das fases líquida e gasosa.



Fonte: dados da pesquisa.

A injeção de ar atmosférico foi feita por meio de duas bombas peristálticas (MasterFlex – mod. 7720-40), cada uma acoplada a dois cabeçotes. Para esse, fim quatro difusores de PVC, com 10 cm de diâmetro, foram empregados. A altura da lâmina d'água, do ponto de aplicação de ar até a superfície do decantador, foi de aproximadamente 15 cm. Para essa técnica foram realizadas três etapas distintas (Tabela 4-2).

Tabela 4-2: Fases operacionais da técnica de difusão de ar (*stripping*).

Fase Operacional	Taxa de Aplicação (L.m ⁻³ .min ⁻¹)	Relação entre Vazões rQ (ar-líquido)	Vazão de Ar Injetado (L.min ⁻¹)
1 ^a	213	6,0	6,4
2 ^a	160	4,6	4,8
3 ^a	107	3,0	3,2

Fonte: dados da pesquisa.

O volume usado para calcular as taxas de injeção de ar foi o próprio volume do compartimento de decantação do reator UASB (30 L), acima do ponto de aplicação de ar de arraste. Para fazer o controle do gás residual gerado no compartimento de decantação, por meio de amostragem e caracterização do efluente gasoso (metano e sulfeto de hidrogênio), instalou-se uma tampa de acrílico com encaixe sobre o decantador do reator, dotado de ponto de convergência e coleta do gás residual. Análises de metano e sulfeto dissolvidos foram feitas a montante da aplicação de ar pelos difusores (Ponto 2, Figura 4-3) e jusante do *stripping* (Ponto 4, Figura 4-3) ou seja, no ponto de monitoramento imediatamente após a saída do efluente tratado.

Na Tabela 4-3, têm-se os pontos de coleta juntamente com a frequência de análises, o tipo de coleta e o ensaio realizado. Os métodos analíticos utilizados estão apresentados na Tabela 4-9.

Tabela 4-3: Especificações gerais da rotina de coleta e análises para técnica de *stripping*.

Ponto	Fase	Frequência	Tipo	Ensaio
1, 2, 3 e 4	Líquido	Semanal (2X)	Simples	DQO, pH, Temp., H ₂ S, SO ₄ ²⁻ , CH ₄
5	Gás residual	Semanal (2X)	Simples	H ₂ S, CH ₄ , N ₂ , O ₂ , CO ₂

Fonte: dados da pesquisa.

4.4 Avaliação da técnica de microaeração para remoção de gases dissolvidos e H₂S em biogás

4.4.1 Fundamentação estequiométrica

Na presente pesquisa, tomou-se como referência, em termos de introdução de ar (oxigênio) no reator, a quantidade mínima (em relação à estequiometria) de oxigênio necessário para a oxidação dos sulfetos, possivelmente gerados no reator UASB, a partir da redução do sulfato. A formação de H₂S a partir do sulfato é apresentada nas seguintes equações: (CHEREMISINOFF, 1988, apud STUETZ (2001)).

- Bactéria anaeróbia



Com base nessas semirreações, conclui-se que ocorre a formação de 1 mol de sulfeto de hidrogênio a partir de 1 mol de sulfato, ou seja, relação SO₄²⁻:H₂S de 1:1. Com base em dados de monitoramento do esgoto bruto, encontra-se, em termos de média de sulfato, afluyente ao

reator UASB da ordem de 20 mg/L. A vazão afluyente aos reatores manteve-se em 1.500 L/d. Desta forma, a carga de enxofre, em termos de sulfato, é de 10,5 gS/d. A reação de oxidação de sulfeto de hidrogênio a sulfato, descrita em Chen e Morris (1972), apud Plas et al. (1991), apresenta-se da seguinte forma:



Portanto, espera-se a utilização de 2 mols de oxigênio para oxidação de 1 mol de sulfetos, de modo a apresentar a relação estequiométrica $\text{HS}^-:2\text{O}_2$ de 0,5:1. Com as devidas conversões, por meio da densidade do oxigênio, encontra-se o valor de 4 L O_2 /d ou 14 mL ar/min. Portanto, as vazões de ar (microaeração) utilizadas nas diferentes fases operacionais da pesquisa (Tabela 4.4) estão em torno do valor apresentado. Adicionalmente, destaca-se que a dosagem de oxigênio utilizada, até então, situou-se entre 6 L O_2 m^{-3} afluyente (na fase 2) e 8 L O_2 m^{-3} afluyente (fase 3). Esses valores são muito menores do que aqueles apresentados na literatura para a condição de microaeração. Entretanto, ressalta-se que nos referidos estudos foi avaliado o tratamento de lodo em digestores anaeróbios, enquanto na nesta pesquisa o tratamento foi realizado em reatores UASB alimentados com esgotos domésticos.

4.4.2 Microaeração simples, condições preliminares

Para monitoramento do objetivo específico relativo à microaeração, o reator UASB em escala-piloto foi adaptado, por meio de um dispositivo de difusão de ar, para promover a microaeração na zona de digestão. Mais precisamente, o ponto de injeção foi instalado na manta de lodo do reator UASB. A introdução de ar foi feita com o uso de uma bomba peristáltica, conectada por uma tubulação a um dispositivo de difusão de ar localizado dentro do reator.

Na Tabela 4-4 estão as condições de operação do reator UASB-controle, anaeróbio, e do reator UASB modificado, microaerado. Testou-se a eficiência de remoção de H_2S em biogás, e, então, avaliou-se sua composição. Além disso, monitorou-se a eficiência de remoção de sulfetos e de metano dissolvidos no efluente do reator UASB.

Tabela 4-4: Condições operacionais da etapa de microaeração simples.

Fase Operacional	Fluxo de Microaeração ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Altura de Injeção de Ar (m)
Fase 1	0	-
Fase 2	30	3*
Fase 3	40	3*

* Manta de lodo.

Fonte: dados da pesquisa.

4.4.3 Microaeração com incremento de recirculação de biogás

A técnica de microaeração foi testada com o objetivo de conseguir a remoção de gases dissolvidos em efluente de reatores UASB. A remoção de sulfeto de hidrogênio em biogás, gerado por meio do tratamento anaeróbio e microaerado, também foi foco de estudo.

Como nas fases preliminares de estudo da microaeração, item 4.4.2, não houve eficiência de remoção dos gases dissolvidos, novas fases foram planejadas. Então, foram utilizados os princípios da microaeração mesclados com os da recirculação de biogás, com o objetivo de potencializar a difusão de ar na massa líquida a ser tratada. Na Tabela 4-5 estão as condições operacionais estudadas para o objetivo específico referente à microaeração em reatores UASB, incrementada por meio da recirculação de biogás. Tanto a recirculação quanto a microaeração foram aplicadas, nessas condições, no leito de lodo do reator UASB. A fase 1 foi denominada de fase-controle, ou seja, o reator UASB foi operado de modo a manter as condições-padrão de anaerobiose. A fase 2 foi operada por meio da manutenção de condição microaeróbia no reator, com vazão de $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e sem recirculação. A fase 3 foi operada por meio da manutenção de condição microaeróbia, com vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e recirculação de biogás aplicada de $450 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$. Já a fase 4 foi realizada, levando em consideração as seguintes características: aplicação de vazão de microaeração de $70 \text{ mL}/\text{min}$ e recirculação de biogás de $450 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$.

Tabela 4-5: Condições operacionais da etapa de microaeração com recirculação de biogás .

Fase Operacional	Vazão Ar (mL/min)	Recirculação de biogás (L/d)	Produção de Biogás (L/d)	Altura de Injeção de Ar (m)
Fase 1	0	0	84,1	-
Fase 2	70	0	156,2	1*
Fase 3	30	450	117,8	1*
Fase 4	70	450	118,8	1*

* Leito de lodo.

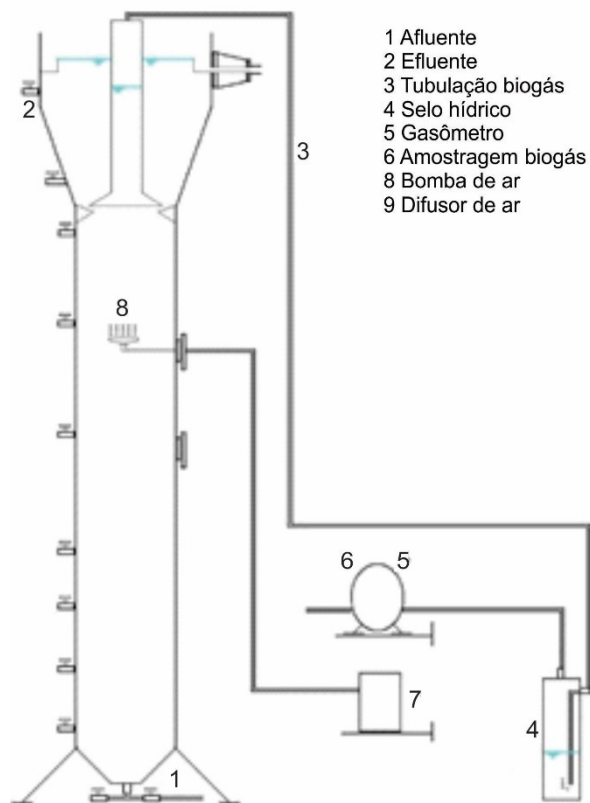
Fonte: dados da pesquisa.

4.4.4 Representações esquemáticas relativas ao objetivo específico de microaeração e detalhes gerais de rotina

A composição do biogás foi avaliada em todas as fases operacionais. A primeira fase, em cada item, foi considerada a fase-controle. O metano e o sulfeto dissolvidos também foram monitorados em todas as fases operacionais, tendo a primeira fase como controle. A produção diária de biogás foi monitorada por meio de um medidor da marca Ritter, tipo TG 05.

A Figura 4-4 ilustra a adaptação feita no reator UASB para fins de aplicação de microaeração na manta de lodo e no leito de lodo.

Figura 4-4: Esquema ilustrativo da adaptação do reator UASB para microaeração aplicada na manta de lodo.



Fonte: dados da pesquisa.

Medições de rotina, adicionais, também foram realizadas para controle da eficiência em termos de remoção de matéria orgânica (DQO), assim como a análise da série de sólidos, para controle da biomassa presente no reator.

Na Tabela 4-6 estão a rotina de coleta e os ensaios para cada ponto amostral. Na Tabela 4-6: **Especificações gerais da rotina de coleta e análises para técnica de microaeração.** tem-se as metodologias utilizadas para as análises realizadas.

Tabela 4-6: Especificações gerais da rotina de coleta e análises para técnica de microaeração.

Fase	Frequência	Tipo	Ensaio
Líquida	Semanal (2X)	Simples	DQO, pH, T, H ₂ S, SO ₄ ²⁻ , CH ₄ , O ₂
Biogás	Semanal (2X)	Simples	H ₂ S, CH ₄ , N ₂ , O ₂ , CO ₂

Fonte: dados da pesquisa.

Do ponto de vista metodológico, é importante destacar que a concentração de oxigênio dissolvido (OD) não é um bom parâmetro de controle para o processo de microaeração, uma vez que a formação de enxofre elementar ou sulfato ocorre em concentrações de OD abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, que é o limite de detecção inferior para sensores que medem OD, normalmente disponíveis (JANSSEN et al., 1995, apud KRAYZELOVA et al., 2015). O potencial de oxirredução (ORP) parece ser o parâmetro mais apropriado para a caracterização de sistemas microaeróbicos (KRAYZELOVA et al., 2015).

4.5 Avaliação da técnica de câmara de dessorção (CD) para remoção de gases dissolvidos

A Figura 4-5 ilustra em detalhes o aparato experimental com reator UASB demonstração adaptado para operar com câmara de dessorção (CD), como pós-tratamento. Na figura apresenta-se também a bomba peristáltica empregada na realização da exaustão da atmosfera interna à CD. Deve ser ressaltado que, além de bomba peristáltica, foram utilizados compressores para essa função.

Figura 4-5 Aparato experimental: CD e Reator UASB demonstração.



Fonte: dados da pesquisa.

A unidade CD consistiu-se de uma câmara fechada, alimentada na sua parte superior pelo efluente dos reatores anaeróbicos do tipo UASB. A unidade possuía uma altura que permitia que os gases dissolvidos fossem oxidados, ou seja, removidos por meio da dessorção. O contrafluxo de ar, obtido por meio de exaustão promovida por uma bomba peristáltica, ou por um compressor, era produzido na unidade de CD, como forma de auxiliar nos mecanismos supracitados. A vazão de exaustão aplicada promovia a renovação da atmosfera gasosa interna da CD, o que foi considerado um parâmetro importante de operação.

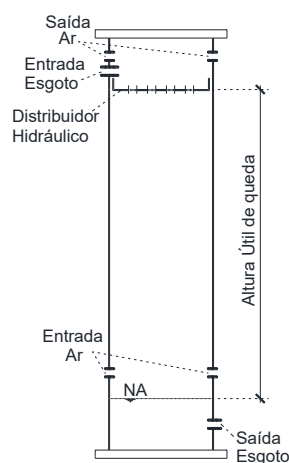
Com foco na utilização da técnica CD, duas unidades foram empregadas com o objetivo de remoção de gases dissolvidos. Essas unidades foram instaladas após a saída do efluente tratado do reator UASB. Na Tabela 4-7 estão listadas as principais características dessas unidades e na Figura 4-6 encontra-se seu esquema ilustrativo.

Tabela 4-7: Características das CD utilizadas nos experimentos

Características	CD (a)	CD (b)
Material	PVC	PVC
Diâmetro (m)	0,10	0,10
Altura (m)	0,5	1,0
Volume útil (L)	4	8
Funções	Dessorção/Aeração	Dessorção/Aeração

Fonte: dados da pesquisa.

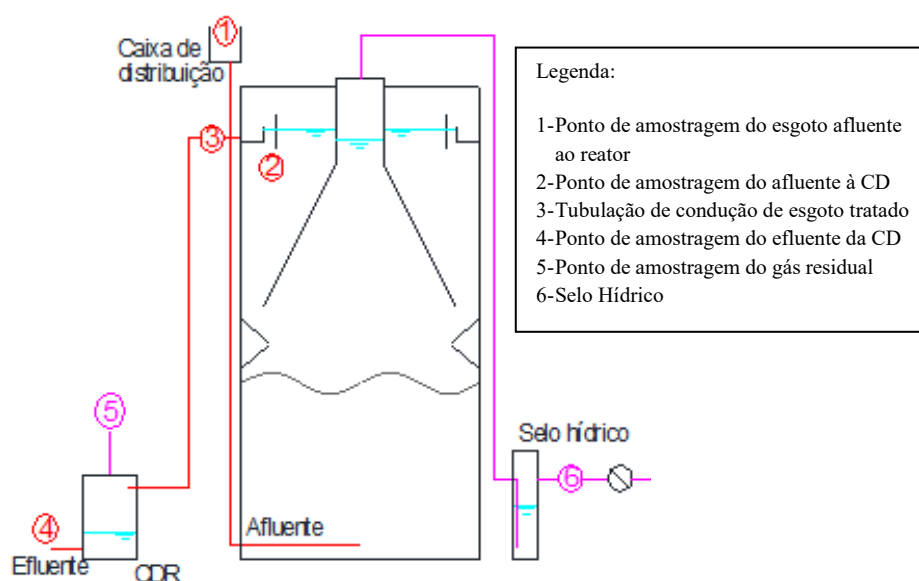
Figura 4-6: Desenho esquemático da CD utilizada nos experimentos.



Fonte: dados da pesquisa.

Na Figura 4-7 têm-se os pontos de amostragem para a técnica de CD. Esses pontos são, segundo a fase líquida: 1) afluente ao reator UASB, 2) afluente à CD ou efluente UASB, 3) afluente imediato à CD, 4) efluente CD; e pontos segundo a fase gasosa: 5) gás residual e 6) biogás.

Figura 4-7: Pontos de amostragem para técnica de CD.



Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabelas 4-8 estão os pontos de coleta juntamente com a frequência de análises, o tipo de coleta, já os ensaios realizados e os métodos utilizados para a pesquisa em si, são apresentados na Tabela 4-9 .

Tabela 4-8: Especificações gerais da rotina de coleta e análises para técnica CD.

Ponto	Fase	Frequência	Tipo	Ensaio
1, 2, 3 e 4	Líquido	Semanal (2X)	Simples	DQO, pH, T, H ₂ S, SO ₄ ²⁻ , CH ₄
5	Gás residual	Semanal (2X)	Simples	H ₂ S, CH ₄ , N ₂ , O ₂ , CO ₂

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 4-9: Especificações de métodos utilizados na pesquisa.

Parâmetro	Ensaio	Método
T	Temperatura	Sonda de multianálise - termômetro
pH	Potencial hidrogeniônico	Sonda de multianálise - potenciométrico
DQO	Demanda química de oxigênio	Colorimétrico – APHA, (2005)
SO ₄ ²⁻	Sulfato aquoso	Turbidímetro - APHA (2005)
H ₂ S _(aq)	Sulfetos dissolvidos	Plas et al. (1992) - colorimetria
CH ₄ _(aq)	Metano dissolvido	Alberto et al. (2000) - cromatografia gasosa
H ₂ S _(g)	Sulfeto de hidrogênio	Analizador portátil de gases (LANDTEC GEM5000)
CH ₄ _(g)	Metano	Analizador portátil de gases (LANDTEC GEM5000), cromatografia gasosa

Fonte: dados da pesquisa.

Conforme apresentado nas Tabelas 4-10 a 4-14, 20 fases operacionais foram testadas para a técnica de CD. Pesquisas anteriores (SOUZA, 2010), preliminares, sobre a técnica de simples denominada CD foram consideradas como fases iniciais, intuitivamente denominadas de condição “A”, desta forma, as Tabelas 4-10 a 4-14 foram denominadas, de forma a seguirem no entendimento de nomenclatura e sequência lógica de condições B, C e D, respectivamente. Foram avaliadas mudanças na vazão de exaustão, no número de renovações na atmosfera interna da câmara, na altura de queda-d'água, na relação rQ e na carga hidráulica superficial. Em relação ao efluente gasoso, para coleta de gás residual foram utilizadas bolsas confeccionadas em Tedlar® (5L) ou SupelTM *multi-layer foil* (5L) (Sigma-Aldrich, USA). O período de monitoramento despendido para cada fase operacional foi de, aproximadamente, dois meses.

Segundo Antunes (2006), o número adotado de renovações horárias para controle de odor em ETEs é de 15 h⁻¹ para o tratamento da fase líquida. Desta forma, no início da pesquisa foi mantido o número de renovações horárias na faixa de 12 a 24 h⁻¹, mas com o transcorrer do estudo adotou-se um número diverso de renovações, entre 3 e 1.220 h⁻¹.

Com relação ao conjunto de fases operacionais, na primeira etapa a CD foi operada com efluente do reator UASB-piloto, posicionada ao nível do solo, ou seja, na base do reator UASB, com o intuito de avaliar se a maior energia cinética aplicada, devido ao maior desnível, com possível maior contato interfacial gás-líquido. O elevado desnível entre o ponto de saída do efluente do reator e a entrada da CD (da ordem de 3 m) poderia apresentar vantagens em termos de melhoria de remoção de metano e sulfeto. Testes em relação à altura de queda-d'água interna à CD também foram realizados nessa etapa: testes para $h = 0,5$ m e para $h = 1$ m. Os padrões gerais de operação para a primeira etapa, relacionada ao objetivo específico 3, estão apresentados na Tabela 4-10.

Tabela 4-10: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação na base do reator UASB, condição B.

Fases Operacionais	Vazão de Exaustão (L.min ⁻¹)	Número de Renovações (h ⁻¹)	Altura Queda na CD (m)	Relação entre vazões rQ (gás/líquido)	CHS (m ³ .m ⁻² .min ⁻¹)
Fase 1 - B-1 ^a	1,6	12	1,0	1,5	0,132
Fase 2- B-2 ^a	1,6	24	0,5	1,5	0,132
Fase 3 - B-3 ^a	1,2	18	0,5	1,15	0,132
Fase 4 - B-4 ^a	0,8	12	0,5	0,8	0,132

Fonte: dados da pesquisa.

A segunda etapa teve por objetivo principal operar a CD mais próximo ao nível de saída do efluente do reator UASB, a 3 m de altura. Desta forma, pretendeu-se manter uma quantidade de carga hidráulica para manutenção das etapas subsequentes, no pós-tratamento de reator UASB. Comumente, o pós-tratamento de reatores UASB é empregado os Filtros Biológicos Percoladores (FBP), e tendo em vista a maior simplicidade operacional conta-se com manutenção de carga hidráulica após a saída do efluente do reator UASB, de modo que haja carga suficiente para promover a rotação dos distribuidores de vazão no FBP, sem gasto de energia elétrica. Neste sentido, cinco fases foram testadas, de acordo com a Tabela 4-11, mantendo-se a mesma CHS e variando o número de renovações e a altura de queda interna a CD. A unidade CD foi alimentada, ainda, com efluente do reator UASB-piloto.

Tabela 4-11: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB e com CHS baixa, condição C.

Fases Operacionais	Vazão de Exaustão (L.min ⁻¹)	Número de Renovações (h ⁻¹)	Altura Queda na CD (m)	rQ Razão de vazões (gás/líquido)	CHS (m.min ⁻¹)
F1 - C-1 ^a	1,20	18	0,50	1,15	0,132
F2 - C-2 ^a	1,60	24	0,50	1,54	0,132
F3 - C-3 ^a	1,60	12	1,00	1,54	0,132
F4 - C-4 ^a	3,20	24	1,00	3,00	0,132
F5 - C-5 ^a	0,40	3	1,00	0,40	0,132

Fonte: dados da pesquisa.

Na terceira etapa preferiu-se manter a unidade CD no topo do reator UASB, para aproveitar a manutenção da carga hidráulica para o pós-tratamento, assim como ocorreu na segunda etapa. Porém, optou-se pelo aumento da CHS. Esse aumento visava otimizar o dimensionamento da unidade, em termos de uma CD mais compacta quando em escala real. Do ponto de vista prático, a intenção seria promover maior grau de agitação do meio líquido, com o objetivo de melhoria, principalmente, na remoção de metano dissolvido. Houve a manutenção da queda de 1,0 m internamente à CD, uma vez que nas duas etapas anteriores essas condições resultaram em melhor eficiência de remoção. Nesta etapa, a CD foi alimentada com uma parcela do efluente do reator UASB em escala de demonstração. A Tabela 4-12 apresenta as condições gerais de operação para essa etapa.

Tabela 4-12: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB escala de demonstração e com CHS alta, condição D.

Fases Operacionais	CHS (m.min ⁻¹)	rQ Razão de vazões (gás/líquido)	Altura Queda na CD (m)	Vazão de Exaustão (L.min ⁻¹)	Número de Renovações (h ⁻¹)	Vazão de Esgoto (L.d ⁻¹)
D-1 ^a	1,30	0,04	1,00	0,40	3	14.400

D-2 ^a	1,30	0,20	1,00	1,60	12	14.400
D-3 ^a	1,30	0,30	1,00	3,20	24	14.400
D-4 ^a	0,60	5,30	1,00	26,50	200	7.200
D-5 ^a	0,80	7,60	1,00	53,00	400	10.000
D-6 ^a	0,80	23,0	1,00	163,00	1.220	10.000

Fonte: dados da pesquisa.

Já para a quarta etapa, as fases operacionais com vazões de exaustão maiores e, consequentemente, com maior relação rQ foram utilizadas com o intuito de obter maior eficiência de remoção de sulfetos, visando promover maior agitação do meio gasoso. Mantiveram-se a altura de queda-d'água em 1,0 m no interior da CD e a CHS baixa (Tabela 4-13), com a CD localizada no topo do reator.

Tabela 4-13: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB escala de demonstração e com CHS baixa.

Fases Operacionais	CHS (m.min ⁻¹)	rQ Razão de vazões	Altura Queda (m)	Vazão de Exaustão (L.min ⁻¹)	Número de Renovações (h ⁻¹)	Vazão de Esgoto (L/d)
D-7	0,13	26,5	1	26,5	200	1500
D-8	0,13	53	1	53	400	1500
D-9	0,13	163	1	163	1220	1500

Fonte: dados da pesquisa.

A fase D-10 foi excluída da pesquisa. Na Tabela 4-14 estão as condições operacionais para a taxa alta de aplicação superficial, ao associar condição simples de exaustão (fase D-5) com condições de aplicação de *stripping* (fase D-11). A CD permaneceu localizada próximo à saída do efluente do reator UASB. Nas condições de operação ora verificadas, valor de rQ foi aumentado de 7,6 para 16, a altura de queda-d'água foi mantida em 1 m e o número de renovações gasosa interna à CD passou de 400 para 825 (h⁻¹) (Tabela 4-14).

Tabela 4-14: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB – taxa média (com *stripping* x sem *stripping*).

Fases Operacionais	CHS (m.min ⁻¹)	rQ Razão de vazões	Altura Queda na CD (m)	Vazão de Exaustão (L.min ⁻¹)	Número de Renovações (h ⁻¹)	Vazão de Esgoto (L.d ⁻¹)
D-5	0,8	7,6	1,00	53	400	10.000
D-11 <i>stripping</i>	0,8	16,0	1,00	110	825	10.000

Fonte: dados da pesquisa.

A partir da tentativa de melhorar as condições de remoção de gases dissolvidos, e ao analisar os dados das fases com alta CHS com o objetivo de aumentar a escala, foi selecionada a fase que demonstrou melhores condições de remoção de gases dissolvidos. Essa condição foi

encontrada na fase D5. Desta forma, criou-se uma outra fase com condições de operação relativamente semelhantes, porém adicionou-se a injeção de ar, utilizando um aparato de *stripping* na base da CD (bolsão de água estagnada – Figura 2-13), com o intuito de obter melhoria de eficiência, por meio da adaptação do local de injeção de ar e do mecanismo de remoção (dessorção), devido ao maior contato ar-líquido.

De modo geral, essa unidade externa ao reator UASB, denominada na presente pesquisa de câmara de dessorção (CD), é totalmente fechada e com o controle total da fase gasosa (Figura 4-6). Para gerenciar a fase gasosa, uma bomba peristáltica ou compressores foram utilizados para a exaustão do gás residual gerado. A admissão do ar externo foi propiciada por um orifício aberto à atmosfera limpa. Nas amostras gasosas, os conteúdos de metano e de sulfeto foram determinados por método cromatográfico (metano e sulfeto - Tabela 4-9) e/ou com o uso de analisador portátil (sulfeto). As amostras líquidas foram tomadas na entrada e na saída do pós-tratamento, para a execução das análises de metano e sulfeto dissolvidos e também das demais análises.

Após o período de monitoramento e com base nos aspectos teóricos e práticos levantados na presente pesquisa, realizou-se o delineamento de novas fases operacionais e da proposição de dimensionamento de uma CD, para ser aplicado em reator UASB em escala de demonstração, configurando nova sequência de monitoramentos, para embasamento de pesquisas futuras.

4.6 Análises laboratoriais

As análises de sulfeto nas amostras líquidas foram realizadas com base no protocolo adaptado por Plas et al. (1991). Esse é um método colorimétrico, e a curva-padrão é desenvolvida com o reagente sulfeto de sódio. Os procedimentos de pré-tratamento das amostras e os cuidados nas coletas seguiram as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), método 4500.

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). Portanto, o protocolo aplicado foi: coletaram-se cerca de 25 mL dos efluentes, evitando-se, ao máximo, as turbulências, fechando-se imediatamente os frascos de coleta após o preenchimento desejado. Para isto, foram utilizados frascos de antibiótico de 60 mL, tampas de borrachas e lacres de alumínio. Na sequência, após preservação em geladeira até o momento da análise, os frascos foram 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 a gasosa, ainda dentro da incubadora. Em seguida, a fase gasosa do frasco foi amostrada e analisada por cromatografia, por meio de um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC2014), acoplado a um detector de gás de condutividade térmica (TCD) em série, com detector de ionização de chamas (FID). A temperatura do injetor, do forno e dos detectores do GC foi ajustada para 60, 60 e 100 ° C, respectivamente. O gás de arraste foi o hélio, a 20 mL.min⁻¹, e a corrente TCD foi de 170 mA. O GC foi equipado com uma coluna empacotada Supelco de aço inoxidável (diâmetro interno de 2 m × 3 mm) Chromosorb 102 60/80 (Sigma-Aldrich, EUA). Para o metano, a curva de calibração foi construída com a utilização do padrão de metano gasoso a 0,6, 1 e 2%, a cada dois meses de operação do cromatógrafo.

Para o desenvolvimento dos cálculos após a análise de cromatografia, os frascos foram pesados e, a partir da tara de cada frasco, determinou-se a massa de água. Então, foram determinados o volume de líquido em cada frasco (massa específica da água de 1,0 g/mL) e o volume da fase gasosa por diferença em relação à capacidade total de 60 mL do frasco. O cálculo foi feito de acordo com a equação 5.4.

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

em que

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

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

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

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

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

P_V = pressão de vapor de água (0,032 atm a 25 °C);

K_H = constante da Lei de Henry para metano (21,5 mg.L⁻¹.atm⁻¹ a 25 °C); e

V_L = volume da fase líquida (mL).

Para avaliar a composição do biogás e do gás residual (análise de metano, oxigênio, nitrogênio, CO₂ e H₂S), utilizou-se um analisador portátil da marca LANDTEC, tipo GEM™ 5000.

Por sua vez, a quantificação do porcentual de metano no gás residual, de forma complementar, foi realizada por meio da análise via cromatografia gasosa (cromatógrafo Perkin Elmer, detector FID, fluxo de 17 mL/min. com gás de arraste: hélio, coluna empacotada carbowax).

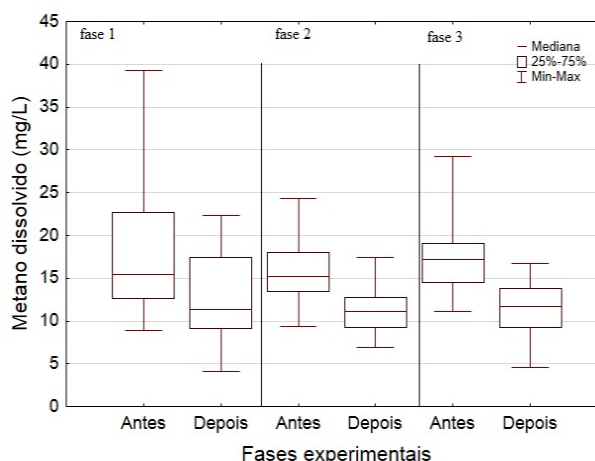
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aplicação de *stripping* com ar no decantador de reatores UASB para o controle de gases dissolvidos

5.1.1 Metano

Nas Figuras 5-1 e 5-2 têm-se, respectivamente, as concentrações de metano dissolvido (antes e após o dispositivo de *stripping*) e suas respectivas eficiências de remoção. Para todas as três fases operacionais testadas, foram obtidas concentrações estatisticamente diferentes dos valores encontrados antes e após a aplicação da técnica de *stripping*, o que confirma a remoção de metano dissolvido, com redução constatada de 15 para 10 mg.L⁻¹ (valores em termos de mediana).

Figura 5-1: Resultados obtidos para a unidade de *stripping*: concentrações de metano dissolvido antes e após dispositivo de *stripping*.



Fonte: dados da pesquisa.

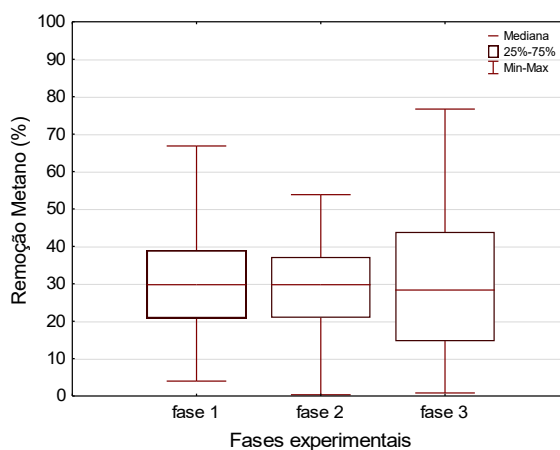
Os resultados mostraram grande diferença das eficiências de remoção (Figura 5-2) dentro de uma mesma fase, o que pode ser confirmado por meio do coeficiente de variação (Tabela 5-1). Entretanto, a remoção média foi praticamente a mesma para todas as fases (por volta de 30%). Essas eficiências de remoção foram três vezes menores do que aquelas apresentadas em Luo (2014), ao utilizar membranas para remoção de metano dissolvido. No entanto, outros fatores devem ser considerados quando se comparam técnicas diferentes, principalmente em relação aos custos. Não foram encontradas diferenças estatisticamente comprovadas entre as fases testadas (métodos não paramétricos, Kruskal-Wallis, amostras independentes, com nível de significância de 5%), o que indica que as maiores taxas de injeção de ar testadas durante as fases 1 e 2 (213 e 160 L.m⁻³.min⁻¹, respectivamente) e relação rQ com valor de 6 e 4,6, para as respectivas fases, não foram suficientes para melhorar a eficiência de remoção de metano dissolvido. Novos experimentos podem ser propostos para testar outras condições

Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG 86

operacionais, visando obter melhor relação entre a taxa de injeção de ar e a remoção de metano.

Segundo Brown (2006), pouca atenção foi dada ao emprego de taxas de aplicação de ar apropriadas em tanques de aeração, o que poderia resultar em altas eficiências de remoção. O autor relatou ainda que, pelo fato de a eficiência de remoção de gases dissolvidos em tanques de aeração, traduzida em eficiência em termos de transferência de massa, requerer área interfacial de contato ar-água elevada e grande fluxo de bolhas (microbolhas), uma mudança na taxa de fluxo da fase gasosa afetaria significativamente a transferência de massa. Heile et al. (2017), apud Bilello e Singley (1986), afirmam que a combinação do baixo tempo de residência de bolhas no tanque com a resistência à transferência de massa demanda o emprego de altas taxas ar-água para se ter condições de eficiência análogas, por exemplo, ao sistema de torres empacotadas. Robinson e Carville (2010) encontraram eficiências de remoção de metano dissolvido em torno de 99%, em lixiviado de aterro sanitário, por meio da técnica de *stripping*. Entretanto, o sistema empregado por eles utilizava quatro tanques de aeração em série, com relação rQ um pouco elevada, 10 a 15, e longo tempo de detenção hidráulica (180 min). Os pesquisadores concluíram que o sistema é mais recomendado para escalas menores, sem indicação, por exemplo, de recuperação do metano, em termos de incremento do gás residual, para fins energéticos, tendo em vista que eles encontraram valores muito baixos de metano no gás residual.

Figura 5-2: Eficiência de remoção de metano dissolvido obtido por meio da técnica de *stripping*.



Fonte: dados da pesquisa.

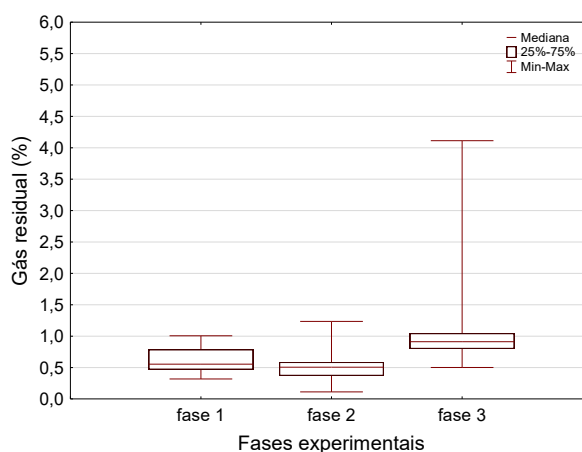
Tabela 5-1: Estatística básica para eficiência de remoção de metano dissolvido (%).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	33	30,5	29,8	4,0	66,8	13,7	44,9
Fase 2	50	28,2	29,8	0,3	53,8	12,5	44,3
Fase 3	28	31,5	28,3	0,8	76,7	20,9	66,5

Fonte: dados da pesquisa.

As menores taxas de ar injetadas durante a fase 3 ($107 \text{ L.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$) e rQ igual a 3 resultaram em menor diluição do metano medido no *headspace*, acima da superfície líquida do compartimento de decantação (Figura 5-3).

A média das concentrações de metano no gás residual (head space do compartimento de decantação do reator UASB) foi de 1% na fase 3, contra 0,5% para as fases 1 e 2 (Figura 5-3). Entretanto, não foram encontradas diferenças estatisticamente comprovadas entre as três fases testadas, para a concentração de metano no gás residual (métodos não paramétricos, Kruskal-Wallis, amostras independentes, com nível de significância de 5%). Nos experimentos de Robinson e Carville (2010), reportados anteriormente, foram obtidas concentrações de metano no gás residual bem mais baixas, da ordem de 0,028%, devido à elevada relação rQ utilizada, 10 a 15.

Figura 5-3: Concentração de metano no gás residual após aplicação da técnica de *stripping*.

Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-2 estão os dados de estatística descritiva para as concentrações de metano obtidas no gás residual gerado nos experimentos de *stripping*. Destaca-se que o coeficiente de variação apresentou maior valor na fase 3, devido à presença de valores extremos (ex. 4,1 %).

Tabela 5-2: Estatística básica para concentração de metano no gás residual (%).

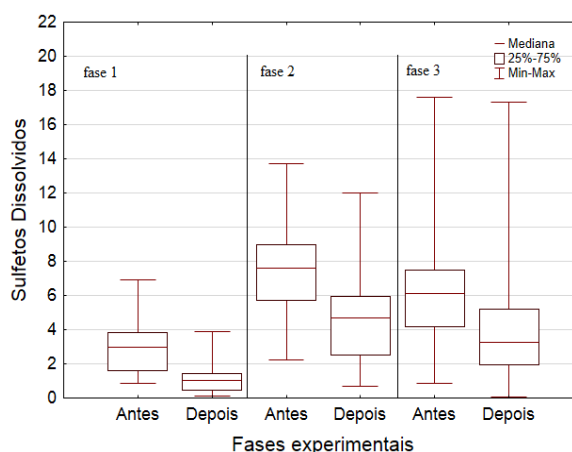
	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	32	0,6	0,6	0,3	1,0	0,2	32,6
Fase 2	52	0,5	0,5	0,1	1,2	0,2	42,0
Fase 3	34	1,1	0,9	0,5	4,1	0,7	61,5

Fonte: dados da pesquisa.

5.1.2 Sulfeto de Hidrogênio

Nas Figuras 5-4 e 5-5 tem-se, respectivamente, as concentrações de sulfetos dissolvidos (antes e após o dispositivo de *stripping*) e as respectivas eficiências de remoção. Assim como para o metano, em todas as três fases operacionais testadas foram encontradas concentrações estatisticamente diferentes dos valores obtidos antes e após a aplicação da técnica de *stripping*, o que confirma a remoção de sulfeto dissolvido.

Figura 5-4: Resultados obtidos para concentrações de sulfeto dissolvido antes e após aplicação aparato de *stripping*.

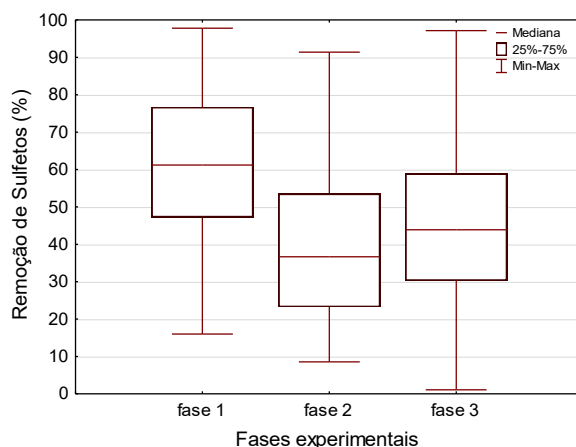


Fonte: dados da pesquisa.

No que se refere à eficiência de remoção (Figura 5-5), os valores, em termos de mediana, foram de 61, 37 e 44% (Tabela 5-3) para as fases 1, 2 e 3, respectivamente. Após a realização de testes não paramétricos, para os dados de remoção entre fases, foram encontradas diferenças estatisticamente comprovadas em relação à eficiência de remoção da fase 1 em detrimento às fases 2 e 3 (métodos não paramétricos, Kruskal-Wallis, amostras independentes, com nível de significância de 5%). As maiores eficiências encontradas na fase 1 foram, possivelmente, devido à alta taxa de ar aplicada ($213 \text{ L.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$). Entretanto, é possível que outras formas, além dos mecanismos de dessorção, tenham influenciado os processos de remoção de sulfetos (como a remoção via oxidação química e bioquímica dos sulfetos devido à presença/incorporação de oxigênio dissolvido no meio líquido), uma vez que a concentração de oxigênio dissolvido em cada fase (em torno de 2 mg/L) praticamente dobraram, em relação

ao reator-controle (0,8 mg/L) (Tabela 5-6), demonstrando haver relativa eficiência de transferência de massa em relação ao balanço de oxigênio. Quanto ao oxigênio dissolvido medido no reator teste, há de se levar em conta, também, o possível consumo do próprio oxigênio necessário para outras reações químicas e bioquímicas, passíveis de ocorrer durante o processo de aeração, imprescindível ao tratamento, consumo esse não mensurado nesta pesquisa, apesar do aparato de aeração estar localizado no decantador do reator UASB.

Figura 5-5: Eficiência de remoção de sulfetos dissolvidos para a técnica *stripping*.



Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-3 estão os valores obtidos por meio de tratamento dos dados, em termos de estatística descritiva básica, para o parâmetro de sulfetos dissolvidos. Os valores de coeficiente de variação podem ser considerados elevados para todas as fases estudadas.

Tabela 5-3: Estatística descritiva básica para dados de eficiência de remoção de sulfetos dissolvidos (%).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	34	60,9	61,2	16,0	97,8	19,7	32,3
Fase 2	35	38,8	36,6	8,6	91,4	20,4	52,4
Fase 3	38	46,3	43,9	1,1	97,2	24,4	52,7

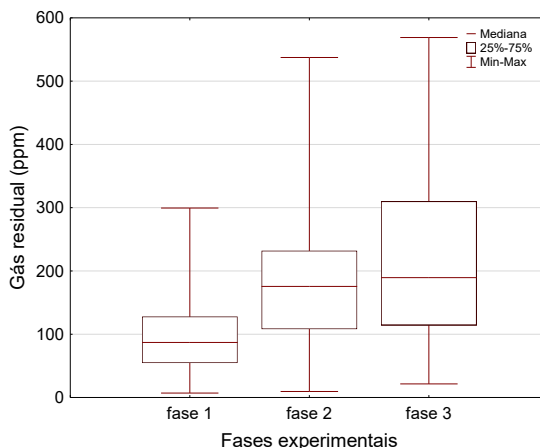
Fonte: dados da pesquisa.

As concentrações de H₂S no gás residual emitido no *headspace* acima da superfície líquida do reator, no compartimento de decantação, foram relativamente proporcionais às taxas de injeção de ar (Figura 5-6), nas três fases testadas.

O gás residual de H₂S gerado apresentou as seguintes medianas, em termos de concentrações: 87 ppm (fase 1), 175 ppm (fase 2) e 190 ppm (fase 3) (Figura 5-6). Essas concentrações determinaram maiores taxas de emissões de H₂S durante a fase 2. Diferenças estatísticas foram

comprovadas entre todas as fases testadas, em relação às concentrações de sulfeto de hidrogênio no gás residual (métodos não paramétricos, Kruskal-Wallis, amostras independentes, com nível de significância de 5%).

Figura 5-6: Concentração de H₂S no gás residual após aplicação da técnica de *stripping*.



Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-4 tem-se os valores obtidos para o parâmetro relativo ao H₂S presente no gás residual, trabalhados por meio de estatística descritiva básica. Os dados revelam que houve significativa dispersão dos dados, ao se avaliar o valor encontrado para o coeficiente de variação, que ficou em torno de 57 a 70.

Tabela 5-4: Estatística básica para dados de concentração de H₂S no gás residual (ppm).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	33	99,8	87,0	7,0	299,5	69,9	70,0
Fase 2	59	186,1	175,5	9,5	537,5	106,8	57,4
Fase 3	47	224,3	189,5	21,5	569,0	136,9	61,0

Fonte: dados da pesquisa.

5.1.3 Resultados complementares durante a operação do reator UASB, em termos de DQO, temperatura, OD, Ssed, pH e sulfato.

Nas Tabelas 5-5 a 5-10 estão os resultados complementares obtidos durante o monitoramento do reator UASB, de acordo com as condições operacionais propostas e estudadas no período. Na Tabela 5-5 tem-se os valores de sólidos sedimentáveis. Destaca-se a perda da qualidade do efluente do reator UASB devido ao emprego da técnica de *stripping*, uma vez que os sólidos no efluente passaram de 0,5 mL.L⁻¹ (reator-controle) para um valor próximo a 2 mL/L, nas demais fases, quando difusores de ar foram incorporados ao compartimento de decantação do reator.

Tabela 5-5: Estatística descritiva básica para dados de sólidos sedimentáveis (mL/L).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	134	13,3	7,5	0,5	150,0	17,4	130,3
Controle	133	0,7	0,5	0,0	5,0	0,8	109,3
Fase 1	36	2,0	2,0	0,2	5,0	1,2	62,1
Fase 2	43	1,8	2,0	0,0	4,0	1,0	53,5
Fase 3	43	1,8	1,5	0,1	6,9	1,2	66,6

Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-6 estão os valores encontrados para o parâmetro de oxigênio dissolvido, após o tratamento dos dados com estatística descritiva básica. Constatou-se, a partir da observação dos dados, uma tendência de dispersão elevada em torno da média, devido ao alto coeficiente de variação, situado entre 33 e 52.

Tabela 5-6: Estatística descritiva básica para dados de oxigênio dissolvido (mg/L).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Controle	52	0,8	0,8	0,2	2,0	0,4	51,6
Fase 2	35	2,3	2,2	1,1	4,0	0,8	32,8
Fase 3	20	2,0	1,8	0,5	4,1	0,9	45,4

Fonte: dados da pesquisa.

O parâmetro pH também foi monitorado durante a pesquisa. A mediana obtida na fase 3 foi 7,6, contra 7 obtida na fase 2 (Tabela 5-7). A partir da avaliação de desses dados, percebe-se uma tendência que poderia justificar o fato de a fase 3, com menor taxa de aplicação de ar, apresentar maior eficiência de remoção de sulfetos dissolvidos do que a fase 2, ao se pensar em termos de possibilidade de oxidação de sulfetos e produção de enxofre elementar, reação essa que conduz à elevação de pH.

Tabela 5-7: Estatística descritiva básica para dados de pH.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	57	7,5	7,5	6,7	8,2	0,4	5,4
Controle	58	7,3	7,2	6,5	8,0	0,4	5,5
Fase 2	21	7,0	7,0	6,8	7,2	0,1	1,6
Fase 3	33	7,5	7,6	6,8	7,9	0,3	3,9

Fonte: dados da pesquisa.

A temperatura do líquido também foi monitorada, e os dados trabalhados, estatisticamente, estão apresentados na Tabela 5-8. Constatou-se que a temperatura do esgoto apresentou pouca variação, ficando próximo à temperatura ambiente, típica das regiões tropicais.

Tabela 5-8: Estatística descritiva básica para dados de temperatura (°C).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	63	24,1	24,2	20,2	34,1	2,2	9,0
Controle	73	22,4	22,1	17,7	28,2	2,1	9,4
Fase 2	41	23,2	23,2	19,2	28,1	2,0	8,7
Fase 3	31	22,3	22,3	19,1	28,4	1,8	8,1

Fonte: dados da pesquisa.

Em termos de sulfatos, a avaliação dos resultados (Tabela 5-9) evidencia que há possibilidade de ocorrência de oxidação química ou bioquímica de sulfetos a sulfato, uma vez que foi constatado aumento da concentração de sulfatos do reator-controle em relação ao sulfato presente durante a operação do reator UASB adaptado com difusores, fases 1, 2 e 3. Destaca-se que a fase 3 (taxa 107 L.m⁻³.min⁻¹) apresentou maior concentração de sulfatos no efluente. Este resultado indica possibilidade de favorecimento de conversão bioquímica, sulfetos a sulfato, na fase operacional 3. Sugere-se também a maior possibilidade de favorecimento da difusão de oxigênio, devido a um maior tempo de contato ar/líquido, e, à menor velocidade ascensional das bolhas no líquido, enfatizando a possibilidade de consumo de oxigênio dissolvido para reações bioquímicas.

Tabela 5-9: Estatística descritiva básica para dados de sulfato (mg/L).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	46	28,6	28,8	8,3	47,7	7,2	25,2
Controle	44	12,0	10,6	4,4	22,8	5,5	45,4
Fase 1	37	16,7	15,1	1,9	38,9	10,2	60,9
Fase 2	66	19,6	18,5	3,3	45,2	9,4	47,8
Fase 3	42	25,4	25,4	6,9	53,3	8,7	34,1

Fonte: dados da pesquisa.

A qualidade do efluente do reator UASB em termos de DQO (Tabela 5-10) foi monitorada, e constatou-se tendência de eficiência de remoção em torno de 70%, em todas as fases testadas. De acordo com von Sperling (2005), os valores encontrados estão de acordo com a faixa de remoção tipicamente encontrada para esse tipo de tratamento, que varia de 55 a 70%.

Tabela 5-10: Estatística descritiva básica para dados de DQO (mg/L).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	62	711	497	176	2.777	575	81
Controle	61	183	181	30	311	61	33
Fase 1	34	188	180	96	306	56	30
Fase 2	41	212	180	102	372	67	31
Fase 3	38	181	182	23	345	68	37

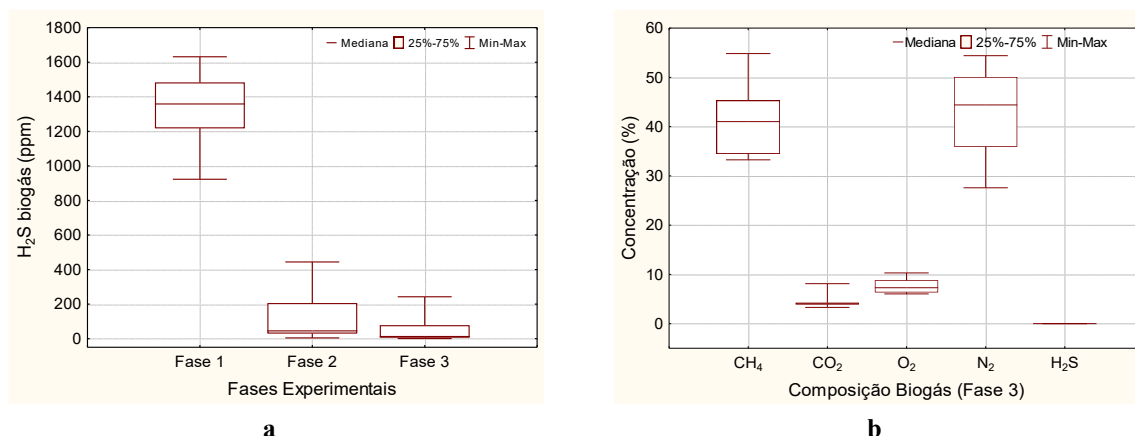
Fonte: dados da pesquisa.

5.2 *Microaeração como técnica para remoção de gases dissolvidos e H₂S em biogás*

5.2.1 **Resultados preliminares e exploratórios – microaeração em manta de lodo**

Por meio da avaliação dos dados de sulfeto de hidrogênio presente no biogás, na forma de gráficos Box-Wiskers (Figura 5-7a), constatou-se que a introdução da microaeração realizada na posição da manta de lodo do reator, para as duas fases microaeróbias (2 e 3 – Tabela 5-11), teve efeito positivo quando as concentrações de H₂S no biogás, que foram reduzidas significativamente. Na fase 1, controle - sem aplicação de microaeração (condição anaeróbia), o reator apresentou concentração de H₂S no biogás, em termos de mediana, da ordem de 1.358,5 ppm, enquanto as concentrações desse mesmo gás, para as fases 2 e 3, foram de 45,0 e 8,0 ppm, respectivamente (Tabela 5-11). Ou seja, a introdução da microaeração produziu abatimento relativo da ordem de 99% de H₂S no biogás. Por outro lado, se a comparação for em termos de abatimento de carga diária de sulfeto de hidrogênio no biogás, para retirar o efeito da diluição pela introdução de nitrogênio e oxigênio do ar, a minimização fica em torno de 95%, o que comprova ser baixo o efeito da diluição e alto o efeito de conversão. Segundo Peu et al. (2012), para evitar problemas de corrosão em sistemas de geração de calor e/ou energia, por meio da utilização do biogás, recomenda-se que a concentração de H₂S seja inferior a 100 - 300 ppm, a depender do equipamento/tecnologia utilizada. Ou seja, pelos resultados obtidos na presente pesquisa, o biogás gerado no reator UASB atenderia a esses requisitos, e nesta situação poderia ser utilizado para fins de geração de calor e energia, sem a necessidade de uma unidade externa para remoção de sulfeto do biogás, com a minimização de problemas de corrosão, apesar da preocupação em relação à mistura gasosa de oxigênio com metano no biogás. Especula-se que a conversão de sulfeto de hidrogênio em biogás ocorra preferencialmente dentro do separador trifásico. De acordo com os dados preliminares ora discutidos, entende-se que a conversão encontrada no presente contexto se deva efetivamente no próprio separador trifásico, ao invés de ocorrer na massa líquida, já que a coluna d'água do ponto de injeção de ar até a superfície líquida do separador trifásico é pequena, da ordem de 1 metro (final da coluna da manta de lodo). Salienta-se que o tempo de retenção do biogás, nestas circunstâncias, no separador trifásico, foi de 24 minutos na fase dois e de 20 minutos para a fase três. Tempo esse, portanto, teoricamente suficiente para promover a conversão quase que total da carga de enxofre gasosa presente no biogás.

Figura 5-7: a) Concentrações de sulfeto de hidrogênio, em biogás, para as fases operacionais 1 (N = 10), 2 (N = 30) e 3 (N = 10); e b) constituição do biogás, para fase operacional 3 (N = 10).



Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-11 estão os principais resultados e as concentrações de compostos gasosos obtidos nas fases operacionais 1, 2 e 3, e algumas características empregadas na operação do reator UASB microaerado e anaeróbio. Destaca-se que a introdução de ar atmosférico na manta de lodo do reator UASB fez com que os níveis de oxigênio e nitrogênio no biogás ficassem elevados. Pode-se dizer que houve relativa diluição do biogás, principalmente pela alta concentração de nitrogênio presente no ar atmosférico (fases 2 e 3). A concentração de metano foi, em termos de mediana, da ordem de 51,5%, na fase 2, e de 41,0%, na fase 3, contra 65%, fase 1, o que evidencia essa diluição. Já a concentração de nitrogênio no biogás foi de 41,5 e 45,0%, para as fases 2 e 3, respectivamente. A concentração do nitrogênio (N₂) geralmente se aproxima de 25% (CAKIR; STENSTROM, 2005).

Tabela 5-11: Síntese de resultados, em termos de medianas, para produção de biogás e concentração de seus constituintes.

Fase Operacional	Vazão Ar (mL/min)	Produção de Biogás (L/d)	CH ₄ (%)	H ₂ S (ppm)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
Fase 1	0	78	65,0	1.358,5	-	-
Fase 2	30	137	51,5	45,0	5,2	41,5
Fase 3	40	156	41,0	8,0	7,3	45,0

Fonte: dados da pesquisa.

Adicionalmente, avaliando a Tabela 5-11 por meio da comparação da produção de metano nas fases 1, 2 e 3, ao considerar as concentrações de metano e a produção diária de biogás (L/d) e calculando-se a produção volumétrica, conclui-se que a produção de metano na fase 2 foi de 71 L_{CH₄}/d e na fase 3 foi de 64 L_{CH₄}/d, portanto foram maiores que na fase 1, que apresentou produção de 51 L_{CH₄}/d. Conclui-se, assim, que nessas configurações operacionais a microaeração não comprometeu o processo de produção de metano no reator.

Novamente, quanto à remoção de H_2S , o aumento da taxa de microaeração da fase 2 para a fase 3 foi suficiente para promover o aumento dos níveis de remoção de H_2S no biogás. No entanto, os níveis de diluição foram mais intensos na fase 3, certamente devido a essa maior taxa de microaeração utilizada, como pode ser constatado na Figura 5-7 e na Tabela 5-11.

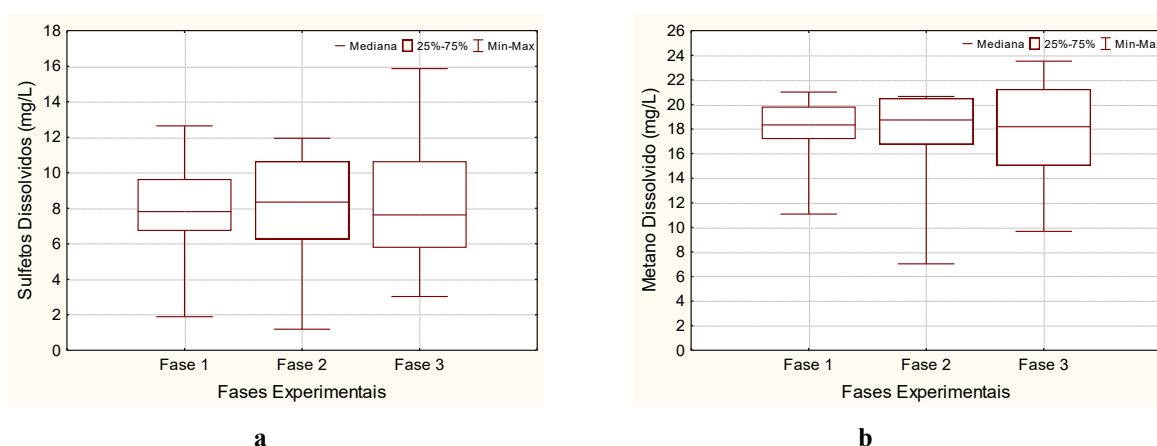
Essa diluição do biogás produzido durante a operação de reator UASB microaerado pode ter um lado negativo, pelo fato de haver considerável perda de valor energético no biogás. No entanto, essa diluição não compromete, pelo menos teoricamente, sua utilização como recurso energético, pois a aplicação em cogeração energética (elétrica e térmica) requer teor de metano no biogás não abaixo de 40 a 45%. Valores menores que esses podem efetivamente criar problemas operacionais (FACHAGENTUR, 2010). Mas, na verdade, essa técnica de dessulfurização tem muitas vantagens, como relatado para digestores anaeróbios em geral, e a desvantagem óbvia na perspectiva da obtenção de um biogás de alta qualidade, com alta concentração de metano e baixas concentrações de nitrogênio e oxigênio, como o gás natural (FACHAGENTUR, 2010).

Com base nos gráficos Box-Whiskers, apresentados na Figura 5-8, foram analisados os valores encontrados nas três fases operacionais testadas, para as concentrações de metano e sulfetos dissolvidos no efluente tratado do reator UASB. Por meio de uma avaliação simples dos dados, conclui-se que a aplicação da microaeração na manta de lodo não teve efeito positivo na redução dos níveis de metano e sulfetos dissolvidos. Por meio da análise da mediana dos dados avaliados, obteve-se que os níveis de sulfetos dissolvidos permaneceram, nas três fases operacionais, próximos a 8 mg/L (Figura 5-8). Por outro lado, percebeu-se que as concentrações de metano dissolvido permaneceram, para as três fases testadas, em torno de 18 mg/L, também quanto à mediana (Figura 5-8).

Contrariamente, era esperada a remoção desses gases dissolvidos por meio da técnica de microaeração. No contexto do metano dissolvido, era esperada a diminuição dos níveis no efluente tratado, devido ao efeito de stripping (ou ar de arraste) potencialmente promovido pelo fluxo ascendente das bolhas de ar para o biogás. Em se tratando dos sulfetos dissolvidos, esperava-se que o efeito da oxidação, química e bioquímica, auxiliasse o controle desse composto no efluente tratado. Neste sentido, o possível sucesso dessa técnica poderia evitar a utilização de equipamentos externos ao reator UASB para o controle dos gases dissolvidos, evitando-se custos adicionais para o controle de odor e corrosão e o lançamento de gases de efeito estufa. Especula-se que a falta de êxito da remoção de sulfetos dissolvidos possa estar

relacionada a problemas de má difusão do ar e oxigênio dissolvido na massa líquida. Quanto a não remoção de metano dissolvido, é possível que tenha ocorrido a formação de bolhas de ar relativamente grandes, prejudicando o efeito de ar arraste – *stripping*. Uma opção seria a de aumentar a taxa de microaeração para otimizar efeito de stripping no meio líquido do reator UASB, de forma a otimização da técnica e diminuição da pressão parcial do gás metano no separador trifásico.

Figura 5-8: a) Concentrações de sulfetos dissolvidos no efluente para as fases operacionais 1 (N = 10), 2 (N = 10) e 3 (N=35); e b) concentração de metano dissolvido no efluente para as fases operacionais 1 (N = 10), 2 (N = 10) e 3 (N = 35).



Fonte: dados da pesquisa.

5.2.2 Microaeração com incremento de recirculação de biogás

Como nas fases preliminares de estudo da microaeração, item 5.2.1, não houve eficiência de remoção dos gases dissolvidos, o que é o objetivo desta pesquisa, novas fases foram planejadas, visando utilizar os princípios da microaeração, mesclados com a recirculação de biogás, com o objetivo de potencializar a difusão de ar na massa líquida a ser tratada. Neste viés, a Tabela 5-12 apresenta as condições operacionais estudadas para o objetivo específico referente à microaeração em reatores UASB incrementada por meio da recirculação de biogás. A recirculação e a microaeração foram aplicadas, nestas condições, no leito de lodo do reator UASB (a 1 metro da base do reator). A fase 1 foi denominada controle, ou seja, o reator UASB foi operado de modo a manter a condição padrão anaeróbio convencional. A fase 2 foi operada por meio da manutenção de condição microaeróbia no reator, com vazão de ar de 70 mL/min e sem recirculação. O tempo de retenção de biogás nesta fase foi de 17 minutos. A fase 3 foi operada por meio da manutenção de condição microaeróbia, com vazão de ar de 30 mL/min e recirculação de biogás aplicada de 450 L/d. O tempo de retenção de biogás nesta fase foi de 27 minutos. Já a quarta, e última fase, foi estudada com base nas seguintes características: aplicação de vazão de microaeração de 70 mL/min de ar e recirculação de

biogás de 450 L/d. O tempo de retenção de biogás nesta fase foi de 20 minutos. Os reatores foram operados com vazão aproximada de 1.500 L.d⁻¹ e com TDH de 7 horas.

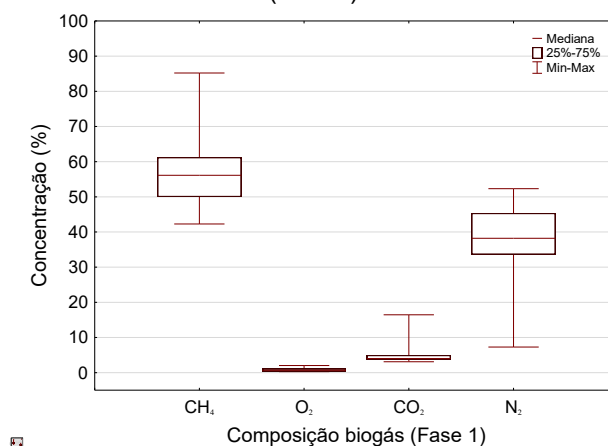
Tabela 5-12: Síntese condições operacionais e resultados obtidos com a técnica de microaeração e recirculação de biogás.

Fase Operacional	Vazão Ar (mL/min)	Recirculação (L/d)	Produção de Biogás (L/d)	CH ₄ (%)	H ₂ S (ppm)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
Fase 1	0	0	84,1	56,1	1.647,0	0,7	38,2
Fase 2	70	0	156,2	17,5	75,7	10,7	64,9
Fase 3	30	450	117,8	22,8	452,7	8,4	64,5
Fase 4	70	450	118,8	24,1	351,8	9,9	61,9

Fonte: dados da pesquisa.

A técnica de microaeração foi testada com o objetivo primeiro de conseguir a remoção de gases dissolvidos em efluente de reatores UASB. A remoção de sulfeto de hidrogênio em biogás com reator microaerado foi foco secundário deste objetivo. Nas Figuras 5-9 a 5-12 estão os resultados do monitoramento do biogás gerado durante a operação dos reatores UASB, em termos de composição de metano, oxigênio, gás carbônico e nitrogênio gasoso. Na fase 1 (Figura 5-9), a concentração de metano no biogás foi de 56%, valor próximo aos tipicamente encontrados na literatura, com produção volumétrica de 47 L_{CH₄}/d. O oxigênio manteve-se em torno de 0,7% e o nitrogênio em torno de 38%. A fase 1 foi considerada a fase-controle (anaeróbia) dos experimentos realizados no período de monitoramento para a técnica de microaeração.

Figura 5-9: Composição de biogás gerado na condição anaeróbia de operação do reator UASB (fase 1).



Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-13 estão os valores de estatística descritiva básica encontrados durante a operação do reator UASB fase 1. Por meio da avaliação desses dados, constata-se que os

resultados foram semelhantes aos valores de composição do biogás, tipicamente encontrada em reatores UASB, tratando esgotos domésticos.

Tabela 5-13: Estatística descritiva para composição do biogás gerado na condição anaeróbia do reator - fase 1. Dados em porcentagem, exceto H₂S que se encontra em ppm.

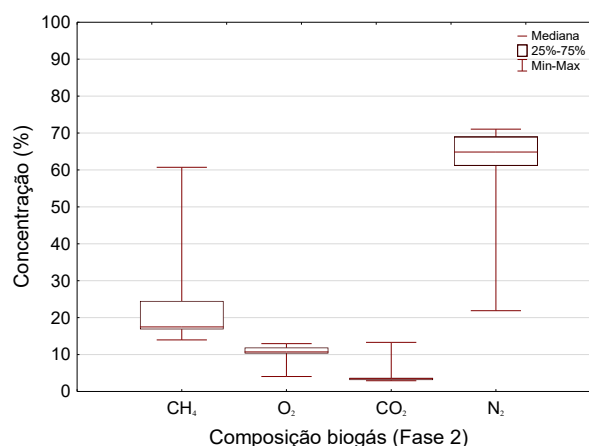
	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
CH ₄	41	57,0	56,1	42,3	85,2	9,5	16,6
H ₂ S	41	1.641,0	1.647,0	1.205,0	2.022,7	202,0	12,3
O ₂	41	0,8	0,7	0,3	2,0	0,5	57,4
CO ₂	41	4,8	4,0	3,1	16,5	2,3	48,5
CO	41	25,2	2,0	0,0	106,0	30,9	122,7
N ₂	41	37,2	38,2	7,3	52,3	11,2	30,0

Fonte: dados da pesquisa.

Na Figura 5-10 estão os valores encontrados por meio dos resultados de monitoramento de biogás de reator UASB microaerado com 70 mL/min e sem recirculação de biogás, fase 2. Constatou-se a diluição em termos de metano (17,5%), assim como o aumento nas concentrações de oxigênio (10,7%) e nitrogênio (65%), descritos na Tabela 5-14. A produção volumétrica de metano, nessa fase, foi de 27 L_{CH₄}/d, portanto bem menor que na fase controle. O aumento de oxigênio e diminuição do metano em biogás é especialmente preocupante em termos de segurança. Por exemplo, as faixas de concentrações entre 85 e 95% de ar e 5 e 15% de metano em volume podem levar à combustão (KRAYZELOVA et al., 2015). Segundo Matsuura et al. (2015), a concentração mínima de metano, passível de ser aproveitada do ponto de vista energético, é de 30%. Já em relação à pesquisa desenvolvida por Castro (2017), que introduziu vazão de fluxo de ar de 20 mL/min, aplicado à 3 metros do fundo do reator UASB (final da manta lodo) piloto tratando esgoto doméstico, e com mesmo TDH, 7 horas, alcançou elevada eficiência, em termos de concentração, com remoção de 97% de H₂S e alta estabilidade de dados. Biogás apresentou concentrações de 52% de CH₄.

Portanto, esses resultados, e os do item 5.2.1, apontaram que a aplicação de menores vazões pode conduzir à formação de biogás mais concentrado em metano, se comparado, por exemplo, aos resultados obtidos e apresentados na Tabela 5.14 e Figuras 6-10 a 6-12.

Figura 5-10: Composição de biogás gerado na condição microaerada, sem recirculação de biogás, fase 2.



Fonte: dados da pesquisa.

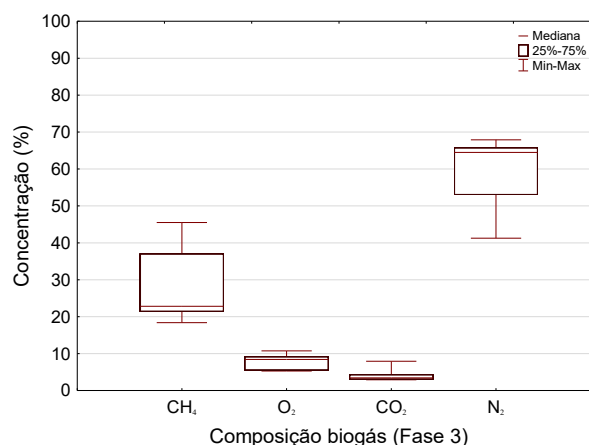
Tabela 5-14: Estatística descritiva para composição do biogás na condição microaerada, sem recirculação de biogás - fase 2. Dados em porcentagem, exceto H₂S que se encontra em ppm.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Coef. Var.
CH ₄	13	23,1	17,5	14,0	60,7	12,3	53,2
H ₂ S	13	185,5	75,7	3,0	803,0	250,8	135,2
O ₂	13	10,6	10,7	4,1	13,0	2,3	21,4
CO ₂	13	4,3	3,5	2,9	13,3	2,8	64,9
CO	13	6,4	0,7	0,0	29,0	11,5	178,5
N ₂	13	61,8	64,9	21,9	71,1	12,8	20,8

Fonte: dados da pesquisa.

A Figura 5-11 refere-se aos valores encontrados para a composição de biogás gerado durante a fase 3, com condição microaerada de 30 mL/min e vazão de recirculação de biogás de 450 L/d. A aplicação de vazão mais moderada do que a empregada na fase 2 acabou por promover a obtenção de um biogás relativamente mais concentrado, em termos de metano, com mediana de 22,8%, e oxigênio mais diluído, com mediana de 8,4% (Tabela 5-15). A produção volumétrica de metano foi de 27 L_{CH₄}/d, portanto, também menor que a produção diária do reator controle. Entretanto, se comparado com dados citados no item 5.2.1 e relatado em Castro (2017), a concentração de metano pode ser considerada bem mais baixa. Especula-se que a aplicação da microaeração no leito de lodo (1 metro do fundo do reator – zona de digestão) possa estar sendo usado para conversão da matéria orgânica, ao utilizar oxigênio comoceptor final de elétrons.

Figura 5-11: Composição de biogás gerado na condição microaerada, com recirculação de biogás, fase 3.



Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-15: Estatística descritiva para composição do biogás na condição microaerada, com recirculação de biogás - fase 3. Dados em porcentagem, exceto H₂S que se encontra em ppm.

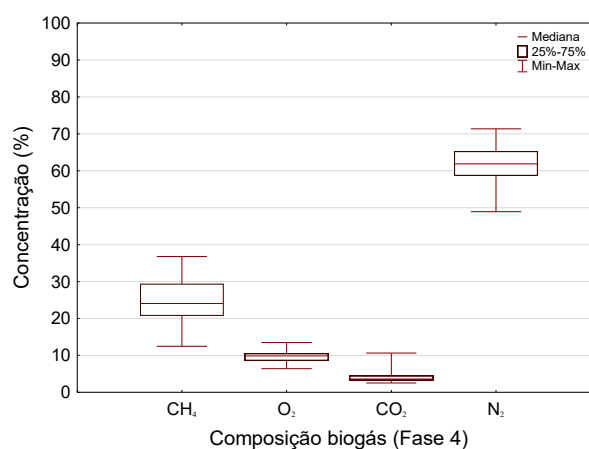
	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Coef. Var.
CH ₄	11	27,9	22,8	18,4	45,5	9,2	32,8
H ₂ S	11	433,5	452,7	53,3	558,0	140,4	32,4
O ₂	11	8,0	8,4	5,3	10,8	1,8	23,1
CO ₂	11	4,0	3,4	2,9	7,9	1,5	36,7
CO	11	48,8	52,7	20,0	67,3	15,7	32,2
N ₂	11	60,1	64,5	41,3	67,9	8,7	14,4

Fonte: dados da pesquisa.

Na Figura 5-12 estão os valores da composição de biogás gerado durante condição microaerada com vazão de 70 mL/min e recirculação de biogás com vazão de 450 L/d, denominada fase 4. Não era esperado que o metano apresentasse, no biogás, concentração mais elevada do que nas demais fases, em torno de 24%, e o oxigênio ficou bem próximo ao encontrado na fase 2 (mesma taxa de aplicação de ar), com concentração de 9,9% (Tabela 5-16). A produção volumétrica de metano foi de 28,5 L_{CH₄}/d. Por meio da avaliação dos dados obtidos, para diferenças entre a produção volumétrica de metano no biogás, nas fases operacionais estudadas, verificou-se prejuízo, em termos de produção de metano no reator, ao apresentar redução de quase 50%, da fase anaeróbia para as fases microaeradas. Deve-se avaliar com bastante cuidado esse resultado, uma vez que, como discutido no item 5.2.1, para as condições testadas em tais circunstâncias (aplicação de ar no final zona de manta de lodo do reator UASB), preliminarmente, para a técnica de microaeração, não houve prejuízo aparente quanto à produção volumétrica de metano nas fases microaeróbias. Conclui-se, portanto, que um dos fatores que podem ter afetado a produção de metano nas fases microaeradas é o ponto de aplicação da microaeração, ou seja, a aplicação da microaeração no início da zona de leito de lodo do reator UASB, o que poderia estar influenciando a redução da produção de metano no Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG 101

reator, devido à possível utilização do oxigênio como aceptor final de elétrons para degradação da matéria orgânica, como já discutido para fase 3. Destaca-se também que a produção volumétrica de CO₂ aumentou de 3,4 L/d na fase 1 (anaeróbia) para 5,5 L/d na segunda fase, e de 4 L/d na fase 3 e de 4,3 L/d na fase 4, o que poderia ser indicativo de mudança de rota metabólica dos microrganismos no leito de lodo do reator UASB, devido à presença de oxigênio. Dados complementares mostram incorporação de oxigênio na massa líquida, efluente ao reator UASB, já que OD passou de 0,3 mg/L (medido no esgoto bruto) para 2,6, 2,4, 1,5, e 2,7 mg/L nas fases 1, 2, 3 e 4 (Tabelas 6-63 a 6-66), respectivamente.

Figura 5-12: Composição de biogás gerado na condição microaerada, com recirculação de biogás, fase 4.



Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-16: Estatística descritiva para composição do biogás na condição microaerada, com recirculação de biogás - fase 4. Dados em porcentagem, exceto H₂S que se encontra em ppm.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
CH ₄	18	24,0	24,1	12,5	36,8	6,6	27,3
H ₂ S	18	386,9	351,8	38,5	638,0	148,8	38,5
O ₂	18	9,9	9,9	6,4	13,5	1,9	19,3
CO ₂	18	4,5	3,6	2,5	10,6	2,4	52,7
CO	18	2,1	2,0	0,3	5,3	1,2	53,8
N ₂	18	61,6	61,9	48,9	71,4	6,5	10,5

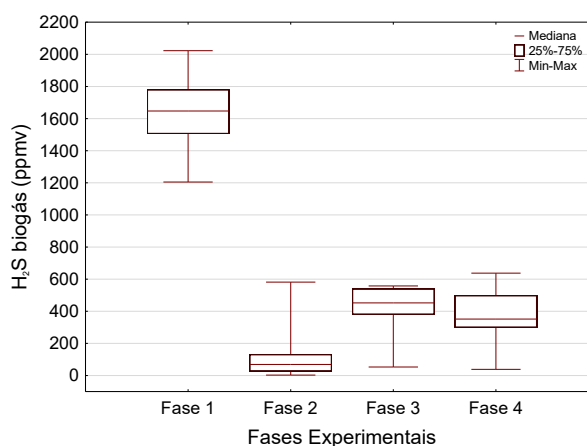
Fonte: dados da pesquisa.

Após avaliação dos dados apresentados na Figura 5-13, constata-se que, com a aplicação da técnica de microaeração empregada na fase 2, houve grande eficiência de remoção de H₂S no biogás, da ordem de 95%, contra 72% obtido na fase 3 e 79% obtido na fase 4. Esses resultados evidenciam que o emprego da recirculação de biogás não foi positivo para potencializar a remoção de sulfeto de hidrogênio em biogás. Entende-se que o mesmo da utilização de elevado tempo de retenção de biogás, da faixa de 20 a 27 minutos, associados à recirculação de biogás, não foi suficiente para otimizar totalmente o efeito de oxidação do

H₂S, que, segundo Ramos et al. (2014), ocorre no ambiente do separador trifásico, mais especificamente, nas paredes do *headspace* ou na interface gás-líquido. Segundo os autores, esse ambiente é igualmente favorável ao crescimento de bactérias oxidadoras de sulfetos.

Portanto, o biogás gerado durante a melhor fase, fase 2 (sem recirculação), poderia ser misturado ao biogás, sem maiores problemas de operação em sistemas de geração de energia, pois apresenta qualidade adequada, com concentração de H₂S menor do que a máxima recomendada por Peu et al. (2012), que é de 100 ppm. Fica claro que o problema da presença de oxigênio no biogás deverá ser avaliado, se for considerada a possibilidade de utilização de biogás para esse fim. Sugere-se o aprofundamento das pesquisas nesse sentido, utilizando, como meio de microaeração, gás sintético com maiores concentrações de oxigênio, ao invés do emprego de ar atmosférico. Desta forma, entende-se haver a possibilidade do emprego de menores vazões de microaeração, com efeito na diminuição da velocidade ascensional das bolhas de gás e, conseqüentemente, maior possibilidade de aumento da difusão e do tempo de contato, como também o aproveitamento do oxigênio na massa líquida e a menor diluição do biogás por nitrogênio molecular, além do aumento do tempo de retenção de gás no *headspace* do separador trifásico. Os resultados revelam que há diferenças estatisticamente comprovadas apenas entre as fases 1 e 2, 1 e 3 e 1 e 4, ou seja, entre a condição anaeróbia e as demais microaerada, Figura 5-13. Estudos realizados por Castro (2017) indicaram ser a técnica de microaeração para condição de microaeração de 30 mL/min, em diferentes pontos no reator UASB (1 e 3 m da base do reator), bastante eficiente na remoção de H₂S em biogás. Esses estudos demonstraram remoção de H₂S da ordem de 95%, com concentração final, em biogás, em torno de 50 ppmv.

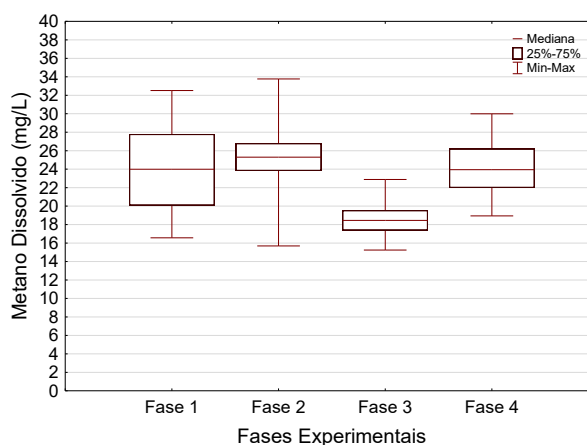
Figura 5-13: Composição de biogás gerado, em termos de H₂S, nas condições operacionais estudadas.



Fonte: dados da pesquisa.

Os resultados apresentados na Figura 5-14 revelam que praticamente não houve remoção de metano dissolvido no efluente do reator UASB por meio do emprego da técnica de microaeração e com incremento de recirculação. Os valores mantiveram-se próximos dos valores comumente encontrados para reator tipicamente anaeróbios, ou seja, sem microaeração. No presente estudo, o reator-controle (fase 1) apresentou-se com concentração de metano dissolvido da ordem de 24 mg/L, em termos de mediana (Tabela 5-17). Remoção tímida foi obtida na fase 3, da ordem de 23%, com efluente contendo 18,5 mg/L. A fase 2 apresentou valor de concentração de 25 mg/L e a fase 4 com valor de 24 mg/L. Testes revelaram diferença estatisticamente comprovada apenas na fase 3 em relação às demais (Testes estatísticos nos anexos). Não houve diferenças estatisticamente comprovadas para nenhuma outra combinação de pares de fases testadas. Era esperado que o aumento do fluxo de aplicação de microaeração no reator adaptado conduziria a uma menor pressão parcial de CH₄ sob a atmosfera interna do headspace do reator UASB, o que cogitava-se favorecer a dessorção de metano, fato não constatado, Tabela 5-17, para todas as fases ora representadas.

Figura 5-14: Metano dissolvido no efluente do reator UASB nas diversas fases operacionais avaliadas.



Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-17: Estatística descritiva para parâmetro metano dissolvido, em mg.l⁻¹.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	49	23,9	24,0	16,6	32,5	4,4	18,4
Fase 2	14	25,0	25,3	15,7	33,8	4,2	16,9
Fase 3	13	18,6	18,5	15,2	22,9	2,2	12,0
Fase 4	17	24,3	23,9	18,9	30,0	3,1	12,6

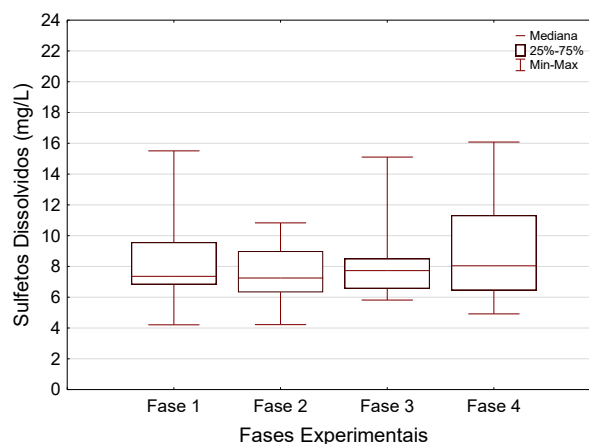
Fonte: dados da pesquisa.

Assim como para o metano dissolvido, a aplicação de microaeração não levou à remoção de sulfetos dissolvidos em efluente do reator UASB operado de acordo com as características descritas neste item. Em todas as fases testadas (Figura 5-15), o efluente do reator UASB-Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG 104

piloto apresentou concentração final de sulfetos dissolvidos em torno de 8 mg/L (Tabela 5-18), não apresentando, portanto, diferenças estatisticamente comprovadas entre si. Entende-se que o problema de difusão de oxigênio pode estar influenciando os possíveis mecanismos de conversão/remoção de sulfetos, apesar do efluente do reator acusar concentração relativamente elevada de oxigênio dissolvido, em torno de 2,5 mg/L, em todas as fases testadas (Tabelas 5-20 a 5-24). Além de haver possibilidade da ocorrência da utilização de parte do oxigênio dissolvido para outras rotas metabólicas. Castro (2017) não encontrou condições de remoção de sulfetos em efluente de reator UASB ao aplicar a técnica de microaeração com vazão de aplicação de 30 mL/min em dois pontos diferentes no corpo do reator, a 1 e 3 m de altura a partir da base do reator, com relação LO_2/L_{esgoto} igual a 0,005. Na fase com aplicação de microaeração a 3 m, a concentração de sulfetos dissolvidos ficou em torno de 10 mg/L, tanto para o reator-controle quanto para o reator microaerado. Já para a fase com aplicação ar a 1 m (zona de digestão), a concentração de sulfetos dissolvidos ficou em torno de 8 mg/L, tanto para o reator-controle quanto para o reator microaerado.

A introdução de microaeração associada à recirculação de biogás, nesta pesquisa, não foi eficiente para remoção do sulfeto dissolvido no efluente, em contradição aparente aos resultados reportados em estudos, Fdz-Polanco et al. (2009) e Díaz et al. (2011), para tratamento de lodo em digestores anaeróbios, onde outros autores encontraram eficiências de remoção de sulfeto dissolvido, acima de 85 %, utilizando-se da microaeração em conjunto com recirculação do biogás, entretanto sabe-se que a carga de sulfeto de hidrogênio gerada nestes reatores são bem mais elevadas, podendo-se relativizar estas altas eficiências encontradas nos digestores anaeróbios.

Figura 5-15: Sulfetos dissolvidos no efluente do reator UASB nas diversas fases operacionais avaliadas.



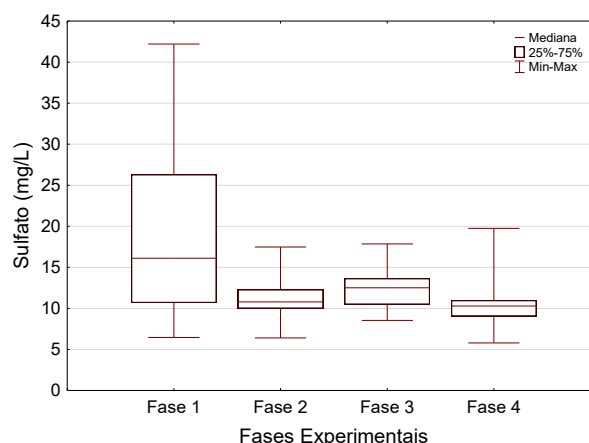
Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-18: Estatística descritiva para parâmetro sulfetos dissolvidos, em mg.l⁻¹

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	40	8,3	7,4	4,2	15,5	2,5	29,8
Fase 2	13	7,6	7,3	4,2	10,8	1,9	24,7
Fase 3	9	8,2	7,7	5,8	15,1	2,8	34,0
Fase 4	17	9,0	8,0	4,9	16,1	3,4	38,0

Fonte: dados da pesquisa.

O monitoramento do parâmetro sulfato também foi realizado (Figura 5-16). De acordo com a Tabela 5-19, as concentrações de sulfato encontradas entre a fase-controle (16 mg/L) e as fases microaeradas (faixa de 10 a 12 mg/L), diminuíram. No entanto, esperava-se o aumento de sulfatos após aplicação da microaeração (possibilidade de oxidação de sulfetos a sulfatos). Esse resultado corrobora a afirmação de não ter ocorrido remoção de sulfetos dissolvidos entre as condições operacionais testadas.

Figura 5-16: Sulfato no efluente do reator UASB nas diversas fases operacionais avaliadas.

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-19: Estatística descritiva para parâmetro sulfato, em mg.l⁻¹

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	36	19,1	16,1	6,5	42,2	10,4	54,2
Fase 2	13	11,5	10,8	6,4	17,5	3,1	27,1
Fase 3	9	12,4	12,5	8,5	17,9	2,9	23,5
Fase 4	14	10,6	10,3	5,8	19,7	3,3	31,5

Fonte: dados da pesquisa.

5.2.2.1 Resultados complementares de DQO, temperatura, OD, Ssed, pH, condutividade e ORP

Nas Tabelas 5-20 a 5-24 estão os resultados complementares em termo de pH, temperatura, OD, potencial redox, condutividade e sólidos sedimentáveis. Os resultados apontam que

houve piora da qualidade do efluente do reator UASB, em termos de sólidos, para as fases 3 e 4, quando da utilização da recirculação de biogás, ou seja, possibilidade de arraste de sólidos. Já a temperatura do líquido manteve-se em torno da temperatura ambiente durante todo o período de monitoramento. O pH manteve-se próximo a neutralidade, em torno de 7,3, em todas as fases avaliadas.

Tabela 5-20: Parâmetros adicionais monitorados a partir do esgoto bruto.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Coef. Var.
pH	31	7,6	7,7	6,1	7,9	0,3	4,1
Temp. (°C)	29	23,1	23,8	7,6	26,9	3,5	15,4
OD (mg/L)	25	0,7	0,3	0,1	4,6	1,1	148,5
ORP (mV)	24	-148,9	-129,7	-303,8	-20,1	121,2	-81,4
Cond. (uS.cm)	6	869,3	875,0	847,0	889,0	18,1	2,1
S. sed (mL/L)	40	4,2	3,5	0,8	15,0	2,7	65,4

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-21: Parâmetros adicionais monitorados a partir do efluente do UASB para fase 1.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
pH	40	7,2	7,3	5,2	7,6	0,4	5,6
Temp. (°C)	34	22,3	21,8	18,4	29,6	2,8	12,7
OD (mg/L)	29	2,2	2,6	0,1	4,1	1,0	44,9
ORP (mV)	30	-111,5	-154,3	-293,0	186,7	113,0	-101,4
Cond. (uS.cm)	15	764,2	745,0	695,0	1002,0	72,9	9,5
S. sed (mL/L)	41	0,6	0,4	0,0	3,0	0,6	95,1

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-22: Parâmetros adicionais monitorados a partir do efluente do UASB para fase 2.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Coef. Var.
pH	8	7,3	7,3	6,9	7,4	0,1	2,0
Temp. (°C)	7	20,3	20,0	18,0	22,8	1,9	9,3
OD (mg/L)	8	2,4	2,4	1,5	3,1	0,5	20,9
ORP (mV)	8	-104,9	-101,6	-202,7	-15,8	93,9	-89,5
Cond. (uS.cm)	0						
S. sed (mL/L)	15	0,8	0,5	0,1	4,0	1,0	113,1

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-23: Parâmetros adicionais monitorados a partir do efluente do UASB para fase 3.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
pH	13	7,3	7,3	7,0	7,6	0,1	1,9
Temp. (°C)	13	25,0	25,6	21,1	29,8	2,5	10,1
OD (mg/L)	6	1,3	1,5	0,1	2,2	0,7	57,0
ORP (mV)	5	-10,4	-12,8	-19,4	-0,1	8,5	-81,8
Cond. (uS.cm)	0						
S. sed (mL/L)	12	2,5	2,3	0,8	4	1,2	46,9

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-24: Parâmetros adicionais monitorados a partir do efluente do UASB para fase 4.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Coef. Var.
pH	18	7,1	7,3	5,2	7,5	0,6	8,1
Temp. (°C)	14	20,9	21,3	17,0	24,5	1,9	8,9
OD (mg/L)	14	2,8	2,7	1,9	3,7	0,6	21,3
ORP (mV)	13	-166,6	-196,2	-248,7	178,0	108,0	-64,8
Cond. (uS.cm)	14	789,6	745,5	503,0	1077,0	138,7	17,6
S. sed (mL/L)	15	1,0	1,0	0,0	2,0	0,7	67,8

Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-25 tem-se os valores de DQO durante as fases de operação do reator UASB. Os resultados demonstram que houve eficiências de remoção muito próximas, em torno de 57%, em todas as fases testadas, o que evidencia que a microaeração e recirculação aparentemente não afetou as condições de remoção de matéria orgânica no reator, mas poderá ter alterado a remoção efetiva de DQO solúvel.

Tabela 5-25: Concentração, em termos de DQO, para as diversas fases operacionais.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	34	447	392	154	1.000	220	49
Fase 1	34	211	174	47	673	118	56
Fase 2	13	182	170	117	315	50	27
Fase 3	7	179	167	119	256	48	27
Fase 4	11	189	153	117	398	85	45

Fonte: dados da pesquisa.

5.3 Utilização de câmara de dessorção (CD) com foco na remoção de gases dissolvidos em efluente de reatores UASB.

5.3.1 Condição B: baixa Carga Hidráulica Superficial, posição da CD junto à base do reator

Por questões práticas, a Tabela 5-26, de dados das condições operacionais testadas e apresentadas no capítulo de metodologia é rerepresentada na sequência, por facilitar a interpretação dos resultados a serem discutidos.

Tabela 5-26: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação na base do reator UASB.

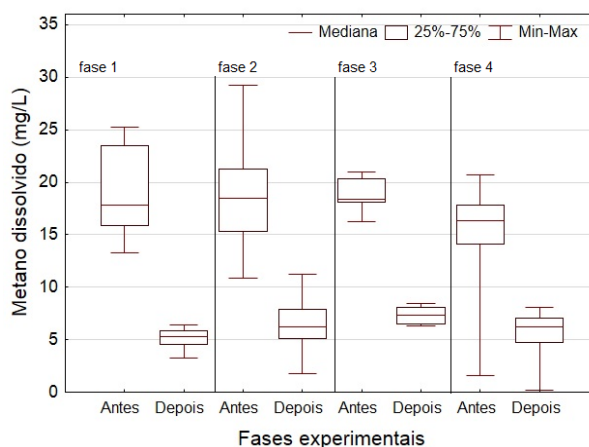
Fases Operacionais	Vazão de Exaustão (L.min ⁻¹)	Número de Renovações (h ⁻¹)	Altura Queda na CD (m)	Relação entre vazões rQ (gás/líquido)	CHS (m ³ .m ⁻² .min ⁻¹)
Fase 1 - B-1 ^a	1,6	12	1,0	1,5	0,132
Fase 2 - B-2 ^a	1,6	24	0,5	1,5	0,132
Fase 3 - B-3 ^a	1,2	18	0,5	1,15	0,132
Fase 4 - B-4 ^a	0,8	12	0,5	0,8	0,132

Fonte: dados da pesquisa.

5.3.1.1 Metano

Nas Figura 5-17 e 5-18 estão, respectivamente, as concentrações de metano dissolvido (antes e após tratamento via CD) e suas respectivas eficiências de remoção. Para essa técnica, foram encontradas altas eficiências de remoção em todas as fases operacionais testadas, em geral apresentando redução de 17-19 mg.L⁻¹ (antes do tratamento pela CD) para 5-7 mg.L⁻¹ (após tratamento), como confirmado nas análises estatísticas.

Figura 5-17: Resultados para concentrações de metano dissolvido antes e após utilização da técnica CD.

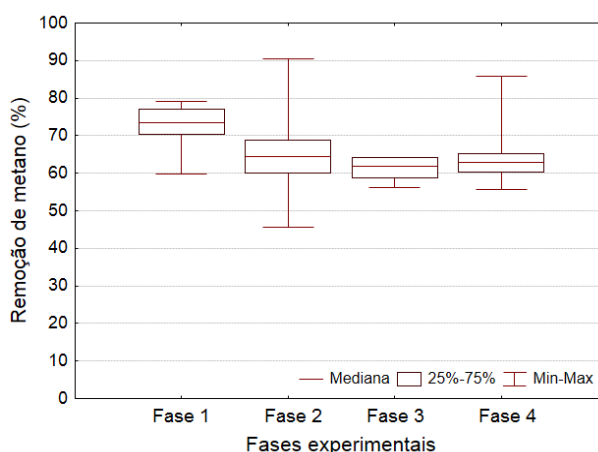


Fonte: dados da pesquisa.

Com base na Figura 5-18, pode-se depreender que altas eficiências de remoção de metano foram encontradas para a fase 1 (mediana de 73%), contra 62-63% observadas nas demais fases, o que indica que as condições operacionais adotadas na fase 1, sobretudo, maior altura de queda livre no interior da CD (1,0 m), favoreceram a maior dessorção de metano dissolvido. Nota-se, para a altura de queda livre específica adotada nas fases 2, 3 e 4 (0,5 m), que as diferentes taxas de exaustão aplicadas não foram suficientes para promover melhoria em termos de eficiências de remoção de metano, indicando que a turbulência causada pela queda livre no interior da câmara pode ter sido o fator governante no processo de remoção de metano, ou seja, a agitação do meio líquido. No entanto, não houve diferenças estatísticas entre todas as fases testadas, no que diz respeito à eficiência de remoção de metano (método não paramétrico, Kruskal-Wallis, amostras independentes, com nível de significância de 5%).

Em estudos anteriores realizados por Souza e Chernicharo (2011), também utilizando a técnica de CD para remoção de gases dissolvidos, foram relatadas menores eficiências de remoção de metano, na faixa de 33 a 39%, mas os autores testaram cargas hidráulicas superficiais inferiores ($0,048-0,060 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) e também menor taxa de renovação do ar (11 h^{-1}). A altura de queda livre foi basicamente a mesma utilizada nas fases 2, 3 e 4 do presente estudo (0,45 m). Essas eficiências são mais baixas do que as obtidas neste estudo, que mostraram ser consistentemente acima de 60%. Tabela 5-27), o que pode ser atribuído às taxas de aplicação de carga hidráulica superficial relativamente pouco superiores ($0,132 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) e as taxas de renovação do ar (12 a 24 h^{-1}) aplicada.

Figura 5-18: Resultados obtidos para a técnica de CD: eficiências de remoção de metano.



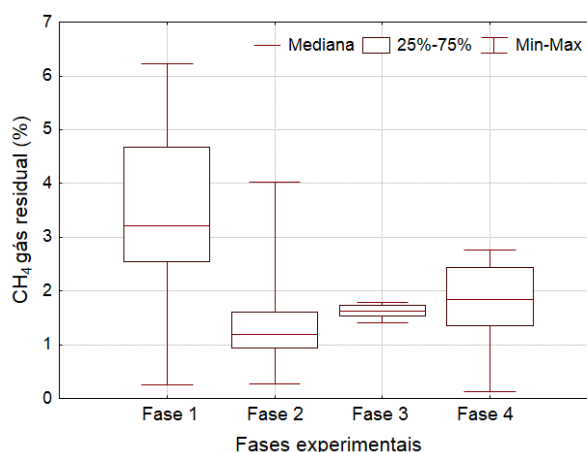
Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-27: Estatística descritiva das eficiências de remoção de metano dissolvido.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	6	72,2	73,5	59,7	79,3	7,0	9,7
Fase 2	35	64,8	64,5	45,7	90,4	9,4	14,6
Fase 3	7	61,4	61,9	56,2	64,2	3,0	4,9
Fase 4	14	64,6	62,9	55,7	85,8	7,8	12,1

Fonte: dados da pesquisa.

Como esperado, as concentrações de metano no gás residual (*headspace* da CD) foram maiores nas fases com as taxas mais baixas de exaustão, fases 1 e 4 (Figura 5-19). No entanto, não houve diferenças estatisticamente comprovadas entre as fases testadas, em relação ao metano no gás residual (método não paramétrico, Kruskal-Wallis, amostras independentes, com nível de significância de 5%), indicando apenas uma tendência.

Figura 5-19: Concentração de metano no gás residual ao utilizar técnica de CD.

Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-28 estão os dados de estatística descritiva básica para dados de metano em gás residual. Esses resultados indicam que o gás residual variou, em termos de concentração de metano, entre 1,2 e 3,2%.

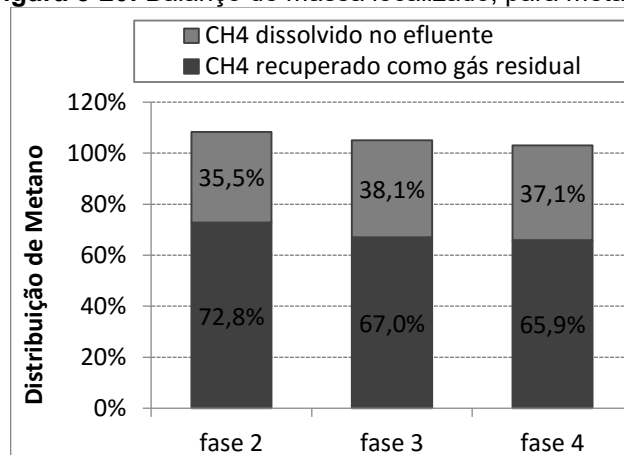
Tabela 5-28: Estatística descritiva das concentrações de metano no gás residual (%_v).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	6	3,4	3,2	0,3	6,2	2,0	60,5
Fase 2	35	1,4	1,2	0,3	4,0	0,8	57,0
Fase 3	7	1,6	1,6	1,4	1,8	0,1	8,1
Fase 4	14	1,8	1,8	0,1	2,8	0,8	42,6

Fonte: dados da pesquisa.

A Figura 5-20 ilustra o balanço de massa localizado para o metano. O balanço de massa localizado se refere ao balanço de massa referente unicamente à unidade de Câmara de Dessorção. Do total de metano dissolvido no efluente do reator UASB, para as fases 2, 3 e 4, a recuperação de metano como gás residual foi próximo aos valores de eficiência de remoção, da ordem de 65%.

Figura 5-20: Balanço de massa localizado, para metano.

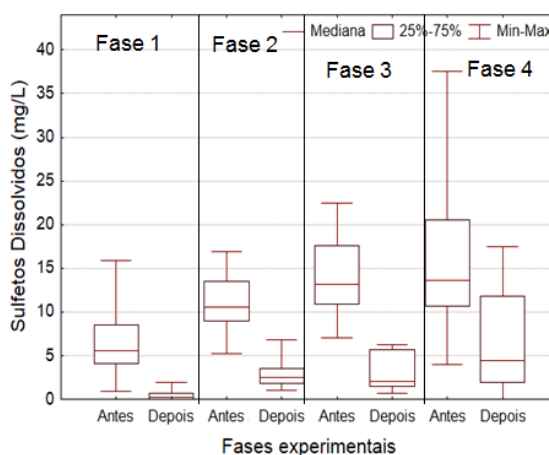


*Dados fase 1 – B.1 foram inconclusivos e, desta forma, não foram apresentados.
Fonte: dados da pesquisa.

5.3.1.2 Enxofre

Nas Figuras 5-21 e 5-22 estão, respectivamente, as concentrações de sulfeto dissolvido (antes e após tratamento via CD) e as eficiências da remoção. Em termos de medianas, as concentrações após a CD foram inferiores a 5 mg.L^{-1} , o que indica que houve efetividade no tratamento, porém com resultados relativamente dispersos, em especial na fase 4, o que pode estar associado com as grandes variações também detectadas antes da entrada da unidade.

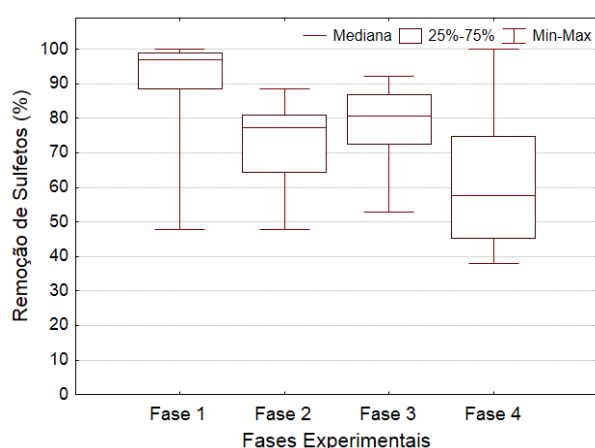
Figura 5-21: Resultados obtidos para a técnica CD: concentrações de sulfetos dissolvidos antes e após.



Fonte: dados da pesquisa.

A maior eficiência de remoção de sulfetos foi obtida na fase 1, mediana de 97% (Tabela 5-29), o que indica, novamente, que a maior altura de queda livre adotada na fase 1 (1,0 m), associada à maior relação entre vazões ($rQ = 1,5$), favoreceu os processos de dessorção e/ou oxidação de sulfetos. Altas eficiências foram também obtidas nas fases 2 e 3 (os valores da mediana de 77 e 80%, respectivamente), enquanto a menor eficiência foi detectada na fase 4 (valor médio de 57%), que certamente foi prejudicada pela menor relação entre vazões ($rQ = 0,8$) adotada. Nesta última fase, a altura de queda livre inferior (0,5 m), associada à menor taxa de exaustão ($12 \text{ renovações.h}^{-1}$), possivelmente minimizou os efeitos da libertação/dessorção e/ou da oxidação de sulfetos. As análises estatísticas apoiam as diferenças de eficiência detectadas entre as fases 1 e 2 e entre as fases 1 e 4 (método não paramétrico, Kruskal-Wallis, amostras independentes, com nível de significância de 5%). Neste estudo, as eficiências mais elevadas obtidas com a técnica de CD (cerca de 80%) são comparáveis às obtidas por Kobayashi (1983), que variou entre 81 e 95%, utilizando a técnica bioquímica (bactérias fotossintéticas) para remoção dos sulfetos dissolvidos. Os valores das eficiências de remoção obtidos no presente estudo também são muito mais elevados do que os verificados por Krayzelova et al. (2014), com a técnica de microaeração, que apresentou remoção de sulfetos dissolvidos da ordem de 16%, e por Souza (2010), com a técnica de CD, de cerca de 40%, porém utilizando diferentes condições operacionais: altura de queda livre = 0,45 m; número de renovações = 11 h^{-1} ; e taxas de aplicação hidráulica variando entre $0,048$ e $0,060 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.

Figura 5-22: Resultados obtidos para a técnica de CD: eficiências de remoção de sulfetos.



Fonte: dados da pesquisa.

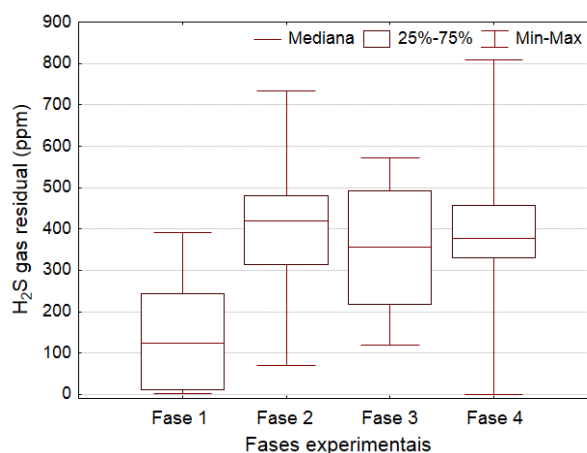
Tabela 5-29: Estatística descritiva, em termos de eficiência de remoção, parâmetro sulfetos dissolvidos (%).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	28	91,8	96,8	47,8	100,0	11,6	12,6
Fase 2	36	73,8	78,2	47,7	90,7	11,5	15,6
Fase 3	9	78,1	80,7	52,8	92,1	12,1	15,5
Fase 4	14	62,7	57,6	38,1	100,0	20,8	33,2

Fonte: dados da pesquisa.

As análises de H₂S, para avaliar o gás residual, indicaram que houve concentrações variando de 100 a 500 ppm (Figura 5-23), o que confirmou a liberação de parte do sulfeto dissolvido para o *headspace* da CD. Em relação à análise estatística para a concentração de sulfeto de hidrogênio no gás residual (Tabela 5-30), foram detectadas diferenças apenas para a fase 1 em relação às demais (método não paramétrico, Kruskal-Wallis, amostras independentes, com nível de significância de 5%).

Figura 5-23: Concentração do gás residual em termos de H₂S, para a técnica de CD.



Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-30: Concentração de sulfeto de hidrogênio em gás residual gerado (ppm).

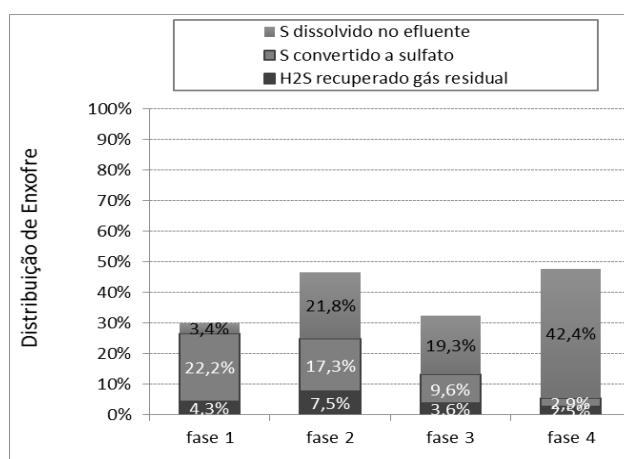
	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
Fase 1	25	123	83	2	368	115	93
Fase 2	36	409	419	71	733	134	33
Fase 3	8	353	357	119	571	161	46
Fase 4	14	379	377	0	808	176	46

Fonte: dados da pesquisa.

Por meio da análise feita após avaliação de dados de balanço de massa localizado para o enxofre (Figura 5-24), verificou-se que a parcela dos sulfetos removidos da fase líquida, relativa ao processo de oxidação de sulfetos a sulfato, foi decaindo ao longo do processamento das fases operacionais, ao passar de 22% na fase 1 para 3% de conversão a sulfato na fase 4. A grande

diferença operacional em relação às fases foi que a altura de queda-d'água diminuiu de 1 m, na fase 1, para 0,5 m nas demais fases, fato que, associado com a diminuição da relação rQ aplicada, certamente favoreceu a perda de eficiência, devido ao menor tempo de contato ar-líquido (equação 6.1), ao provocar diminuição da conversão a sulfatos. As concentrações (Tabela 5-35) de oxigênio dissolvido no meio líquido não se alteraram significativamente no efluente à CD ao longo do estudo, nas diversas fases operacionais, mantendo-se em torno de 3,3 mg/L. Os dados associados à fase 2 revelam que a recuperação de enxofre na fase gasosa foi a mais intensa para essas condições, 7,5%. Conclui-se que, possivelmente, o elevado número de renovações internas (24 h^{-1} - Tabela 4-10) aplicado nessa fase tenha favorecido a turbulência na fase gasosa e, conseqüentemente, a maior dessorção da fase líquida.

Figura 5-24: Balanço de massa localizado, para enxofre.



Fonte: dados da pesquisa.

Não é descartada a possibilidade de que, para a condição de operação realizada com CD na base do reator UASB, haja efeito de dessorção, provocado pelo desnível entre o efluente do reator UASB e a admissão de vazão na entrada da unidade de pós-tratamento CD, uma vez que, segundo o balanço de massa localizado, para o enxofre foram contabilizadas perdas, em termos de carga, não identificadas, além de outras formas de enxofre não terem sido avaliadas, como tiosulfato, sulfito e enxofre elementar.

5.3.1.3 Resultados complementares

De acordo com a análise dos dados apresentados nas Tabelas 5-31 a 5-34, constata-se que a técnica de CD aplicada ao efluente de reatores UASB tratando esgotos domésticos não foi suficiente para influenciar positivamente a remoção de DQO do reator, em todas as fases testadas, já que esperava-se que sulfetos e COV fossem removidos devido a ação da aeração e

deissorção, promovidos pelo pós-tratamento. Portanto, não houve diferenças significativas para o parâmetro DQO total e dissolvida, efluente da CD, em comparação ao afluente à CD.

Tabela 5-31: Resultados complementares de DQO para fase 1, em mg.l⁻¹.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	19	373	273	140	852	231	62
UASB	22	83	81	39	208	39	47
UASB filtrado	22	45	39	10	156	34	77
CD	23	111	89	12	246	69	62
CD filtrado	23	50	41	13	149	34	68

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-32: Resultados complementares de DQO para fase 2.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	29	486	398	176	961	236	49
EB filtrado	35	95	87	35	202	39	41
UASB	38	197	190	94	311	54	27
UASB filtrado	37	108	99	43	198	45	42
CD	37	211	189	120	386	70	33
CD filtrado	38	109	109	31	191	47	43

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-33: Resultados complementares de DQO para fase 3.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	7	451	417	181	814	227	50
EB filtrado	9	84	76	45	130	27	32
UASB	8	253	237	111	375	88	35
UASB filtrado	9	129	124	40	196	58	45
CD	8	194	167	82	344	78	40
CD filtrado	9	103	103	39	154	37	36

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-34: Resultados complementares de DQO para fase 4.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	14	424	368	243	852	189	45
EB filtrado	14	65	59	21	155	39	60
UASB	14	136	113	30	279	63	47
UASB filtrado	14	69	49	-2	212	61	87
CD	14	120	110	40	244	66	55
CD filtrado	14	64	47	8	189	56	88

Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-35 estão os resultados complementares para a técnica de CD aplicada em efluentes de reatores UASB, para os parâmetros pH, temperatura e oxigênio dissolvido. Os dados revelam que os valores de pH ficaram entre 7,0 e 7,5 e que a temperatura se manteve próximo da temperatura ambiente. O pH mais elevado na fase 1 (7,5) pode ter favorecido a manutenção de sulfeto dissolvido e facilitado a conversão química a sulfatos.

Tabela 5-35: Resultados complementares, em termos de pH, temperatura e oxigênio dissolvido.

		N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
USAB	pH	79	7,2	7,1	6,5	8,0	0,4	5,1
	Temp.	94	23,0	23,2	17,7	28,2	2,1	9,3
	OD	96	1,4	0,9	0,1	21,4	2,3	158,7
Fase 1	pH	15	7,5	7,5	7,1	7,8	0,2	3,0
	Temp.	14	22,7	22,7	20,8	24,7	1,2	5,5
	OD	15	3,1	3,3	0,1	5,4	1,8	55,9
Fase 2	pH	18	7,0	7,0	6,8	7,4	0,1	2,0
	Temp.	36	23,7	24,0	19,2	27,6	1,9	7,9
	OD	36	3,5	3,5	0,7	5,0	1,0	28,0
Fase 3	pH	9	7,4	7,3	7,3	7,6	0,1	1,2
	Temp.	9	23,3	23,2	19,4	25,9	1,9	8,0
	OD	9	3,3	3,2	2,6	4,6	0,6	18,2
Fase 4	pH	14	7,1	7,1	6,7	7,3	0,2	2,5
	Temp.	14	24,8	24,7	22,1	27,1	1,2	4,8
	OD	14	3,6	3,6	2,6	4,7	0,6	15,5

Fonte: dados da pesquisa.

5.3.2 Condição C: baixa Carga Hidráulica Superficial, posição da CD próxima ao topo do reator

Por questões práticas, a Tabela 5-36, de dados das condições operacionais testadas e apresentadas no capítulo de metodologia é rerepresentada na sequência, por facilitar a interpretação dos resultados a serem discutidos.

Tabela 5-36: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB e com CHS baixa.

Fases Operacionais	Vazão de Exaustão (L.min ⁻¹)	Número de Renovações (h ⁻¹)	Altura Queda na CD (m)	rQ Razão de vazões (gás/líquido)	CHS (m.min ⁻¹)
F1 - C-1 ^a	1,20	18	0,50	1,15	0,132
F2 - C-2 ^a	1,60	24	0,50	1,54	0,132
F3 - C-3 ^a	1,60	12	1,00	1,54	0,132
F4 - C-4 ^a	3,20	24	1,00	3,00	0,132
F5 - C-5 ^a	0,40	3	1,00	0,40	0,132

Fonte: dados da pesquisa.

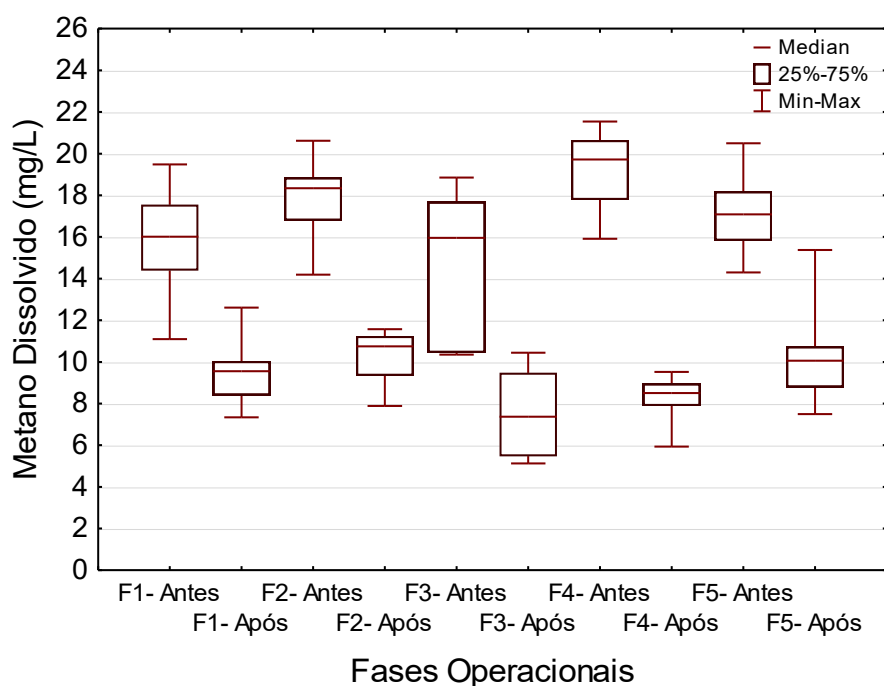
5.3.2.1 Metano

Na Figura 5-25 encontram-se os resultados obtidos nas fases operacionais para condição de baixa taxa em termos de CHS, para metano dissolvido, antes e após a passagem do efluente

do reator UASB pela CD. A Figura 5-26 ilustra as eficiências de remoção em cada fase operacional testada.

A concentração inicial de metano dissolvido nas diversas fases variou entre 16 e 20 mg.L⁻¹, e após a passagem do efluente pela CD ficou entre 7 e 11 mg.L⁻¹, sendo a fase 4 a mais eficiente na remoção do gás dissolvido. Diferenças estatísticas foram encontradas para todas as fases testadas (Figura 5-26), entre as concentrações afluentes e efluentes à CD, de acordo com testes não paramétricos (Wilcoxon) para amostras dependentes, com nível de significância de 5%, o que evidencia o potencial favorável de remoção do metano dissolvido por meio da utilização da técnica de CD.

Figura 5-25- Concentrações de metano dissolvido antes e após passagem pela câmara de dessorção nas diversas fases operacionais.



Fonte: dados da pesquisa.

Em relação aos fatores intervenientes na taxa de transferência de massa, destaca-se que em todas as fases operacionais a carga hidráulica superficial (CHS) (área transversal da unidade e vazão de efluente líquido tratado, constantes) foi mantida e que o desnível (ou altura de queda d'água), a relação entre vazões rQ , a vazão de exaustão e o número de renovações da atmosfera interna da CD variaram. Comparando as fases 1 e 2 (Figura 5-26), que possuem mesmo desnível (0,5 m), constata-se que com o aumento na relação rQ (de 1,15 na fase 1 para 1,54 na fase 2) não houve tendência de benefício significativo à remoção de metano

dissolvido, pois não houve diferença de eficiência entre essas duas fases (teste estatístico Kruskal-Wallis, amostras independentes, com nível de significância de 5%).

No entanto, ao comparar as fases 3 e 5, com altura de queda de 1,0 m, constatou-se que com a diminuição da relação rQ de 1,54 para 0,4 a remoção de metano dissolvido reduziu de 47,5 para 40%, ou seja, houve redução bruta de 15,8%, quando as eficiências foram comparadas em termos de mediana. Porém, ao utilizar o teste estatístico não paramétrico Kruskal-Wallis (amostras independentes), com nível de significância de 5%, verificou-se que não houve diferença estatisticamente comprovada entre as fases testadas, 3 e 5, com a diminuição de rQ . Quando as fases 2 e 3, que possuem a mesma vazão de exaustão e relação rQ , mas desnível e, portanto, número de renovações diferentes, foram avaliadas conjuntamente, constatou-se que o aumento de 100% na altura da queda provocou aumento da eficiência de remoção de 41,5% para 47%, ainda que o número de renovações tenha diminuído pela metade (de 24 para 12), o que indica que para metano a agitação na fase gasosa teve menor relevância. É importante destacar ainda, no contexto da comparação entre as fases 2 e 3, que o tempo de contato ar-líquido teórico foi maior na fase 3, igual a 0,45 s, enquanto o tempo de contato na fase 2 foi igual a 0,3 s, o que reforça que para a fase 3 houve a possibilidade de maior agitação do meio líquido. Portanto, constatou-se a tendência de aumento, mesmo que o teste de Kruskal-Wallis não tenha apontado diferenças estatisticamente comprovadas entre uma fase e outra.

A condição de operação da fase 4, com altura de 1,0 m e rQ de 3, em princípio, foi a mais eficiente, ao apresentar remoção de 58%. Essa fase ainda demonstrou haver diferença, quando as eficiências de remoção, estatisticamente comprovadas, foram comparadas com as das fases 1, 2 e 5. Diante desse aspecto, é possível perceber que existe tendência de melhora real na remoção de metano com o aumento da altura de desnível e que o aumento no número de renovações internas também parece ter alguma importância na remoção do metano dissolvido, provavelmente ao promover aumento da *driving force*. Esses dados estão, de certo modo, de acordo com a teoria dos dois filmes, que aponta serem os gases menos solúveis mais influenciados pela agitação na fase líquida do que em relação à agitação na fase gasosa.

Pöpel (1979) constatou, para gases levemente solúveis, como o metano, que o aumento de rQ seria pouco efetivo em elevar a taxa e o grau de transferência de massa, mas que, em compensação, o aumento do tempo contato (t_c - equação 5.1) ou tempo de exposição após formação das interfaces (aumento da queda-d'água, neste caso) promoveria melhoria na

transferência de massa entre fases, devendo ser destacado que a baixa relação entre vazões ar-líquido (rQ) poderia ser aplicada de modo econômico.

$$tc = \sqrt{2 \frac{h}{g}} \quad \text{(Equação 5-1)}$$

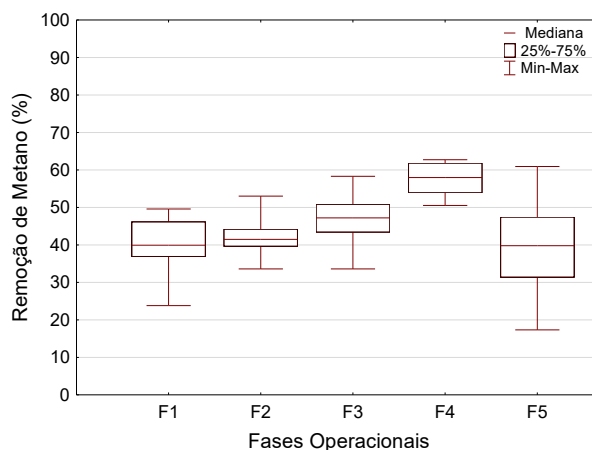
em que:

tc = tempo de contato;

h = desnível; e

g = aceleração da gravidade.

Figura 5-26- Eficiência de remoção de metano dissolvido nas diferentes fases operacionais.



Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-37 estão os valores de estatística básica para os dados de remoção de metano dissolvido da fase líquida. Percebeu-se que houve baixa dispersão, pelo fato de os dados das fases apresentarem baixo desvio-padrão e baixo coeficiente de variação, apenas ficando a fase 5 com dispersão moderada, da ordem de 33%.

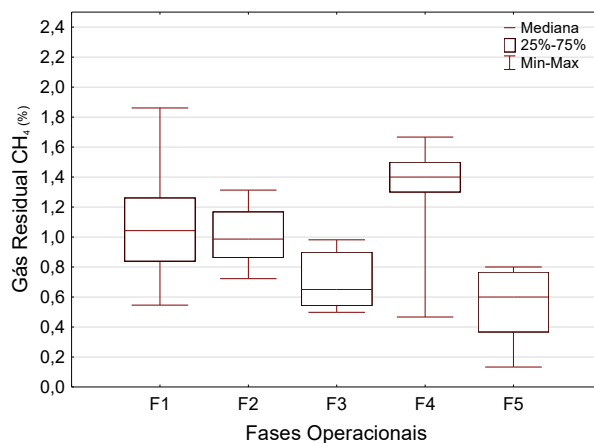
Tabela 5-37: Estatística básica para os dados de eficiência (%) de remoção de metano dissolvido em relação às fases estudadas.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
F1	16	40,3	39,9	23,8	49,6	6,9	17,1
F2	14	42,0	41,5	33,6	53,0	5,5	13,0
F3	11	47,2	47,2	33,6	58,3	6,6	14,0
F4	6	57,5	58,0	50,5	62,7	5,1	8,9
F5	10	40,1	39,8	17,3	60,9	13,3	33,1

Fonte: dados da pesquisa.

Na Figura 5-27 encontram-se os resultados da fração gasosa desprendida (gás residual) para as diferentes fases de operação, nas quais as concentrações de metano variaram entre 0,6 e 1,4% (Tabela 5-38). As diferenças entre as fases podem ser justificadas pela aplicação de variadas condições, principalmente devido às diferentes vazões de exaustão impostas, que provocaram diluições variadas no gás residual, e também da condição de remoção de cada fase.

Figura 5-27- Metano no gás residual desprendido nas diversas fases operacionais.



Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-38: Dados de estatística descritiva para metano no gás residual unidade???.

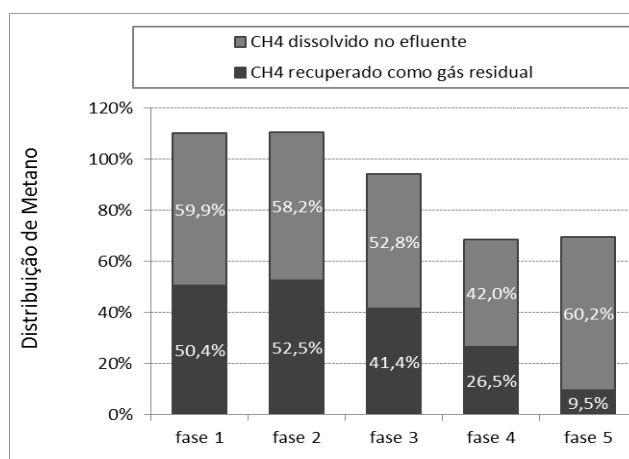
	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
F1	17	1,1	1,0	0,5	1,9	0,4	36,8
F2	12	1,0	1,0	0,7	1,3	0,2	18,2
F3	10	0,7	0,7	0,5	1,0	0,2	25,7
F4	7	1,3	1,4	0,5	1,7	0,4	29,9
F5	7	0,5	0,6	0,1	0,8	0,2	44,0

Fonte: dados da pesquisa.

Os resultados apontaram que, para a remoção de metano dissolvido por meio de dessorção, devido à agitação, é mais eficaz aumentar o tempo de contato (altura da queda livre na CD) e realizar ajustes na vazão de gás, para promover alguma turbulência na fase gasosa, medida por rQ . O aumento da relação rQ tem como aspecto negativo o maior consumo de energia, devido ao uso de bombas e à maior diluição do gás residual, o que torna mais difícil seu aproveitamento energético. Ao comparar as fases 2 e 3, em mesmas condições de exaustão ($1,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), deduz-se que a fase 3, por apresentar maior taxa de remoção de gases da fase líquida, deveria ter maior concentração de metano no gás residual do que a fase 2. Por outro lado, era esperada maior concentração na fase 5, devido à baixa vazão de exaustão ($0,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Entretanto, ao avaliar o balanço de massa localizado (Figura 5-28), constata-se

que a recuperação de metano no gás residual foi de apenas 10% (fase 5), em contraste aos 40% de remoção a partir da fase líquida. Especula-se a possibilidade da ocorrência de oxidação aeróbia do metano durante o tratamento. Entretanto, novos estudos poderão ser conduzidos para sanar essas lacunas. Nas demais fases, o metano no gás residual foi, em termos de ordem de grandeza, próximo à eficiência de remoção na fase líquida.

Figura 5-28: Balanço de massa localizado, em termos de metano.

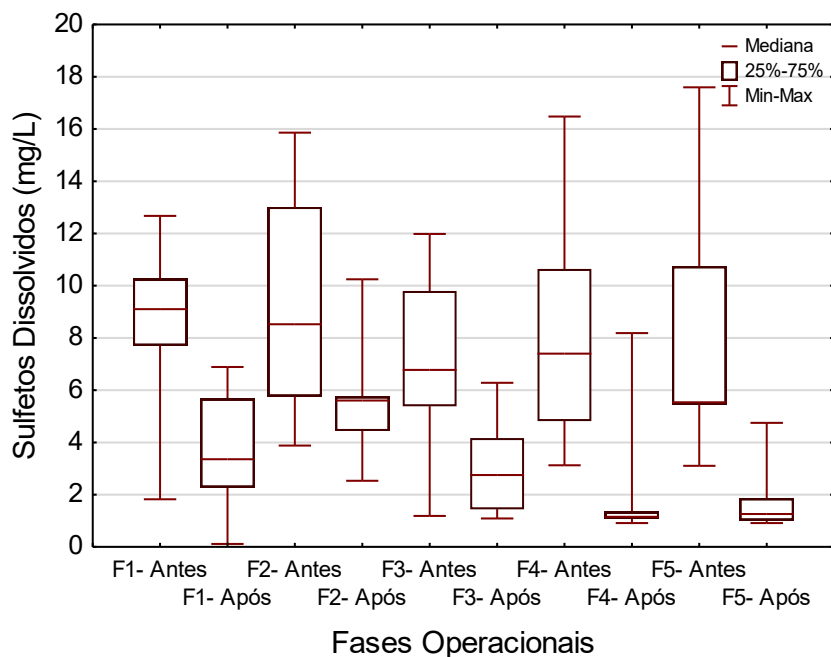


Fonte: dados da pesquisa.

5.3.2.2 Sulfetos

Os resultados para sulfeto dissolvido, antes e após tratamento via CD, nas diferentes fases operacionais, e a eficiência relativa a cada fase encontram-se representados, respectivamente, nas Segundo Popel (1979) e MWH (2005), pFiguras 5-29 e 5-30. As concentrações iniciais de sulfeto no efluente situam-se entre 5 e 9 mg.L⁻¹ e após tratamento, entre 1 e 5 mg.L⁻¹.

Figura 5-29- Concentrações de sulfeto dissolvido antes e após passagem pela câmara de dessorção, nas diversas fases operacionais.



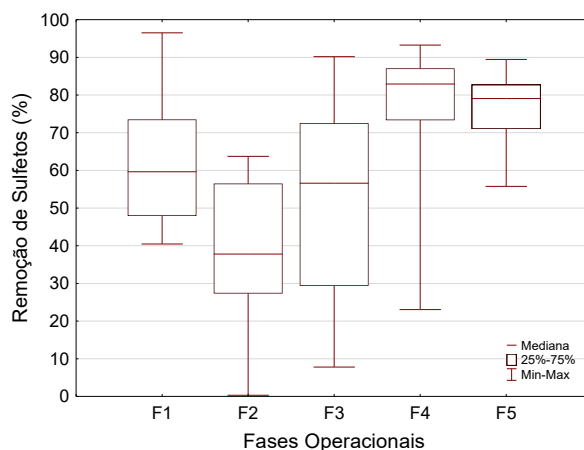
Fonte: dados da pesquisa.

Segundo Popel (1979) e MWH (2005), para gases relativamente mais solúveis como o sulfeto de hidrogênio, espera-se que a agitação da fase gasosa, no processo de transferência de massa, seja o fator mais significativo, determinando a taxa e o grau de transferência de massa. Entretanto, de acordo com os dados empíricos obtidos em monitoramento, e contrariamente à teoria, na fase 1, em que a CD apresentava 0,5 m de altura, alcançou-se melhor eficiência de remoção do que na fase 2, com maior relação rQ (maior agitação da fase gasosa) e mesma altura (0,5 m), Figura 5-30. A diferença de eficiência entre essas fases foi de aproximadamente 50%. O teste de Kruskal-Wallis, porém, indicou que não há diferença estatística entre elas, embora fosse esperado que o aumento de rQ promovesse diminuição de sulfeto na fase líquida. Dados obtidos na fase 3 apresentaram eficiências próximo àquelas da fase 1, apesar da altura de queda d'água ser o dobro. Embora Pöpel (1979) tenha ressaltado que gases moderadamente solúveis sejam pouco influenciados por aumento da altura de queda-d'água, outros mecanismos, além da dessorção, podem atuar na remoção de sulfetos. Com o aumento da altura de queda, possivelmente, mais oxigênio é inserido na massa líquida, o que pode facilitar a oxidação bioquímica de sulfeto a sulfato. Avaliando a Figura 5-31, onde estão representadas as concentrações de sulfato antes e após passagem pela CD, nota-se que na fase 3 a concentração de sulfato aumentou consideravelmente (32%). Outras formas de oxidação de sulfeto também são possíveis, como oxidação a tiosulfato ou a enxofre elementar. O balanço de massa localizado (Figura 5-33) indicou que a fase 3 apresentou maior

conversão de sulfetos a sulfatos (42,5%) e, também, que a fase 4 apresentou considerável conversão a sulfato (14%) e recuperação de enxofre no gás residual (20%). Esses resultados são, certamente, devido à maior queda d'água aplicada (1 m – maior efeito de oxigenação) e às maiores relações entre vazões (rQ).

Na fase 4, constatou-se que o aumento na relação rQ para 3 resultou em melhoria da eficiência, sendo essa a fase que apresentou melhor resultado de remoção de sulfeto dissolvido (cerca 83%). A fase 5 também apresentou altos valores de remoção (superior a 79%), aproximando-se da eficiência da fase 4, sem diferenças significativas, o que foi também confirmado por meio do teste de Kruskal-Wallis. Esperava-se, porém, que a diminuição da relação rQ de 3 para 0,4, que sabidamente influencia a dessorção de gases como o sulfeto, diminuísse a eficiência da fase 5. A fim de investigar essa constatação, foram avaliadas, para ambas as fases, a produção de sulfato (Tabela 5-40) e a concentração de sulfeto no gás residual (Figura 5-32). Na fase 4, não houve aumento significativo de sulfato, indicando maior remoção do sulfeto de hidrogênio para a fase gasosa. Ao analisar o gráfico da Figura 5-32 constata-se grande variação nos dados da fase 5. Com relação à fase gasosa, a fase 4, ainda que com maior vazão de exaustão aplicada, apresentou maior concentração de sulfeto residual (400 ppm) que a fase 5 (257 ppm), o que indica maior transferência de massa entre fases, uma vez que a vazão de exaustão na fase 4 foi oito vezes maior que a da fase 5 (Figura 5-30). De posse dessas informações, entende-se que a diminuição de sulfeto dissolvido na fase 4 foi, aparentemente, mais influenciada pelo desprendimento, e na fase 5, pela oxidação de sulfeto a sulfato ou outras formas, já que se constatou a presença de grande quantidade de oxigênio dissolvido no efluente da CD nesta fase, da ordem de $2,6 \text{ mg.L}^{-1}$, Tabela 5-51.

Figura 5-30- Eficiência de remoção de sulfeto nas diferentes fases operacionais.



Fonte: dados da pesquisa.

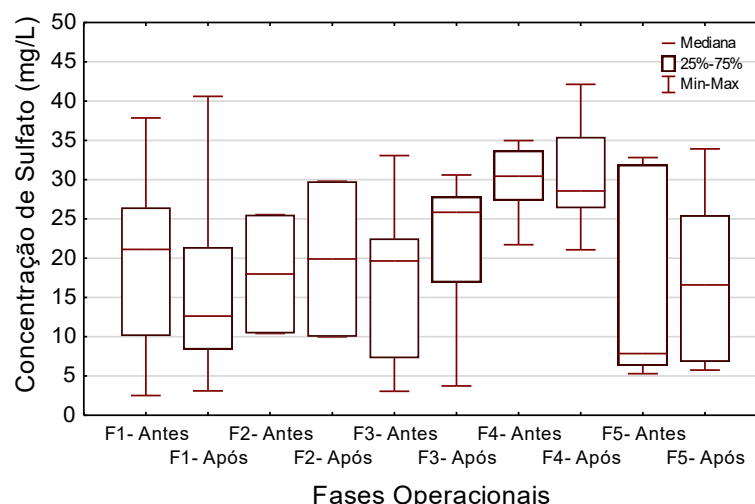
Na Tabela 5-39 estão os dados de estatística básica para os resultados de eficiência de remoção de sulfetos dissolvidos na fase líquida estudada. Os dados mostram que houve moderada dispersão de dados em torno da média, ficando a fase 3 com maior dispersão, com valor de 54.

Tabela 5-39: Estatística básica para os dados de eficiência de remoção de sulfetos dissolvidos em relação às fases estudadas.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
F1	16	62,7	59,6	40,5	96,5	17,9	28,6
F2	11	37,4	37,8	0,3	63,7	19,8	52,9
F3	12	50,5	56,6	7,8	90,2	27,3	54,1
F4	17	67,9	73,3	23,1	93,3	20,4	30,1
F5	9	75,3	79,1	55,8	89,5	11,3	15,0

Fonte: dados da pesquisa.

Figura 5-31: Concentração de sulfato antes e após passagem pela câmara de desprendimento e remoção nas diversas fases operacionais.



Fonte: dados da pesquisa.

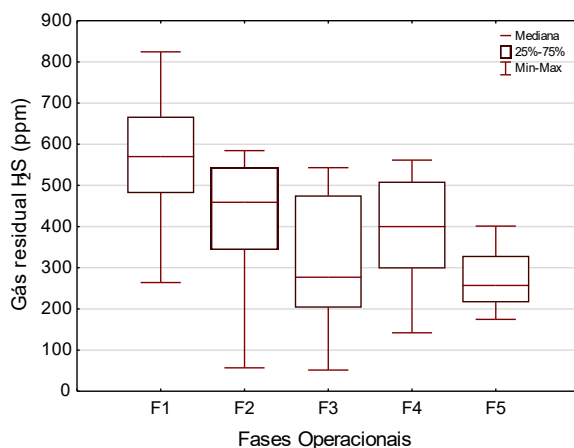
Tabela 5-40: Dados de estatística descritiva para sulfato, em mg/L.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
F1- Antes	16	18,9	21,1	2,5	37,9	11,0	58,0
F1- Após	16	14,7	12,6	3,1	40,6	9,6	65,3
F2- Antes	2	18,0	18,0	10,4	25,5	10,7	59,5
F2- Após	2	19,9	19,9	10,0	29,8	14,0	70,4
F3- Antes	7	17,7	19,6	3,1	33,1	10,0	56,3
F3- Após	7	22,4	25,8	3,7	30,6	9,2	41,3
F4- Antes	5	29,6	30,4	21,7	35,0	5,3	18,0
F4- Após	5	30,7	28,6	21,1	42,1	8,2	26,7
F5- Antes	9	17,2	7,9	5,3	32,8	12,9	75,1
F5- Após	9	16,8	16,6	5,7	33,9	10,7	63,7

Fonte: dados da pesquisa.

Na Figura 5-32 encontram-se os resultados do monitoramento da fase gasosa com as concentrações de sulfeto de hidrogênio residual para as diferentes condições de operação. A fase 1 foi a que apresentou a maior concentração de sulfeto residual, em termos de mediana, com valor de 570 ppm. Já na fase 2, essa concentração diminuiu cerca de 20%, quando comparada com a da fase 1. As fases 3 e 5 apresentaram as menores concentrações de sulfeto residual (280 e 257 ppm, respectivamente).

Figura 5-32: Sulfeto de hidrogênio no gás residual nas diversas fases operacionais.



Fonte: dados da pesquisa.

Essas diferentes concentrações, de 260 a 570 ppm (Tabela 5-41), podem ser justificadas pela variação das vazões aplicadas, ora ocasionando diluições (como na fase 3), ora concentrando (como na fase 1), à atmosfera da câmara, bem como pela maior ou menor eficiência e ocorrência de oxidação química de sulfeto.

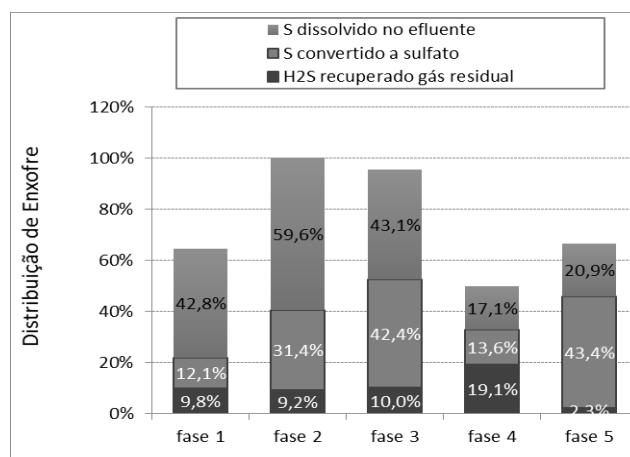
Tabela 5-41: Dados de estatística descritiva para H₂S, em ppm, no gás residual.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
F1	20	559,9	570,0	264,0	824,5	145,2	25,9
F2	12	418,0	459,0	57,0	584,5	153,9	36,8
F3	11	316,8	277,0	51,5	543,0	160,9	50,8
F4	17	372,4	392,0	142,0	561,5	134,6	36,1
F5	4	272,5	257,0	174,7	401,3	94,3	34,6

Fonte: dados da pesquisa.

Os resultados mostraram (Figura 5-33) que, diferentemente do metano, o sulfeto de hidrogênio apresenta mecanismos de remoção mais complexos, devido à incorporação de oxigênio na massa líquida, e ainda que a fase 2 apresentou menor eficiência de remoção e maior parcela de sulfetos remanescentes no efluente líquido à CD. Já a fase 5 apresentou resultados que indicaram grande conversão de sulfeto a sulfatos (43%), certamente otimizada por possível efeito de oxigenação na massa líquida devido à altura de queda-d'água de 1 m. O balanço de massa para essa fase evidenciou que grande parcela do enxofre, em torno de 40%, não foi representada por meio dos parâmetros avaliados, o que indica a possibilidade de conversão, da parcela não contabilizada, de sulfetos a tiosulfato ou a enxofre elementar, ao apresentar também gás residual muito diluído, da ordem de 257 ppm (Tabela 5-41), ou seja, apresentou baixo efeito de dessorção.

Figura 5-33: Balanço de massa em termos de enxofre.



Fonte: dados da pesquisa.

5.3.2.3 Resultados complementares de DQO

De modo geral, a remoção de DQO durante operação do reator UASB, nas condições operacionais estudadas, foi da ordem de 60 a 75%. Esses resultados indicaram também que a aplicação da técnica de CD não foi relevante para remoção de DQO (Tabelas 5-42 a 5-46).

Tabela 5-42: Resultados complementares DQO, em mg/L, para Fase 1.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	14	449	467	115	978	199	44
EB filtrado	11	116	103	67	240	62	54
UASB	10	188	175	144	229	31	16
UASB filtrado	4	93	91	33	156	50	54
CD	12	212	199	129	384	71	34
CD filtrado	11	97	90	7	236	61	63

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-43: Resultados complementares DQO, em mg/L, para Fase 2.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	12	428	416	131	756	178	42
EB filtrado	-	-	-	-	-	-	-
UASB	12	159	162	150	182	10	6
UASB filtrado	-	-	-	-	-	-	-
CDR	12	146	114	44	400	92	63
CDR filtrado	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-44: Resultados complementares DQO, em mg/L, para Fase 3.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	12	705	681	525	935	159	23
EB filtrado	14	226	169	98	442	122	54
UASB	14	168	152	40	282	79	47
UASB filtrado	14	81	81	39	131	26	32
CD	14	133	119	76	203	42	31
CD filtrado	14	73	63	42	142	28	39

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-45: Resultados complementares DQO, em mg/L, para Fase 4.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	5	732	804	290	928	252	34
EB filtrado	8	233	198	104	438	129	55
UASB	8	164	152	51	281	83	50
UASB filtrado	8	117	85	17	250	86	73
CD	8	172	169	51	298	86	50
CD filtrado	8	133	133	29	237	79	59

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-46: Resultados complementares DQO, em mg/L, para Fase 5.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
EB	6	662	657	451	872	192	29
EB filtrado	10	189	204	34	259	66	35
UASB	7	157	151	64	255	65	42
UASB filtrado	5	159	165	107	214	40	25
CD	8	270	232	67	716	191	71
CD filtrado	8	170	177	35	313	79	46

Fonte: dados da pesquisa.

5.3.2.4 Resultados complementares para parâmetros pH, temperatura, OD e sólidos sedimentáveis.

Por meio da avaliação dos dados das Tabelas 5-47 a 5-51, percebe-se que durante a operação do reator UASB e CD a temperatura do líquido manteve-se próximo à temperatura ambiente. Constatou-se que o pH se manteve levemente alcalino, 7,4 a 7,5, e que houve boas condições de reoxigenação do efluente à CD, com OD na faixa de 1,2 a 2,7 mg/L.

Tabela 5-47: Estatística descritiva básica para resultados complementares fase 1.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.	
EB	pH	20	7,6	7,6	7,3	7,8	0,1	1,5
	Temp.(°C)	20	22,5	23,0	14,5	25,8	2,3	10,4
	OD (mg/L)	0	-	-	-	-	-	-
	Ssed (mL/L)	20	11,3	10,5	1,0	24,0	6,3	55,9
UASB	pH	10	7,3	7,4	7,2	7,5	0,1	1,5
	Temp.(°C)	10	22,8	22,8	20,3	25,4	1,9	8,2
	OD (mg/L)	10	0,9	0,6	0,1	2,0	0,7	78,4
	Ssed (mL/L)	10	1,7	1,1	0,1	8,0	2,3	136,2
CD	pH	21	7,4	7,4	7,2	7,8	0,1	1,6
	Temp.(°C)	21	22,0	21,7	18,0	25,7	2,2	9,9
	OD (mg/L)	21	2,1	2,0	0,1	4,1	1,0	47,3
	Ssed (mL/L)	0	-	-	-	-	-	-

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-48: Estatística descritiva básica para resultados complementares fase 2.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.	
EB	pH	12	7,7	7,7	7,5	7,8	0,1	0,9
	Temp.(°C)	12	24,4	23,9	22,4	27,6	1,7	7,1
	OD (mg/L)	0	-	-	-	-	-	-
	Ssed (mL/L)	11	14,1	11,0	5,0	44,0	10,8	77,0
UASB	pH	12	7,2	7,2	7,1	7,3	0,1	0,9
	Temp.(°C)	12	23,3	22,5	21,2	26,7	1,9	8,2
	OD (mg/L)	12	0,4	0,4	0,2	0,8	0,2	41,7
	Ssed (mL/L)	11	0,9	0,5	0,2	2,5	0,8	94,2
CD	pH	11	7,4	7,4	7,3	7,6	0,1	1,0
	Temp.(°C)	11	23,1	22,3	20,1	27,1	2,4	10,4
	OD (mg/L)	10	2,4	2,7	0,8	3,4	0,8	32,8
	Ssed (mL/L)	0	-	-	-	-	-	-

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-49: Estatística descritiva básica para resultados complementares fase 3.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.	
EB	pH	17	7,4	7,6	6,0	7,8	0,6	8,0
	Temp.(°C)	17	26,1	25,7	23,0	29,0	2,0	7,6
	OD (mg/L)	0	-	-	-	-	-	-
	Ssed (mL/L)	16	12,7	13,0	7,0	20,0	3,7	28,9
UASB	pH	16	7,1	7,2	6,0	7,7	0,5	7,0
	Temp.(°C)	16	25,3	24,8	21,9	28,3	2,1	8,1
	OD (mg/L)	7	0,4	0,4	0,2	0,6	0,1	29,6
	Ssed (mL/L)	16	0,8	0,5	0,0	2,5	0,8	101,4
CD	pH	15	7,2	7,4	6,0	7,7	0,5	7,1
	Temp.(°C)	15	25,8	26,3	22,5	28,7	1,9	7,2
	OD (mg/L)	7	1,4	1,2	0,4	2,8	0,8	56,2
	Ssed (mL/L)	0	-	-	-	--	-	-

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-50: Estatística descritiva básica para resultados complementares fase 4.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.	
EB	pH	13	7,1	7,6	5,5	7,7	0,9	12,0
	Temp.(°C)	13	27,8	28,0	25,9	29,3	1,0	3,5
	OD (mg/L)	0	-	-	-	-	-	-
	Ssed (mL/L)	12	7,8	7,3	4,5	15,5	3,4	43,4
UASB	pH	13	6,9	7,3	5,5	7,6	0,7	10,7
	Temp.(°C)	13	26,9	27,0	24,7	28,5	1,0	3,8
	OD (mg/L)	10	2,2	2,4	0,3	2,8	0,8	34,4
	Ssed (mL/L)	13	0,4	0,3	0,1	2,0	0,5	112,3
CD	pH	13	7,3	7,5	5,9	7,7	0,6	7,6
	Temp.(°C)	13	27,5	27,4	26,3	28,6	0,7	2,6
	OD (mg/L)	11	2,5	2,3	1,0	3,9	1,0	40,6
	Ssed (mL/L)	0	-	-	-	-	-	-

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-51: Estatística descritiva básica para resultados complementares fase 5.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.	
EB	pH	9	7,7	7,7	7,6	7,8	0,1	0,7
	Temp.(°C)	9	24,6	24,2	22,8	26,2	1,4	5,5
	OD (mg/L)	0	-	-	-	-	-	-
	Ssed (mL/L)	8	11,8	9,5	7,0	23,0	5,8	48,8
UASB	pH	9	7,3	7,3	7,1	7,5	0,1	1,7
	Temp.(°C)	9	23,7	24,0	20,8	26,3	2,0	8,4
	OD (mg/L)	9	1,5	1,4	0,6	2,5	0,6	38,2
	Ssed (mL/L)	9	2,4	0,7	0,1	14,0	4,4	184,3
CD	pH	9	7,4	7,4	7,1	7,6	0,2	2,1
	Temp.(°C)	9	23,3	23,4	21,0	25,2	1,5	6,5
	OD (mg/L)	9	3,2	2,6	1,7	5,2	1,2	38,1
	Ssed (mL/L)	0						

Fonte: dados da pesquisa.

5.3.3 Condição D: alta Carga Hidráulica Superficial, posição da CD próxima ao topo do reator

A tabela das fases operacionais para a condição de alta taxa de aplicação superficial, com CD localizada próximo à saída do efluente do reator UASB, está rerepresentada na sequência, por questões práticas. Nessa etapa da pesquisa, o valor rQ aplicado ao longo do processamento das fases operacionais foi crescente, a altura de queda-d'água foi mantida em 1 m e o número de renovações gasosa interna à CD foi crescente (Tabela 5-52).

Tabela 5-52: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB – taxa alta

Fase Operacional	CHS (m ³ .m ⁻² .min ⁻¹)	rQ (razão de vazões ar/líquido)	Altura Queda (m)	Vazão de Exaustão (L.min ⁻¹)	Número de Renovações (h ⁻¹)	Vazão de Esgoto (L/d)
D-1	1,3	0,04	1	0,40	3	14.400
D-2	1,3	0,20	1	1,60	12	14.400
D-3	1,3	0,30	1	3,20	24	14.400
D-4	0,6	5,30	1	26,50	200	7.200
D-5	0,8	7,60	1	53,00	400	10.000
D-6	0,8	23,00	1	163,00	1.220	10.000

Fonte: dados da pesquisa.

5.3.3.1 Metano

Uma nítida tendência de melhoria de eficiência de remoção de metano dissolvido foi observada das fases D1 a D6 (Figura 5-34). Ressalta-se que houve aumento gradual da relação

rQ ao longo do andamento das fases operacionais desta etapa da pesquisa, e especula-se que esse aumento pode ter influenciado a melhoria da eficiência de remoção de metano. Porém, pode haver um limite máximo de aplicação de rQ , assim como constatado para o parâmetro de sulfetos dissolvidos, que não resultaria em melhoria de eficiência. Como ocorreu para o sulfeto, a melhor condição para remoção de metano foi na fase D5, quando foram aplicados CHS de 0,8 e rQ igual a 7,6. Nessas condições, a remoção de metano da fase líquida foi de aproximadamente 50%. Destaca-se que o aumento na intensidade de renovação da fase gasosa, em termos de rQ , em torno de três vezes da fase D5 para a D6, não foi suficiente para promover melhoria significativa de remoção de metano, demonstrando até ligeira perda de eficiência de remoção. Entretanto, os testes mostraram que há diferença estatisticamente comprovada apenas entre as fases D5 e D1.

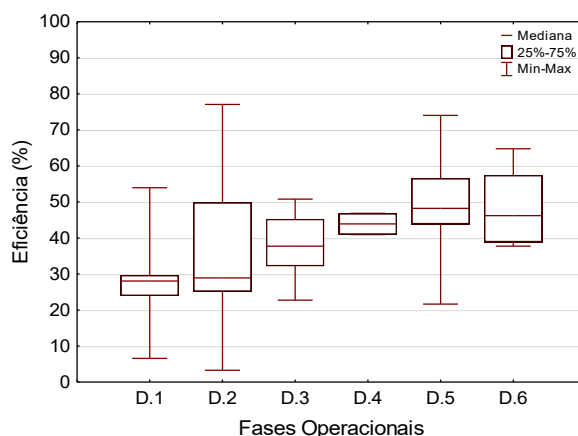
Tabela 5-53: Estatística descritiva para parâmetro eficiência de metano dissolvido (%).

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.1	13	27,7	28,0	6,6	53,9	12,7	45,7
D.2	17	36,9	28,9	3,3	77,1	19,8	53,6
D.3	12	38,2	37,7	22,7	50,8	8,6	22,5
D.4	2	43,9	43,9	41,0	46,8	4,2	9,5
D.5	28	50,1	48,2	21,7	74,0	10,4	20,8
D.6	7	47,4	46,2	37,7	64,8	10,3	21,7

Fonte: dados da pesquisa.

Ao avaliar, em conjunto, as fases D1, D2 e D3, em relação às fases D4, D5 e D6, entende-se que para o metano dissolvido também haja, assim como para os sulfetos, limitações quanto à remoção de compostos dissolvidos, a depender da CHS aplicada. Portanto, nas primeiras três fases estudadas (com CHS aplicada de $1,3 \text{ m}^3 \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) a remoção de metano foi limitada, da ordem de 30%, enquanto nas três fases subsequentes (CHS em torno de $0,8 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) houve ganho, em termos de aumento de eficiência, da ordem de 50%. Entretanto, em estudo realizado por Huete et al. (2017), já detalhado no item 5.3.2, os resultados para metano dissolvido foram, nas duas condições operacionais estudadas, da ordem de 99% de remoção. Os autores atribuem o sucesso de remoção de metano dissolvido à otimização da agitação no meio líquido. Eles ressaltaram, também, que ao dobrar a CHS a eficiência de remoção foi a mesma, no entanto a concentração do gás residual praticamente dobrou, de 2,7% na primeira condição para 4,5%, na segunda, devido ao aumento da remoção em termos de carga, uma vez que a vazão de exaustão aplicada foi a mesma para as duas condições. Desta forma, conclui-se que o preenchimento interno da CD é importante para melhoria das condições de agitação do meio líquido e para o aumento da remoção de metano dissolvido.

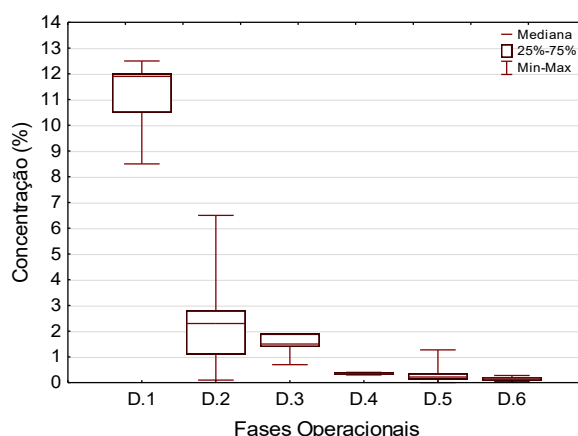
Figura 5-34: Eficiência de remoção de metano dissolvido na fase líquida.



Fonte: dados da pesquisa.

Como pode ser constatado na Figura 5-35 e na Tabela 5-54, a fase D1 apresentou a maior faixa de concentrações de metano no gás residual. A adoção de baixo valor de rQ possibilitou que o metano no gás residual, nesta fase, permanecesse em torno de 12%. Entretanto, a eficiência de remoção para essa condição foi a menor, ficando em torno de 30%. Como a relação rQ foi aumentada ao longo da operação das seis fases, a diluição também foi aumentada da fase D1 para a fase D6. O aumento de, aproximadamente, 300 vezes na vazão de exaustão foi suficiente para promover a diluição de 12 vezes da concentração de metano no gás residual.

Figura 5-35: Concentração de metano no gás residual das fases testadas.



Fonte: dados da pesquisa.

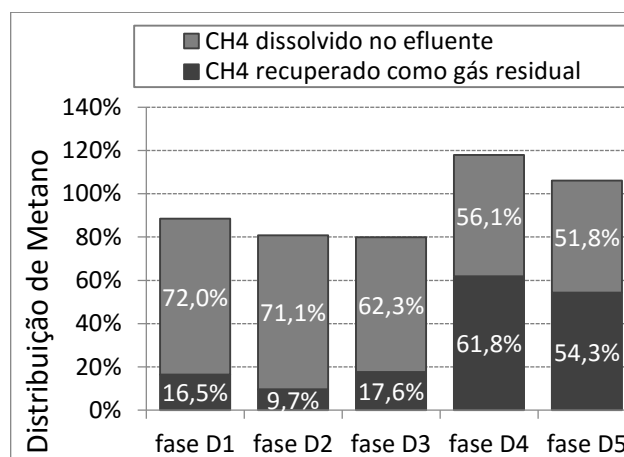
Tabela 5-54: Estatística descritiva para parâmetro metano em gás residual.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.1	11	11,1	11,9	8,5	12,5	1,3	11,6
D.2	20	2,2	2,3	0,1	6,5	1,5	69,1
D.3	7	1,5	1,5	0,7	1,9	0,4	28,4
D.4	2	0,4	0,4	0,3	0,4	0,1	20,2
D.5	31	0,3	0,2	0,0	1,3	0,3	90,1
D.6	7	0,2	0,2	0,0	0,3	0,1	50,7

Fonte: dados da pesquisa.

O aumento gradativo da relação entre vazões (rQ) e número de renovações internas à atmosfera gasosa da câmara, ao longo das fases estudadas neste item (Tabela 5-52), foi significativo para otimização da recuperação do metano no gás residual (Figura 5-35). A eficiência de remoção de metano, a partir da fase líquida, também aumentou no transcorrer dos experimentos (Figura 5-34) e as concentrações de gás residual foram diminuindo. Entende-se que apesar da melhoria relativa à remoção da fase líquida e do aumento, em termos de carga diária, de metano recuperado como gás residual, fica claro que do ponto de vista de recuperação de energia esse cenário seria menos interessante, fases D2 a D6. Já a fase D1 apresentou-se com gás residual concentrado da ordem de 12%, porém a condição de operação (notadamente, utilizada, baixa relação entre vazões – $rQ = 0,04$ - e queda-d'água de 1 m) poderia ser otimizada em futuras pesquisas, via preenchimento, no interior à CD, com meio suporte e aumento da queda livre. Desta maneira, tendo em vista o objetivo primeiro da utilização do metano para fins energéticos, com possível aumento de eficiência de remoção na fase líquida e, também, de obter concentrações elevadas de metano no gás residual, essas mudanças são necessárias. Especula-se que durante a operação das fases D1, D2 e D3 possam ter havido outros processos de remoção de metano, como oxidação aeróbia ou anaeróbia de metano, já que a parcela, em termos de carga de metano contabilizada em balanço de massa localizado, foi menor que a própria eficiência de remoção, a partir da fase líquida.

Figura 5-36: Balanço de massa em termos de metano.



Fonte: dados da pesquisa. *

Na Figura 5-36 estão os dados das seis fases operacionais testadas com a aplicação de carga hidráulica superficial alta. Os resultados apontam que a melhor condição de operação para remoção de sulfetos dissolvidos, para esta etapa da pesquisa, foi a fase com CHS intermediária, de $0,8 \text{ m}^3\text{m}^2.\text{min}^{-1}$ e rQ de 7,6, ao apresentar eficiência de 50%. De modo geral, as três primeiras fases avaliadas demonstraram baixa remoção de sulfetos, o que leva a concluir que, quando cargas hidráulicas mais elevadas são aplicadas, não há favorecimento da remoção de sulfetos, nas condições operacionais estudadas. Portanto, é necessária melhoria da técnica, a partir, por exemplo, do emprego de maior altura de queda livre e também da possibilidade de preenchimento interno da câmara, para aumento da área de contato ar-líquido, com o objetivo de otimização da dessorção. Huete et al. (2017), ao empregarem a técnica de CD para tratamento de gases dissolvidos em efluente de reatores UASB, tratando esgotos do campus universitário, chegaram à discussão semelhante. Os autores estudaram duas condições operacionais. Os parâmetros em comum, utilizados nas duas condições, foram: altura de queda livre de 1 m, ambas com preenchimento interno; e vazão de exaustão de $15 \text{ L}.\text{min}^{-1}$. A primeira condição de operação contou com rQ igual a 1 e CHS igual a $0,8 \text{ m}^3\text{m}^2.\text{min}^{-1}$. Na segunda condição de operação foi adotado rQ diminuído a 0,5 (dobrando-se a vazão de esgoto aplicada) e CHS igual a $1,7 \text{ m}^3\text{m}^2.\text{min}^{-1}$. Os resultados obtidos indicaram que não houve ganho, em termos de remoção de sulfetos, quando do aumento em 100% da CHS aplicada na primeira fase (eficiência de remoção de 28%) em comparação com a da segunda (eficiência de remoção de 31%). Os autores pretendiam, com aumento da CHS, promover aumento da agitação do meio líquido. Acrescenta-se ainda que a falta de êxito na melhoria da qualidade do efluente se deu em ocorrência da dissociação do H_2S em meio aquoso, devendo ser ressaltado que quando o pH aumentou no afluente a dessorção diminuiu,

ou seja, houve tendência de presença de formas de sulfetos ionizadas, e que quando o pH diminuiu a dessorção aumentou, elevando a concentração do H₂S no gás residual, ou seja, houve tendência da presença da forma não ionizada. Por meio da observação dos dados da fase D5, da presente pesquisa, que utilizou mesma CHS (0,8 m.min⁻¹), porém sem preenchimento interno e rQ igual a 7,6, constatou-se remoção, em termos de mediana, da ordem de 50%.

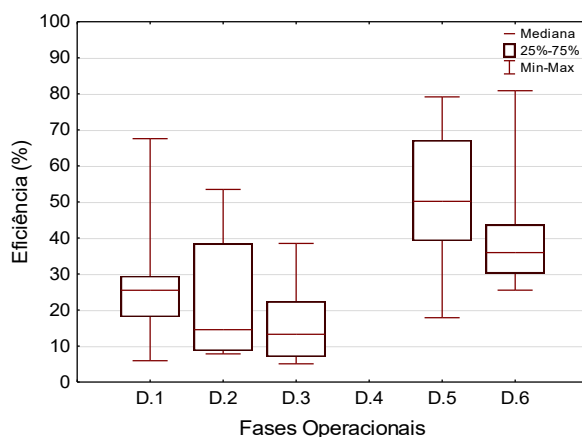
5.3.3.2 Sulfetos

Ao avaliar a Figura 5-37, observou-se que o aumento gradativo de rQ não proporcionou a melhoria esperada para remoção de sulfetos do meio líquido, tendo sido observada até uma certa queda, principalmente nas três primeiras fases, com baixo valor de rQ adotado. Nessas condições, não obtidas eficiências maiores do que 30%.

Ao aplicar cargas hidráulicas mais moderadas, fases 5 e 6, constatou-se melhoria da ordem de grandeza na remoção de sulfetos dissolvidos. Os resultados apontam que pode haver um limite máximo no qual, ao aumentar a relação rQ , não se consiga obter ganhos de eficiência na remoção dos sulfetos, quando da utilização de mesma CHS. Neste sentido, ao avaliar isoladamente as fases D5 e D6, que possuem CHS iguais, porém com elevação de rQ da ordem de três vezes, percebeu-se redução na eficiência de remoção, ao contrário do esperado, ao se ponderar sobre a teoria dos dois filmes. Esperava-se, ainda, que o aumento de CHS pudesse ser acompanhado de utilização econômica de baixo rQ , com entendimento de que maior CHS conduzisse à maior agitação do meio líquido na câmara e, conseqüentemente, à maior dessorção, fato que não foi verificado (Figuras 5-37 e 5-39) para as fases D1, D2 e D3. Dessa forma, entende-se que há um limite de aplicação de relação rQ , tal que, ao aumentar essa relação, não haja ganho em termos de eficiência de remoção.

Quando os testes estatísticos foram aplicados, foi possível constatar que apenas a fase D5 foi diferente das demais, excetuando-se a fase D6.

Figura 5-37: Eficiência de remoção de sulfetos da fase líquida.



Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-55 estão os resultados da estatística descritiva para dados de remoção de sulfetos dissolvidos após a aplicação da técnica de CD. De acordo com esses resultados, constata-se que os dados do coeficiente de variação tiveram muita alteração, o que indica dispersão dos valores em torno da média, variando de 34 a 78.

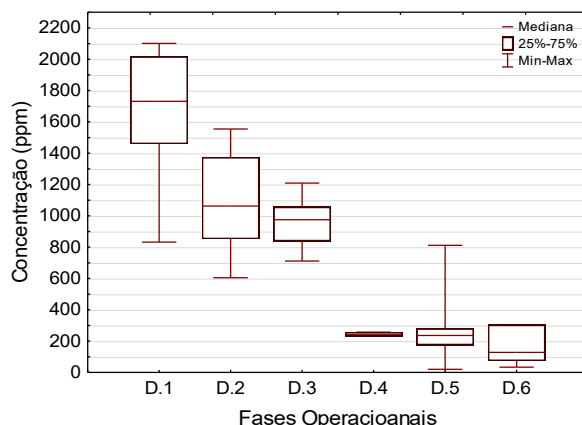
Tabela 5-55: Estatística descritiva para dados de remoção de sulfetos dissolvidos.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.1	12	27,8	25,5	6,0	67,6	17,9	64,2
D.2	7	22,0	14,6	7,8	53,5	17,3	78,6
D.3	10	15,8	13,3	5,1	38,5	11,0	69,8
D.5	27	51,3	50,2	17,9	79,2	17,4	33,8
D.6	7	41,5	35,9	25,5	80,9	18,6	44,8

Fonte: dados da pesquisa.

Em relação aos dados obtidos a partir da avaliação do efluente gasoso gerado na operação da CD, neste estudo denominado de gases residuais, constata-se que com o aumento gradativo da vazão de exaustão e , conseqüentemente, com o aumento no valor de rQ , ao longo das fases D1 a D6, o aumento de vazão de ar foi da ordem de 300 vezes, o que proporcionou diluição da concentração do sulfeto de hidrogênio presente no gás residual da ordem de 17 vezes, ao passar de 1.700 ppm, em termos de mediana, na fase D1, para aproximadamente 100 ppm, na fase D6. Com base no balanço de massa apresentado na Figura 5-38, depreende-se que a diluição do gás residual não foi proporcional ao aumento da vazão de exaustão, pois as eficiências de remoção foram diferentes. Por exemplo, na fase D6 a recuperação de enxofre a gás residual foi de 33%, enquanto na fase D1 foi menor que 1%.

Figura 5-38: Concentração de gases residuais, em termos de sulfeto de hidrogênio, para as fases testadas.



Fonte: dados da pesquisa.

Na Tabela 5-56 estão os resultados da estatística descritiva para dados de sulfeto de hidrogênio recuperado como gás residual, após a aplicação da técnica de CD. De acordo com os resultados, os dados de coeficiente de variação demonstraram média variação, o que indica menor tendência de dispersão dos valores em torno da média, variando de 7,7 a 28,7, com exceção das fases D5 e D6.

Tabela 5-56: Estatística descritiva para parâmetro H₂S em gás residual.

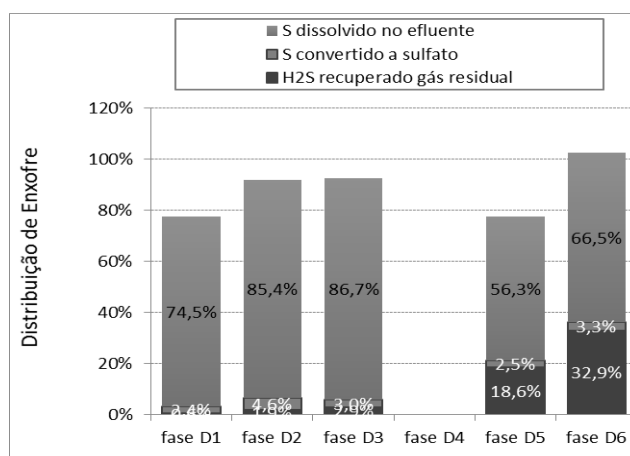
	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.1	11	1.640,8	1.731,0	832,3	2.101,0	431,3	26,3
D.2	11	1.081,5	1.062,7	604,7	1.554,7	310,9	28,7
D.3	8	957,7	975,4	711,3	1.209,0	160,3	16,7
D.4	2	244,3	244,3	231,0	257,7	18,9	7,7
D.5	31	257,8	236,0	20,0	812,0	167,1	64,8
D.6	6	162,0	128,0	34,0	304,0	119,5	73,8

Fonte: dados da pesquisa.

O balanço de massa realizado para as diversas fases operacionais testadas é apresentado na Figura 5-39. O índice de recuperação de enxofre, medido em termos de sulfato (meio líquido) e H₂S (meio gasoso), obtido nas três primeiras fases foi baixo, sendo um total de 3% (D1), 7% (D2) e 6% (D3). Entretanto, outras formas de enxofre como tiosulfato e enxofre elementar poderiam ter sido formadas durante a aplicação da técnica de CD, de modo a complementar o balanço de massa, em termos de enxofre, porém essas análises não foram efetivadas. Ressalta-se que a técnica de CD foi relativamente eficiente em termos de absorção de oxigênio no efluente líquido. A incorporação de oxigênio na massa líquida foi significativa do ponto de vista da ecologia aquática, quando comparada, por exemplo, com os dispostos na Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 1, de 5 de maio de 2008, que define que águas consideradas de classe especial não poderão ter concentração de OD menor do que 6 mg/L.

Os resultados da presente pesquisa apontaram que o oxigênio dissolvido aumentou de aproximadamente 1 mg/L no afluente à CD para 3 mg/L no efluente à CD, nas fases D2, D5 e D6. Porém, esse ganho de incorporação de oxigênio na massa líquida não foi suficiente para proporcionar relações S/O baixas para o favorecimento de conversão de sulfetos a sulfatos, assim como descrito em Plas *et al.* (1992). Por meio da avaliação de dados de balanço de massa, foram encontrados valores de relação de S/O de 6,2 mol.mol⁻¹ na fase D2, 4,3 mol.mol⁻¹ na fase D5 e 4,9 mol.mol⁻¹ na fase D6. De acordo com Plas et al. (1992), valores de S/O da ordem de 6 a 7 mol.mol⁻¹ favoreceram a formação de enxofre elementar. Como de fato, nas fases supracitadas, a conversão a sulfato (Figura 5-39) manteve-se entre 3 e 5%. Já ao avaliar o pH, percebeu-se a manutenção da faixa de 7 a 7,2 (Tabela 5-57 a 5-59), tanto afluente como efluente à CD, para as fases D2, D5 e D6. Nessa faixa de pH, há tendência de manutenção no meio líquido de, aproximadamente, 50% de H₂S e 50% de íons bissulfeto (HS), os quais constituem, praticamente, a parcela de sulfetos dissolvidos. Ou seja, para essa faixa neutra de pH, espera-se haver uma perspectiva de maior tendência de remoção física, por meio de dessorção do H₂S para a fase gasosa, vindo a compor assim o gás residual, do que ocorrer a conversão química ou bioquímica a sulfato, tiosulfato ou enxofre elementar, pois a câmara não é projetada para acumulação de lodo biológico.

Figura 5-39: Balanço de massa em termos de enxofre.



Fonte: dados da pesquisa. *Balanço de massa da fase D.4 foi inconclusivo e desta forma não foi apresentado.

5.3.3.3 Resultados complementares para parâmetros pH, temperatura, OD e DQO.

Por meio da observação dos dados apresentados nas Tabela 5-57 a Tabela 5-59, percebe-se que o emprego da CD durante as fases D2, D5 e D6 foi importante para promover a reoxigenação do efluente do reator UASB, ao manter quase um padrão de mudança de 0,5 mg/L

(afluente a CD) para 3 mg/L (efluente à CD). O pH manteve-se em torno da neutralidade. Já a temperatura do líquido permaneceu próximo à temperatura ambiente.

Tabela 5-57: Análises complementares realizadas durante a fase D2, com operação no topo do reator UASB – taxa alta.

		N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
DQO (mg/L)	UASB	8	224,1	191,5	103,0	372,0	108,1	48,2
	CD	9	159,7	134,0	24,0	334,0	100,8	63,2
OD (mg/L)	UASB	8	0,6	0,5	0,2	1,2	0,3	49,4
	CD	3	2,9	3,1	1,5	4,2	1,4	46,5
Temp. (°C)	UASB	8	27,0	27,2	26,1	28,3	0,7	2,6
	CD	3	26,9	27,3	26,0	27,4	0,8	2,9
pH	UASB	9	7,2	7,2	7,0	7,6	0,2	2,7
	CD	3	7,2	7,3	7,0	7,3	0,1	1,9

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-58: Análises complementares realizadas durante a fase D5, com operação no topo do reator UASB – taxa alta.

		N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
DQO (mg/L)	UASB	36	162,5	148,4	63,4	312,9	56,9	35,0
	CD	29	135,0	127,6	35,0	272,2	49,1	36,4
OD (mg/L)	UASB	28	0,9	0,5	0,3	4,0	0,9	108,6
	CD	27	2,9	2,9	0,5	5,2	1,0	35,4
Temp. (°C)	UASB	28	25,3	25,9	20,9	27,8	1,8	7,0
	CD	27	25,3	25,8	20,0	28,3	2,0	8,0
pH	UASB	32	7,1	7,1	6,7	7,5	0,2	2,5
	CD	28	7,2	7,3	6,5	7,5	0,2	2,6

Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-59: Análises complementares realizadas durante a fase D6, com operação no topo do reator UASB – taxa alta.

		N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
DQO (mg/L)	UASB	7	181,8	170,2	114,7	233,5	44,2	24,3
	CD	7	148,4	151,9	64,3	213,8	55,7	37,6
OD (mg/L)	UASB	5	0,5	0,6	0,3	0,7	0,2	29,8
	CD	4	2,5	2,3	2,0	3,2	0,5	21,2
Temp. (°C)	UASB	5	26,2	26,1	25,0	27,8	1,1	4,2
	CD	4	26,9	26,9	25,9	27,8	0,8	2,9
pH	UASB	5	7,0	7,0	7,0	7,1	0,1	0,7
	CD	4	7,2	7,2	7,2	7,3	0,1	0,7

Fonte: dados da pesquisa.

5.3.4 Continuidade das verificações de desempenho em baixa CHS

A tabela de condições operacionais para a baixa taxa de aplicação superficial e elevada relação entre vazões rQ , com CD localizada próximo à saída do efluente do reator UASB, será reapresentada na sequência, por questões práticas. Nas condições de operação ora verificadas, o valor rQ foi aumentado ao longo das fases descritas no presente item. A altura de queda livre foi mantida em 1,0 m e o número de renovações gasosas internas à CD foi crescente, como descrito na Tabela 5-60.

Tabela 5-60: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB – taxa baixa.

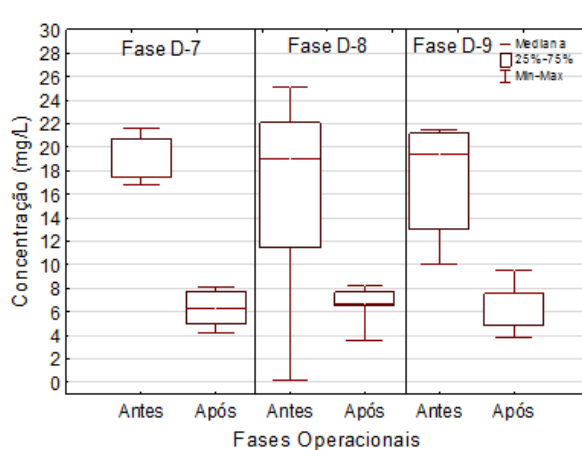
Fases Operacionais	CHS (m.min ⁻¹)	rQ (adm)	Altura Queda (m)	Vazão de Exaustão (L.min ⁻¹)	Número de Renovações (h ⁻¹)	Vazão de Esgoto (L/d)
D-7	0,13	26,5	1	26,5	200	1.500
D-8	0,13	53,0	1	53,0	400	1.500
D-9	0,13	163,0	1	163,0	1.220	1.500

Fonte: dados da pesquisa.

5.3.4.1 Metano

Em relação ao metano dissolvido, afluente e efluente à CD, pode-se destacar que durante as fases testadas o afluente à CD manteve-se em torno de 20 mg/L, enquanto o efluente ficou em torno de 6 mg/L (Figura 5-40).

Figura 5-40: Concentração de metano no meio líquido, antes e após processo de remoção por meio da técnica de CD.

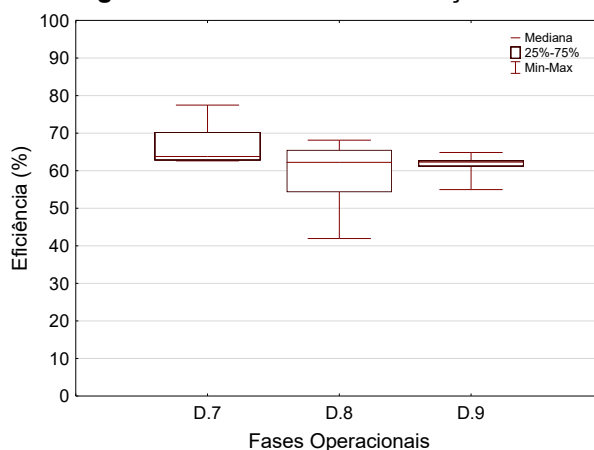


Fonte: dados da pesquisa.

O aumento de rQ demonstrou ter pouca influência na remoção do metano dissolvido, pois nas três fases estudadas a faixa de remoção manteve-se, consistentemente, em torno de 65% (Figura 5-41). Os resultados encontrados vão de encontro à teoria de que o metano é mais

influenciado pela agitação na fase líquida do que na fase gasosa. Desta forma, entende-se que o aumento na altura de queda-d'água seja mais relevante. Entende-se, então, que a baixa relação rQ pode ser utilizada para economizar energia. Diferenças estatisticamente comprovadas não foram encontradas entre as fases operacionais estudadas. Ao comparar as fases D1, D2 e D3 (alta CHS – presente pesquisa), que apresentaram eficiências de remoção da ordem de 30%, com as fases D7, D8 e D9 (baixa CHS-presente item), obtêm-se eficiências de remoção de metano da ordem de 65%, enquanto Espírito Santo (2017) e Huete et al. (2017) obtiveram remoção de 99 e 90%, respectivamente. Conclui-se que para remoção de metano dissolvido é fundamental a agitação no meio líquido, o que indica a adoção de câmaras de dessorção de 1,0 a 1,5 m de queda livre e preenchidas com meio suporte de alta área superficial.

Figura 5-41: Eficiência de remoção de metano.



Fonte: dados da pesquisa.

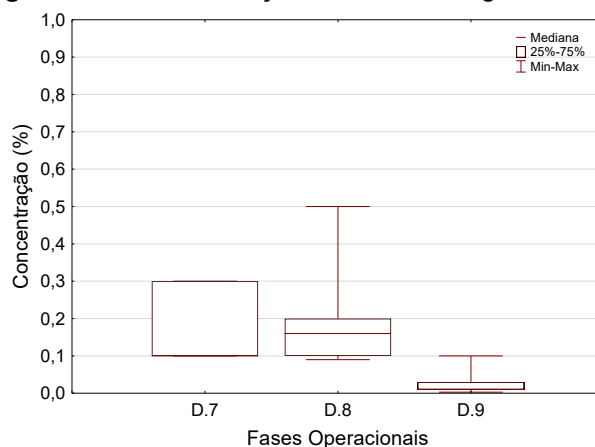
Tabela 5-61: Estatística descritiva para parâmetro metano dissolvido.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.7	5	67,4	63,8	62,6	77,5	6,4	9,6
D.8	9	59,3	62,2	41,9	68,1	8,8	14,9
D.9	5	61,2	62,3	55,0	64,8	3,7	6,1

Fonte: dados da pesquisa.

Os valores das concentrações de gases residuais se mantiveram na faixa de 0,05 a 0,20%, em termos de metano (Figura 5-42), ou seja, foram valores baixos, apresentando pouca vantagem para aproveitamento energético, porém apresenta aspecto positivo pela possibilidade de encaminhamento do efluente gasoso para tratamento em biofiltros (BRANDT, 2016).

Figura 5-42: Concentração de metano no gás residual.



Fonte: dados da pesquisa.

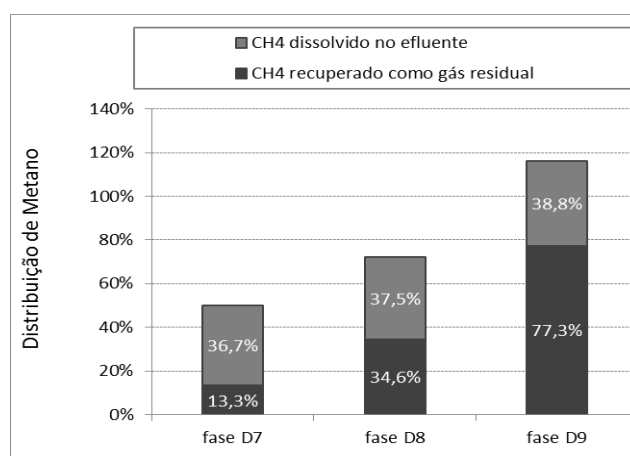
Tabela 5-62: Estatística descritiva para parâmetro metano em gás residual.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.7	3	0,17	0,10	0,10	0,30	0,12	69,28
D.8	10	0,18	0,16	0,09	0,50	0,12	67,70
D.9	5	0,03	0,01	0,00	0,10	0,04	131,00

Fonte: dados da pesquisa.

O balanço de massa localizado (Figura 5-43), para as três condições operacionais, demonstra que a recuperação de metano, em termos de carga, não foi uniforme para as fases D7 e D8, o que indica a necessidade de aprofundamento nos mecanismos que possam ocorrer no interior da câmara de remoção, destaca-se também que o número de amostras coletadas foi muito baixo.

Figura 5-43: Balanço de massa em termos de metano.

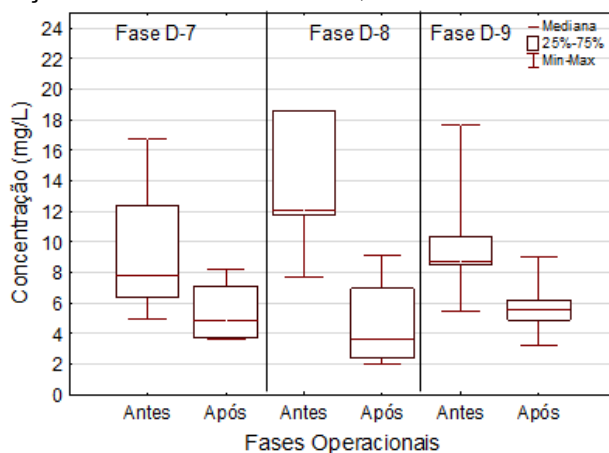


Fonte: dados da pesquisa.

5.3.4.2 Sulfetos

A Figura 5-44 ilustra as concentrações de sulfetos dissolvidos, afluentes e efluentes à CD. As concentrações afluentes situaram-se em torno de 8 a 12 mg/L, enquanto as efluentes ficaram em torno de 4 a 5 mg/L.

Figura 5-44: Concentrações de sulfetos dissolvidos, afluente e efluente à câmara de dessorção.

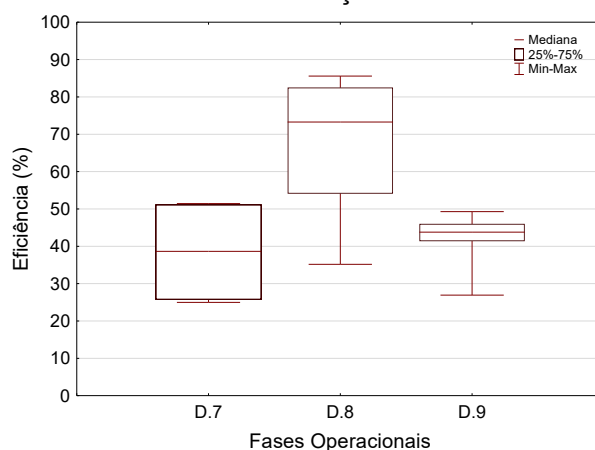


Fonte: dados da pesquisa.

As condições testadas nas fases D7 a D9 tiveram a mesma CHS, com valor de $0,13 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. Ao longo das fases, o valor da relação rQ aumentou de 26,5 para 163. Em relação à fase D8, com rQ mais moderado, da ordem de 53, constatou-se a tendência de remoção de sulfetos dissolvidos de quase 75%. Ao comparar as fases D7 e D8 (Figura 5-45), percebeu-se que o aumento na relação rQ foi proporcional ao aumento da eficiência de remoção, ou seja, o aumento em duas vezes no valor de rQ , para as condições operacionais avaliadas, foi suficiente para dobrar a eficiência de remoção dos sulfetos dissolvidos. Para as condições de baixo valor de CHS, constatou-se que pode haver um limite máximo em que o aumento de rQ ocasionaria a perda de eficiência, como na fase D9, cujo aumento exagerado da relação rQ , com valor adotado igual a 163, proporcionou baixa remoção de sulfetos dissolvidos (43%). O valor de vazão de exaustão adotado na fase D9 foi considerado exagerado, se comparado ao obtido por Huete et al. (2017), pois a CHS adotada na fase D9, da presente pesquisa, foi 13 vezes menor e a vazão de exaustão foi dez vezes menor. Além do mais, essas condições usadas na fase D9 promoveram tímida melhora em termos de remoção de sulfetos, se comparada à do referido estudo, da ordem de 30%. Apesar da perceptível alta diferença entre as eficiências de remoção entre as fases D8 e D9, os testes demonstraram não haver diferença estatisticamente comprovada entre nenhuma das condições estudadas. Esses resultados indicam que para a remoção de sulfetos dissolvidos, ou seja, assim como descrito na teoria, seria mais sensível a agitação no meio gasoso da câmara de dessorção. Pelo fato de as

remoções de sulfetos não terem passado de 30 % nas fases D1, D2 e D3 (alta CHR e baixo rQ), e quando do aumento da relação rQ nas fases D7, D8 e D9, houve melhora nítida nas condições de remoção, porém com a ressalva de que nas últimas fases a CHS adotada foi dez vezes menor. Os resultados indicam que o aumento de remoção, por meio do aumento de relação rQ , se dá a uma proporção tal que, ao passar de um determinado limite de exaustão no interior da atmosfera interna da câmara, não haja melhoria na eficiência de remoção dos sulfetos dissolvidos.

Figura 5-45: Eficiências de remoção de sulfetos dissolvidos.



Fonte: dados da pesquisa.

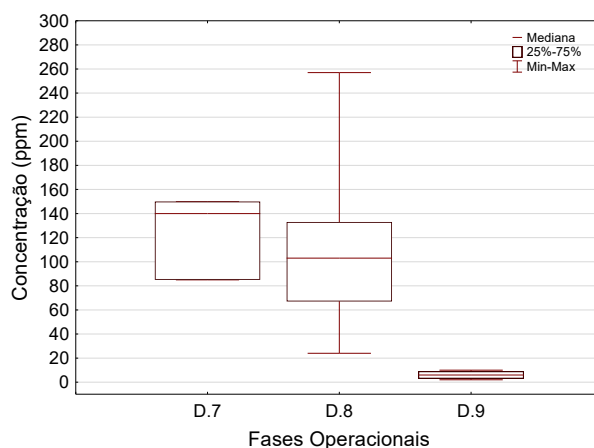
Tabela 5-63: Estatística descritiva para parâmetro sulfetos dissolvidos.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.7	4	38,4	38,7	25,0	51,4	14,7	38,1
D.8	8	67,6	73,3	35,2	85,6	18,0	26,7
D.9	5	41,5	43,8	26,9	49,3	8,6	20,8

Fonte: dados da pesquisa.

Em relação ao sulfeto de hidrogênio no gás residual, percebeu-se uma mudança de 140 ppm (fase D7) para 6 ppm (fase D9) (Figura 5-46; Tabela 5-64). Essa diluição foi provocada pelo aumento gradativo da vazão de exaustão ao longo das fases testadas. O aumento de seis vezes na vazão de exaustão foi suficiente para diluição de 14 vezes da concentração de sulfeto de hidrogênio presente no gás residual, tendo em vista que na fase D9 houve menor remoção de sulfetos no meio líquido.

Figura 5-46: Concentração de sulfeto de hidrogênio em gás residual gerado.



Fonte: dados da pesquisa.

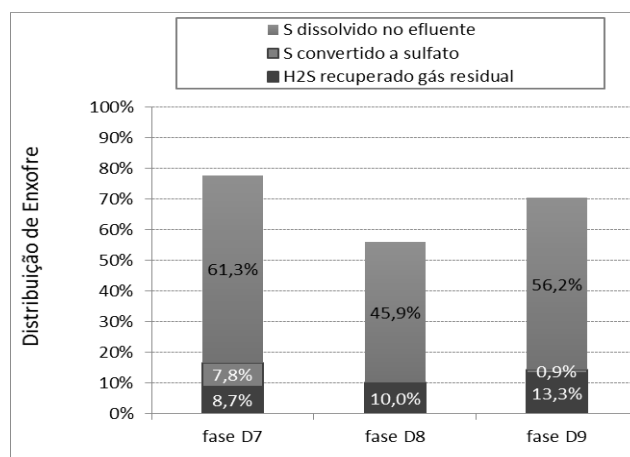
Tabela 5-64: Estatística descritiva para parâmetro H₂S em gás residual.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.7	3	125,0	140,0	85,0	150,0	35,0	28,0
D.8	9	117,8	103,0	24,0	257,0	79,8	67,8
D.9	4	6,0	6,0	2,0	10,0	3,7	60,9

Fonte: dados da pesquisa.

Com intuito de otimizar a remoção de gases dissolvidos, as fases operacionais estudadas no presente item, D7 a D9, foram pensadas no sentido de promover a diminuição da CHS, por meio da diminuição da vazão de esgoto aplicada, e de aumentar a relação entre vazões, rQ , por meio do aumento da vazão de exaustão. Desta forma, objetivou-se maior agitação da atmosfera gasosa no interior da câmara de dessorção, ao permitir a renovação gasosa mais intensamente (200 a 1.220 h⁻¹). Ao analisar a Tabela 5-64, percebe-se que os dados podem ser considerados preliminares, uma vez que o número de amostras estudada foi pequeno. O balanço de massa localizado para enxofre (Figura 5-47) indica que a recuperação de enxofre no gás residual foi, para as três fases estudadas, da mesma ordem de grandeza, em torno de 10%. Entretanto, o gás residual apresentou-se diluído nas fases D7 (140 ppm), D8 (100 ppm) e D9 (6 ppm), devido ao aumento sucessivo da vazão de exaustão aplicada.

Figura 5-47: Balanço de massa em termos de enxofre.



Fonte: dados da pesquisa.

5.3.5 Continuidade das verificações de desempenho em alta CHS

Na Tabela 5-65 estão as condições operacionais para a taxa alta de aplicação superficial, ao associar condição simples de exaustão (fase D5-reprodução dos dados da fase com melhor repercussão em termos de eficiência de remoção) com condições de aplicação de ar arraste (*stripping*) denominada fase D11. A CD permaneceu localizada próximo à saída do efluente do reator UASB. Nas condições de operação verificadas, o valor de rQ foi aumentado de 7,6 para 16, a altura de queda-d'água foi mantida em 1 m e o número de renovações gasosas internas à CD se elevou de 400 para 825 (h^{-1}) (Tabela 5-65).

Tabela 5-65: Fases operacionais da CD em escala-piloto, com operação no topo do reator UASB – taxa média (com *stripping* x sem *stripping*).

Fases Operacionais	CHS ($m \cdot min^{-1}$)	rQ (adm)	Altura Queda (m)	Vazão de Exaustão ($L \cdot min^{-1}$)	Número de Renovações (h^{-1})	Vazão de Esgoto (L/d)
D-5	0,8	7,6	1	53	400	10.000
D-11 <i>stripping</i>	0,8	16	1	110	825	10.000

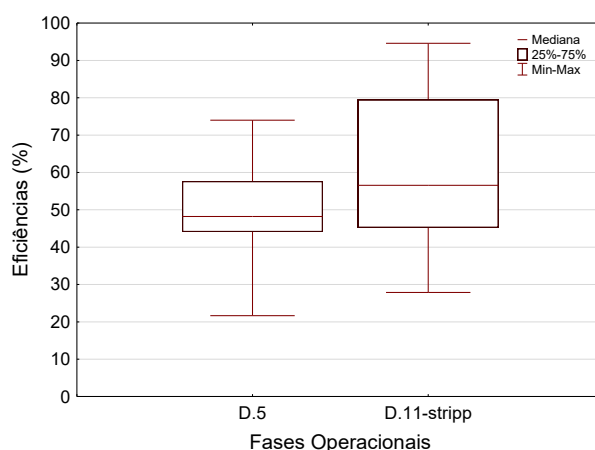
Fonte: dados da pesquisa.

5.3.4.1 Metano

A partir da tentativa da melhoria das condições de remoção de gases dissolvidos e ao analisar os dados das fases com alta CHS, visando ao aumento de escala, foi selecionada a fase que demonstrou melhores condições de remoção de gases dissolvidos. Essa condição foi encontrada na fase D5, item 5.3.3. Desta forma, criou-se uma outra fase com condições de operação relativamente semelhantes, porém adicionou-se injeção de ar (e com efeito adicional e complementar de exaustão), por meio de um aparato de *stripping*, na base da CD, com o intuito de melhorar a eficiência, mediante adaptação do local de injeção de ar e otimização

dos mecanismos de remoção, notadamente oxidação e dessorção. De acordo com a Figura 5-48, os resultados apontam que as eficiências de remoção de metano a partir da fase líquida, nas fases D5 e D11, foram de 48 e 57%, respectivamente. Para essas condições, notou-se uma leve tendência de melhoria na remoção na fase adaptada, D11. Apesar dessa tendência de maior remoção com a aplicação do *stripping*, os testes estatísticos não paramétricos, Mann Whitney, para amostras independentes, com nível de significância de 5%, não apresentaram diferenças de remoção de metano estatisticamente comprovada, entre as fases avaliadas.

Figura 5-48: Eficiência de remoção de metano.



Fonte: dados da pesquisa.

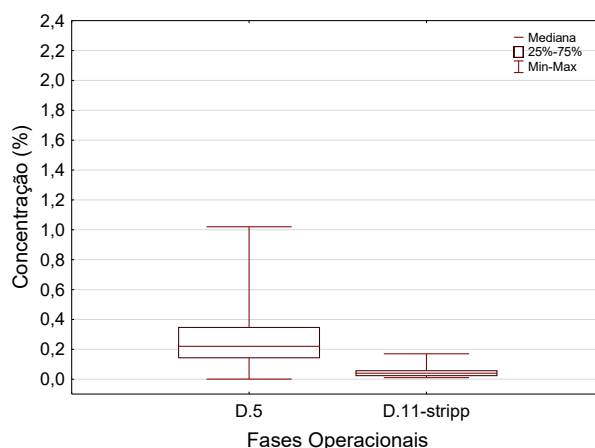
Tabela 5-66: Estatística descritiva para parâmetro metano dissolvido.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.5	27	50,4	48,2	21,7	74,0	10,5	20,9
D.11- <i>stripping</i>	16	61,3	56,6	27,9	94,6	20,0	32,6

Fonte: dados da pesquisa.

Os gases residuais também foram monitorados para as fases descritas, e percebeu-se que as concentrações para o parâmetro metano foram diluídas na ordem de 100%, passando de 0,2 % na fase D5, para praticamente 0,1% na fase D11 (Figura 5-49). Esse cenário já era esperado, uma vez que as eficiências de remoção no meio líquido foram próximas e aumentou-se em duas vezes a vazão de exaustão aplicada.

Figura 5-49: Concentração de metano no gás residual.



Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-67: Estatística descritiva para parâmetro metano em gás residual.

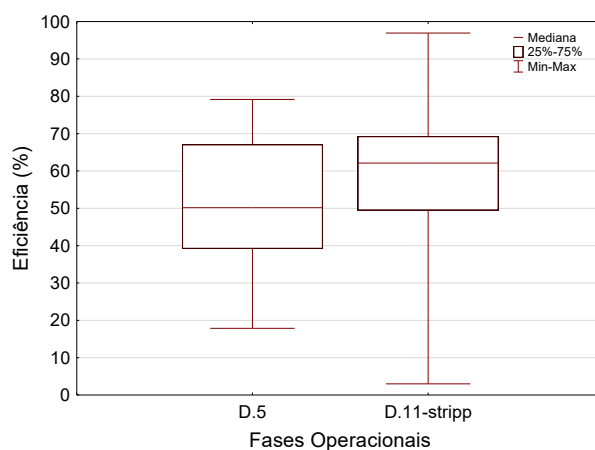
	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.5	31	0,28	0,22	0,00	1,02	0,23	81,92
D.11- <i>stripping</i>	15	0,05	0,04	0,01	0,17	0,04	80,29

Fonte: dados da pesquisa.

5.3.4.2 Sulfetos

Já para o parâmetro sulfetos dissolvidos, constatou-se uma suave tendência de melhoria de remoção quando da aplicação da técnica de *stripping*. As eficiências de remoção passaram de 50%, na fase D5, para 63%, na a fase D11 (Figura 5-50 e Tabela 5-68). Entretanto, o teste não paramétrico, do tipo Mann Whitney, com nível de significância de 5%, demonstrou não haver diferenças estatisticamente comprovadas entre essas duas fases. Os resultados indicam que a técnica adaptada de *stripping* aplicada à base da CD não resultou em melhora tão mais vantajosa para remoção dos gases dissolvidos.

Figura 5-50: Eficiência de remoção de sulfetos.



Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 5-68: Estatística descritiva para parâmetro sulfetos dissolvidos.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.5	27	51,3	50,2	17,9	79,2	17,4	33,8
D.11- <i>stripping</i>	16	58,5	62,1	3,0	96,9	24,5	41,9

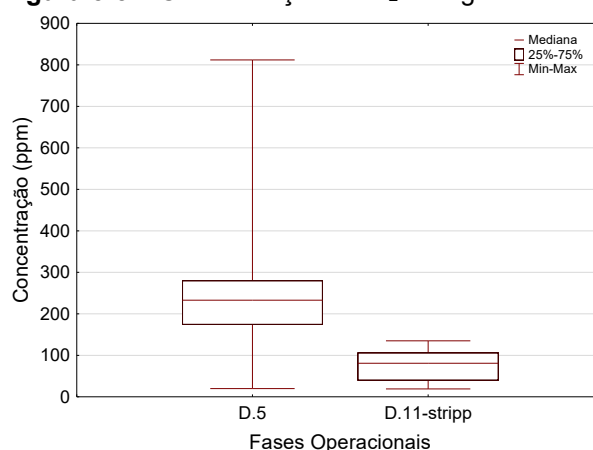
Fonte: dados da pesquisa.

Em relação ao sulfeto de hidrogênio, também foi observada tendência de diluição das concentrações no gás residual gerado, ficando a fase D5 com aproximadamente 230 ppm e a fase D11, com 81 ppm (Tabela 5-69), ao apresentar diluição de mais de 100%, em relação à fase D5 (Tabela 5-69 e Figura 5-51).

Tabela 5-69: Concentração de sulfeto de hidrogênio (ppm_v) em gás residual gerado.

	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio-Padrão	Coef. Var.
D.5	32	251	233	20	812	168	67
D.11- <i>stripping</i>	15	77	81	19	135	36	46

Fonte: dados da pesquisa.

Figura 5-51: Concentração de H₂S no gás residual.

Fonte: dados da pesquisa.

6 CONCLUSÕES

Conclusão geral

Em relação à remoção de gases dissolvidos, foi constatado que a melhor, dentre as quatro técnicas estudadas neste trabalho, foi a Câmara de Dessorção, que é então indicada para ajudar a solucionar problemas de maus odores e de perda de metano para atmosfera. A técnica de microaeração é indicada para melhoria da qualidade do biogás, já a técnica de *stripping* poderia eventualmente ser mais estudada a nível de fundamentos. Destaca-se que as técnicas de Câmara de Dessorção e microaeração se apresentaram com simplicidade operacional e potenciais baixos custo envolvidos e podem apresentar boa viabilidade de serem aplicadas em estações de tratamento de esgotos domésticos que envolvam reatores anaeróbios tipo UASB.

Conclusões específicas

Objetivo 1: ar de arraste no decantador de UASB

As eficiências de remoção de metano e sulfeto dissolvidos com a técnica de ar de arraste (*stripping*) no decantador do reator UASB, foram baixas para metano, da ordem de 30%, e razoáveis para sulfetos, na faixa de 40 a 60%, a depender da taxa de aplicação de ar. Entende-se que os mecanismos de remoção de sulfetos predominantes foram o arraste de H₂S para a fase gasosa e também conversão bioquímica a sulfato.

Objetivo 2: microaeração e recirculação de biogás em UASB

- A realização de microaeração na manta e leito de lodo em reatores tipo UASB é potencialmente relevante, principalmente na remoção do sulfeto de hidrogênio, em níveis que possibilitem o aproveitamento do biogás para fins energéticos, com concentrações da ordem de 45, 8 e 76 ppm para as respectivas taxas de aplicação de 0,030, 0,040 e 0,070 L_{ar}/L_{esgoto}, respectivamente. Constatou-se também que a aplicação da microaeração não interferiu na eficiência de remoção de DQO, que se situou em torno de 70% em todas as fases testadas.
- A conjugação da microaeração com a recirculação do biogás foi suficiente para reduzir as concentrações de sulfeto de hidrogênio no biogás da ordem de 73 a 79%.

- Não houve o efeito esperado da redução de metano e sulfetos dissolvidos no efluente tratado do reator UASB, o que indica que adaptações nos dispositivos de microaeração isolada e microaeração com recirculação de biogás poderão ser necessárias para atingir esses objetivos.

Objetivo 3: câmara de dessorção no efluente de UASB

- Resultados muito efetivos foram obtidos para a técnica de câmara de dessorção, com eficiências de remoção acima de 60% para o metano e para o sulfeto de hidrogênio, a depender condição operacional empregada. Para a melhor condição de operação (altura de 1,0 m e relação entre vazões gás/líquido de 1,5), foram obtidas eficiências de remoção, em termos de mediana, de 73 e 97%, para o metano e sulfeto, respectivamente, com a CD posicionada junto à base do reator-piloto, portanto, com elevado desnível em relação ao ponto de saída do efluente (da ordem de 3,0 m).
- Para a CD posicionada imediatamente abaixo da tubulação efluente do reator UASB, ou seja, imediatamente após a saída do efluente, obteve-se as maiores eficiências de remoção para a condição de carga hidráulica superficial de $0,13 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, com remoção de metano da ordem de 62% e remoção de sulfetos da ordem de 73%. A vantagem de se posicionar a câmara de dessorção no topo do reator UASB se dá no fato de manutenção energia posicional, carga hidráulica, para, por exemplo, rotação de braços hidráulicos de eventual pós-tratamento por filtros biológicos percoladores.

7 RECOMENDAÇÕES

A partir da avaliação pormenorizada dos resultados encontrados por meio da presente pesquisa, recomenda-se:

Adotar taxas de aeração maiores em dispositivos de *stripping* e aumento do tempo de contato, para potencializar a remoção de gases dissolvidos.

Operar câmara de dessorção com alturas de queda livre em torno de 1 a 1,5 m e com utilização de meio suporte, para aumento da agitação no meio líquido e potencialização da remoção dos gases dissolvidos, ao usar baixa relação rQ. Deve-se observar a possibilidade de perda de carga hidráulica, o que poderia prejudicar a operação de reatores em pós-tratamento de UASB.

Potencializar a recuperação de metano dissolvido por meio de adoção de relações rQ mais baixas, em câmaras de dessorção, de modo a promover a utilização de gás residual para fins energéticos.

Utilizar gás sintético, com oxigênio concentrado, para potencializar operação de reatores UASB microaerados, de modo a promover a não diluição do biogás gerado, por meio da utilização de pequenas vazões, para potencializar o consumo do oxigênio, com a promoção da diminuição do tempo de residência do gás no *headspace* do reator, o que leva à maior possibilidade de oxidação de H₂S.

Elaborar fases de operação de CD com foco na remoção de amônia.

Elaborar fases de operação de CD com acidificação leve do efluente, para remoção de amônia e H₂S residual, de modo a otimizar operação de pós-tratamento por FBP.

8 REFERÊNCIAS

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.

ANNACHHATRE, A. P. & SUKTRAKOOLVAIT, S. Biological sulfide oxidation in a fluidized bed reactor. *Environmental Technology*. v. 22. p.661-672. 2001.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, D.C., 2005.

ARCEIVALA, S. J. Wastewater treatment and pollution control. 2th ed. In: HILL, New Delhi, India: Tata McGraw, 2000. p. 437. apud KHAN, A. A.; GAUR, R. Z.; LEW, B. et al. Effect of aeration on the quality of effluent from UASB reactor treating sewage. **Journal of Environmental Engineering**, v. 137, p. 464-471, 2011.

BANDARA, W. M.; SATOH, H.; SASAKAWA, M. et al. Removal of residual dissolved methane gas in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating low-strength wastewater at low temperature with degassing membrane. **Water Research**, v. 45, n. 11, p. 3533-3540, 2011.

BANDARA, W. M.; KINDAICHI, T.; SATOH, H. et al. Anaerobic treatment of municipal wastewater at ambient temperature: Analysis of archaeal community structure and recovery of dissolved methane. **Water Research**, v. 46, p. 5756-5764, 2012.

BRANDT, E. M. F. **Biofiltração e biopercolação de metano presente em gases residuais gerados em processos anaeróbios**. 2016. 212 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

BROWN, N. **Methane dissolved in wastewater exiting UASB reactors: concentration measurement and methods for neutralization**. 2006. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia Sustentável) - Department of Energy Technology, Royal Institute of Technology - Estocolmo, Suíça, 2006.

BUISMAN, C. J.; WIT, B.; LETTINGA, G. Biotechnological sulphide removal in three polyurethane carrier reactors: Stirred reactor, biorotor reactor and upflow reactor. **Water Research**, v. 24, n. 2, p. 245-251, 1990.

BURROWS, M. **Global trends 2030: Alternative worlds**. US National Intelligence Council. 2012.

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.

CASTRO, P. M. I. **Avaliação da microaeração em reator UASB piloto para remoção do sulfeto de hidrogênio produzido no tratamento de esgoto doméstico.** 2017. 110 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CHEN, K. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by molecular oxygen. **Environ. Sci. Technol.**, v. 6, p. 529-537, 1972.

CHERNICHARO, C. A. L. Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology.** v. 5, p. 73-92, 2006.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores anaeróbios.** 2. ed. Belo Horizonte, MG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), 2007. 380 p. v. 5.

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R. M. Improving the design and operation of UASB reactors for treating domestic wastewater: management of gaseous emissions. In: LATIN AMERICAN WORKSHOP AND SEMINAR ON ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2008. Eastern Island - Chile: IWA. **Anais...**, Chile: IWA, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L.; STUETZ, R. M.; SOUZA, C. L.; MELO, G. C. B. **Contribuição para o projeto de biofiltros aplicados ao tratamento de emissões odorantes provenientes de reatores anaeróbios.** Belo Horizonte, MG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental UFMG. 2010.

CHERNICHARO, C. A. L.; van LIER, J. B.; NOYOLA, A. et al. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.**, v. 14, p. 649-679, 2015.

CHEVEZ, A. F. H. **Eliminación biológica de CH₄ y H₂S disueltos en el efluente de un reactor anaerobio que trata aguas residuales municipales.** Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental – Agua. Cidade do México: Universidad Nacional Autónoma de México. 2017.

COOKNEY, J.; McADAM, E. J.; CARTMELL, E. et al. Recovery of methane from anaerobic process effluent using poly-di-methyl-siloxane membrane contactors. In: PROC. 12th SPECIALIZED CONFERENCE ON ANAEROBIC DIGESTION. Mexico: IWA Specialist Conference, 2010.

CORSI, R. L.; QUIGLEY, C. J. VOC. Emissions from sewer junction boxes and drop structures: Estimation methods and experimental results. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 46, n. 3, p. 224-233, 1996.

CRONE, B. C.; GARLAND, J. L.; SORIAL, G. A. et al. Significance of dissolved methane in effluents of anaerobically treated low strength wastewater and potential for recovery as an energy product: A review. **Water Research**, v.104, p. 520-531, 2016.

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

DAVIES, J. T.; RIDEAL, D. **Interfacial phenomena**. 2th ed. New York: Academic Press. 1963. 480 p.

DÍAZ, I.; LOPES, A.C.; PÉREZ S. I. et al. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7724-7730, 2010.

DÍAZ, I.; FDZ-POLANCO, M. Robustness of the microaerobic removal of hydrogen sulfide from biogas. **Water Science & Technology**, v. 65, n.8, p. 1368-1374, 2012.

DÍAZ, I.; PÉREZ, S. I.; FERRERO, E. M. et al. Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. **Bioresource Technology**. v. 102, n. 4, p. 3768-3775, 2011.

EL-FADEL, M.; MASSOUD, M. Methane emissions from wastewater management. **Environ. Pollut.**, v. 114, n. 2, p. 177-185, 2001.

ELIAS, A.; BARONA, A.; ARREGUY, A.; RIOS, J.; ARANGUIZ, I.; PENAS, J. Evaluation of a paking material for the biodegradation of H₂S and product analysis. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 813-820, 2002.

ENERGY. The water-energy Nexus: Challenges and opportunities. 2014. Disponível em: <<https://www.energy.gov/under-secretary-science-and-energy/downloads/water-energy-nexus-challenges-and-opportunities>>. Acesso em: 23 jul. 2017.

EUROPEAN COMMISSION. **Environmental pressure indicators for the EU, Eurostat, Data 1985-98**. Office for official publications of the European Communities. Luxembourg, 2001.

FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE. **Guia prático do biogás: Geração e utilização**. Berlim: Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha, 2010.

FDZ-POLANCO, M.; DÍAZ, I.; PÉREZ, S. I.; LOPES, A. C.; FDZ-POLANCO, F. Hydrogen sulfide removal in the anaerobic digestion of sludge by microaerobic process: pilot plant experience. **Water Science and Technology**. v. 60, n.12, p. 3045-3050, 2009.

FLATO, G. Evaluation of climate models. in: climate change 2013: the physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. **Clim. Change**, v. 5, p. 741-866, 2013.

GARCIA. G. P. P. **Estudo do desempenho e da comunidade microbiana de biorreatores tratando efluente anaeróbio contendo sulfeto**. 2014. 117 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

GIMÉNEZ J. B.; MARTÍ, N.; FERRER, J. et al. Methane recovery efficiency in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR) treating sulphate-rich urban wastewater: Evaluation of methane losses with the effluent. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 67-72, 2012.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; COBB, J. Development of an odorant emission model for sewage treatment works. **Water Science & Technology**, v. 44, n. 9, p. 181-188, 2001. apud SÁ, L. M.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C. et al. Modelagem da emissão de sulfeto de hidrogênio proveniente de estações de tratamento de esgotos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005. **Anais...** Campo Grande, MS: ABES, 2005.

GLÓRIA, R. M. **Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos**. 2009. 65 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

GLÓRIA, R. M.; MOTTA, T. M.; SILVA, P. V. O.; COSTA, P.; BRANDT, E. M. F.; SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L. Stripping and dissipation techniques for the removal of dissolved gases from anaerobic effluents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. in press, 2016.

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.

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

HENSHAW, P. F.; BEWTRA, J. K.; BISWAS, N. Hydrogen sulphide conversion to elemental sulphur in a suspended-growth continuous stirred tank reactor using *Chlorobium limicola*. **Water Research**, v. 32, n. 6, p. 1769-1778, 1998.

HUETE, A.; VASCONCELOS, D. DE LOS COBOS.; GOMEZ-BORRAZ, T.; MORGAN-SAGASTUME, J.M.; NOYOLA, A. Control of dissolved CH₄ in a municipal UASB reactor effluent by means of a desorption e biofiltration arrangement. **Journal of Environmental Management**, p. 1-9, 2017.

HULSHOFFPOL, L. W.; LENS, P. N. L.; STAMS, A. J. M. et al. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewater. **Biodegradation**, v. 9, p. 213-224, 1998.

HVITVED-JACOBSEN, T. *Sewer processes: microbial and chemical process engineering of sewer networks*. 2. ed. New York: CRC Press, 2002. 53 p.

IPCC, 2014. In: Eggleston, H.S., Buendia, L., Miwa, K., Ngara, T., Tanabe, K. (Eds.), 2014 Mitigation of Climate Changes. Summary for Policymakers Technical Summary, China, 2014.

JENICEK, P.; SMEJKALOVA, P.; POKORNA, D. et al. The improvement of anaerobic digestion efficiency by microaerobic sulphide removal - full scale experience. In: IWA WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, 11., 2007. **Anais...** Brisbane: Australia: IWA, 2007.

JENICEK, P.; CELIS, C. A.; KRAYZELOVA, L.; ANFEROVA, N.; POKORNA, D. Improving products of anaerobic sludge digestion by microaeration. *Water Science e Technology*. v.69.4, p.803-809, 2014.

KENNES, C.; THALASSO, F. Waste gas biotreatment technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 72, p. 303-319, 1998.

KHAN A. A.; GAUR R. Z.; LEW B. et al. Effect of aeration on the quality of effluent from UASB reactor treating sewage. **Journal of Environmental Engineering**, v. 137, p. 464-471, 2011.

KHANAL, S. K.; HUANG, J.C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. *Water Research*, v. 37, p. 2053–2062, 2003.

KRAYZELOVA L.; BARTACEK J.; KOLESAROVA N. et al. Microaeration for hydrogen sulfide removal in UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 172, p. 297-302, 2014.

KRAYZELOVA, L.; BARTACEK, J.; DÍAZ, I. et al Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.**, v. 14, p. 703-725, 2015.

LAUREN, N. R.; WATKINSON, J. H. Elemental sulphur analysis using high-performance liquid chromatography on 10-µm rigid polymer particles. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 348, p. 317-320, 1985.

LISS, P. S.; SLATER, P. G. Flux of gases across the air-sea interface. **Nature**, v. 247, p. 181-184, 1974 apud HVITVED-JACOBSEN, T. **Sewer processes: Microbial and chemical process engineering of sewer networks** New York: CRC Press, 2002.

LOPES, S. I. C.; CAPELA, M. I.; LENS, P. N. L. Sulfate reduction during the acidification of sucrose at pH 5 under thermophilic (55o C) conditions. II: Effect of sulfide and COD/SO₄²⁻-ratio. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4278-4284, 2010.

LUO, G.; WANG, W.; ANGELIDAKI, I. A new degassing membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to achieve in-situ biogas upgrading and recovery of dissolved CH₄ from the anaerobic effluent. **Applied Energy**, v. 132, p. 536-542, 2014.

MACEDO, F. J., MAESTRI, R. S., HOINASKI, L. et al. Avaliação das emissões odorantes de uma estação de tratamento de esgotos e a eficiência de um biofiltro para tratamento de odores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 28., Goiânia, 2013. **Anais...** Goiânia, 2013.

MACHADO, L. M.; SOUZA, C. L.; LOPES, B. C. et al. Controle de ocorrência de maus odores em ETE com sistema combinado aneróbio/aeróbio: reator UASB e lodos ativados. In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17., Florianópolis, 2016. **Anais...** Florianópolis, Brasil, 2016

MATSUURA, N.; HATAMOTO, M.; SUMINO, H. et al. Closed DHS system to prevent dissolved methane emissions as greenhouse gas in anaerobic wastewater treatment by its recovery and biological oxidation. **Water Sci. Technol.**, v. 61, n. 9, p. 2407-2415, 2010.

MATSUURA, N.; HATAMOTO, M.; SUMINO, H. et al. Recovery and biological oxidation of dissolved methane in effluent from UASB treatment of municipal sewage using a two-stage closed downflow hanging sponge system. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 200-209, 2015.

MATTER-MÜLLER, C.; GUJER, W.; GIGER, W. Transfer of volatile substances from water to the atmosphere. **Water Research**, v. 15, n. 11, p. 1271-1279. 1981 apud SÁ, L. M.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C. et al. Modelagem da emissão de sulfeto de hidrogênio proveniente de estações de tratamento de esgotos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., Campo Grande, 2005. **Anais...** Campo Grande, 2005.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 7th ed., New York: McGraw-Hill, 2005. 1130 p.

McCARTY, P. L.; BAE, J.; KIM, J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer can this be achieved? **Environ. Sci. Technol.**, v. 45, n. 17, p. 7100-7106, 2011.

MWH. **Water treatment: Principles and Design**. 2th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 1948 p.

MORA, M.; LÓPEZ, L. R.; LAFUENTE, J. et al. Respiriometric characterization of aerobic sulfide, thiosulfate and elemental sulfur oxidation by S-oxidizing biomass. **Water Research**, v. 89, p. 282-292, 2016.

MSDS 1996. **Material safety data sheet for hydrogen sulfide**. Murray Hill, NJ: BOC Gases. Disponível em: <<http://www.vngas.com/pdf/g94.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2015.

NIKIEMA, J.; GIRARD, M.; BRZEZINSKI, R. et al. Biofiltration of methane using an inorganic filter bed: Influence of inlet load and nitrogen concentration. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 36, n. 12, p. 1903-1910, 2009.

NOYOLA, A.; PADILLA, R. A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M. et al. Typology of municipal wastewater treatment technologies in Latin America. **Clean - Soil, Air and Water**, v. 40, p. 926-932, 2012.

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

PAGLIUSO, J. D.; PASSIG, F. H.; VILLELA, L. C. H. Odour treatment and energy recovery in anaerobic sewage treatment plants. In: OFICINA E SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 7., México: Mérida, 2002. **Anais...** México: Mérida, Yucatán - IWA/FEMISCA. 2002.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. (Ed.) **Chemical engineers' handbook**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1973.

PEU, P.; PICARD, S.; DIARA, A. et al. Prediction of hydrogen sulphide production during anaerobic digestion of organic substrates. **Bioresour. Technol.**, v. 121, p. 419-424, 2012.

PÖPEL, H. J. **Aeration and gas transfer**. 2. Ed. Delft: Delft University of Technomic Publishing Co., Lancarter, EUA, 1979. 589 p.

PLAS, C.; HARANT, H.; DANNER H. et al. Ratio of biological and chemical oxidation during the aerobic elimination of sulphide by colourless sulphur bacteria. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 36, n. 6, p. 817-822, 1991.

RAHMÉ, Z. G.; ZYTNER, R. G.; CORSI R.L. et al. Predicting oxygen uptake and VOC emissions at enclosed drop structures. **Journal of Environmental Engineering-ASCE**, v. 123, n. 1, p. 47-53. 1997 apud SÁ, L. M.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C. et al. Modelagem da emissão de sulfeto de hidrogênio proveniente de estações de tratamento de esgotos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., Campo Grande, 2005. **Anais...** Campo Grande, 2005.

RAJESH, G.; BANDYOPADHYAY, M.; DAS, D. Some studies on UASB bioreactors for the stabilization of low strength industrial effluents. **Bioprocess Engineering**, v. 21, p. 113-116, 1999

RAMOS, I.; FDZ-POLANCO, M. Microaerobic control of biogas sulphide content during sewage sludge digestion by using biogas production and hydrogen sulphide concentration **Chemical Engineering Journal**, p. 250-303-311, 2014a.

RAMOS, I.; PEÑA, M.; FDZ-POLANCO, M. Where does the removal of H₂S from biogas occur in microaerobic reactors? **Bioresource Technology**, p. 166-151-57, 2014b.

RAMOS, I.; PEREZ, R.; REINOSO, M. et al. Microaerobic digestion of sewage sludge on an industrial- pilot scale: the efficiency of biogas desulphurisation under different configurations and the impact of O₂ on the microbial communities. **Bioresour Technol.**, v. 164, p. 338-346, 2014c.

SÁ, L. M.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C. et al. Modelagem da emissão de sulfeto de hidrogênio proveniente de estações de tratamento de esgotos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., Campo Grande, 2005. **Anais...** Campo Grande, 2005.

SANTO, E. C. B. **Avaliação de câmara de dessorção de metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos em efluentes UASB tratando esgoto doméstico**. 2017. 131 f. Dissertação

(Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SOUZA, L. C. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB.** 2010. 127 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

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

SOUZA, C. L. Methane and hydrogen sulfide emissions in UASB reactors treating domestic wastewater. **Water Sci. Technol.**, v. 65, p. 7, 1229-1237, 2012.

STAUDINGER, J.; ROBERTS, P. V. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. **Crit. Rev. Environ. Sci. and Technol.**, v. 26, n. 3, p. 205-297, 1996.

SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P. et al. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological process - A review. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 40, p. 2.1-2.14, 2006.

TAKAHASHI, M.; YAMAGUCHI, T.; KURAMOTO, Y. et al. Performance of a pilot-scale sewage treatment: An up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) and a down-flow hanging sponge (DHS) reactors combined system by sulfur-redox reaction process under low-temperature conditions. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 753-757, 2011.

van den ENDE, F. P.; LAVERMAN, A. M.; van GEMERDEN, H. coexistence of aerobic chemotrophic sulfur bacteria under oxygen limitation. **Microbiology Ecology**, v. 19, p. 141-151, 1996.

van GROENESTIJN, J. W.; HESSELINK P. G. M. Biotechniques for air pollution control. **Biodegradation**, v.4, p. 283-301, 1993.

van LIER, J. B.; MAHMOUD, N.; ZEEMAN G. Anaerobic wastewater treatment. In: HENZE, M.; van LOOSDRECHT, M. C. M.; EKAMA, G. A. et al. (Ed.) **Biological wastewater treatment, principles, modelling and design**. Chapter 16. London: IWA Publishing, 2008. p. 415-456.

van LIER, J. B.; VASHI, A.; van der LUBBE, J. et al. Anaerobic sewage treatment using UASB reactors: engineering and operational aspects. In: FANG, H. H. P. (Ed.). **Environmental anaerobic technology; applications and new developments**. Chapter 4. World Scientific, Imperial College Press, London, p. 59-89. 2010 apud CHERNICHARO, C. A. L.; van LIER, J. B.; NOYOLA, A. et al. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.**, v. 14, p. 649-679, 2015.

von SPERLING, M. **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias** – Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), v. 3, 2002. 211 p.

von SPERLING, M. **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias** – Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), v. 1, 2005. 452 p.

von SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. L. **Biological wastewater treatment in warm climate regions**. London: IWA Publishing, 2005. 1452 p. apud CHERNICHARO, C. A. L.; van LIER, J. B.; NOYOLA, A. et al. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.**, v. 14, p. 649-679, 2015.

ZHANG, L.; DE SCHRYVER, P.; DE GUSSEME, B. et al. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. **Water Research**, v. 42, p.1-12, 2007.

WEF. **Control of odors and emissions from wastewater treatment plants** - Manual of practice 25. Alexandria: Water Environment Federation, 2004. 538 p.

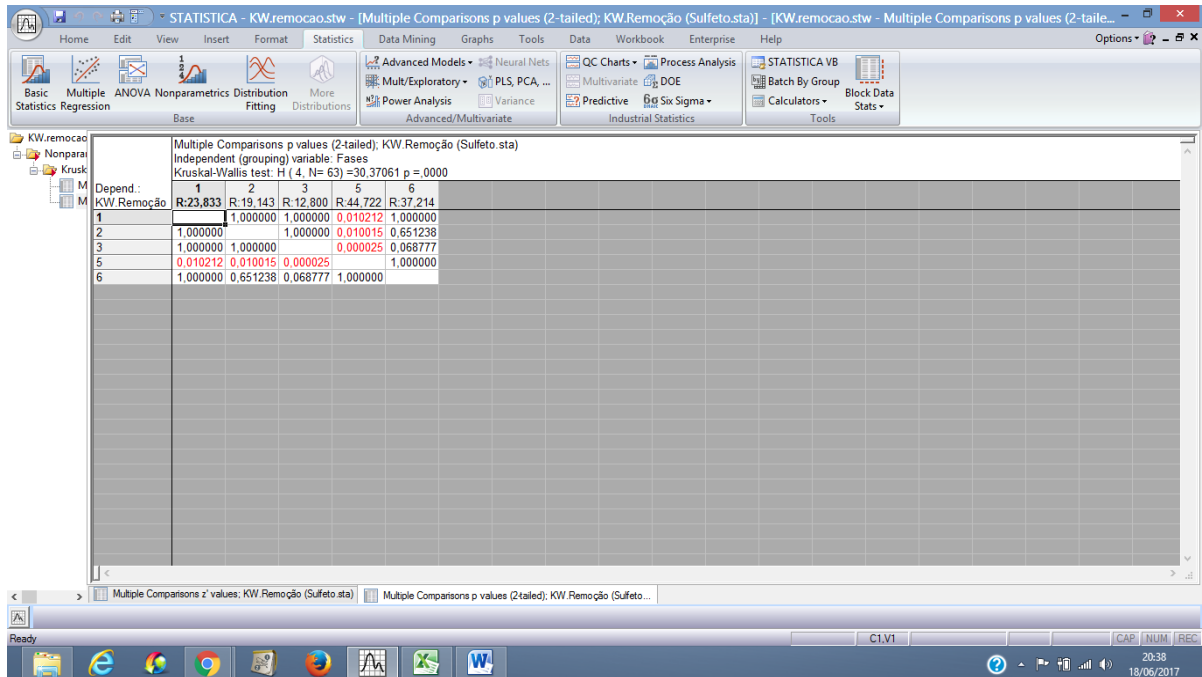
YAMAGUSHI, T.; HARADA, H.; HISANO, T.; YAMAZAKI, S. Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulfate. **Water Research**, v. 33, n. 14, p. 3182-3190, 1999.

YUN, Z. M. A.; PENG, F.; XIAN, G. Q. et al. CH₄ emissions and reduction potential in wastewater treatment in China. **Advances in Climate Change Research**, v. 6, p. 216-224, 2015.

9 APÊNDICE

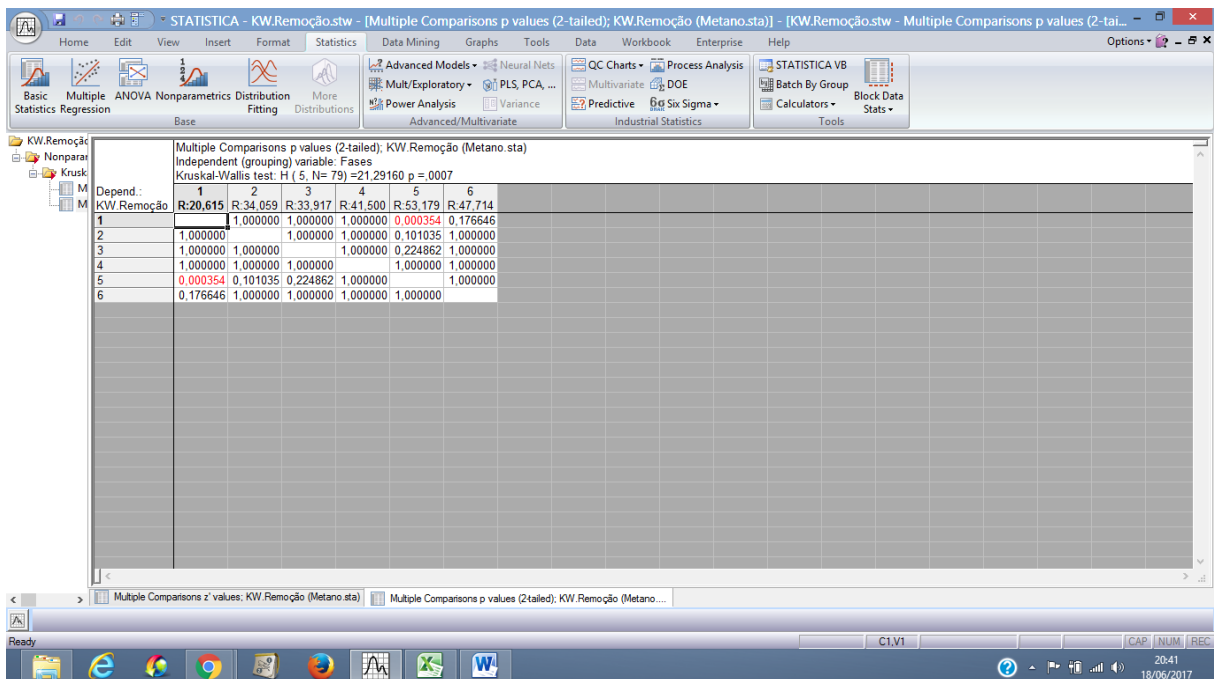
10 APÊNDICE A

Figura 10-1: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de sulfetos, para condição de alta taxa e topo do reator-piloto.



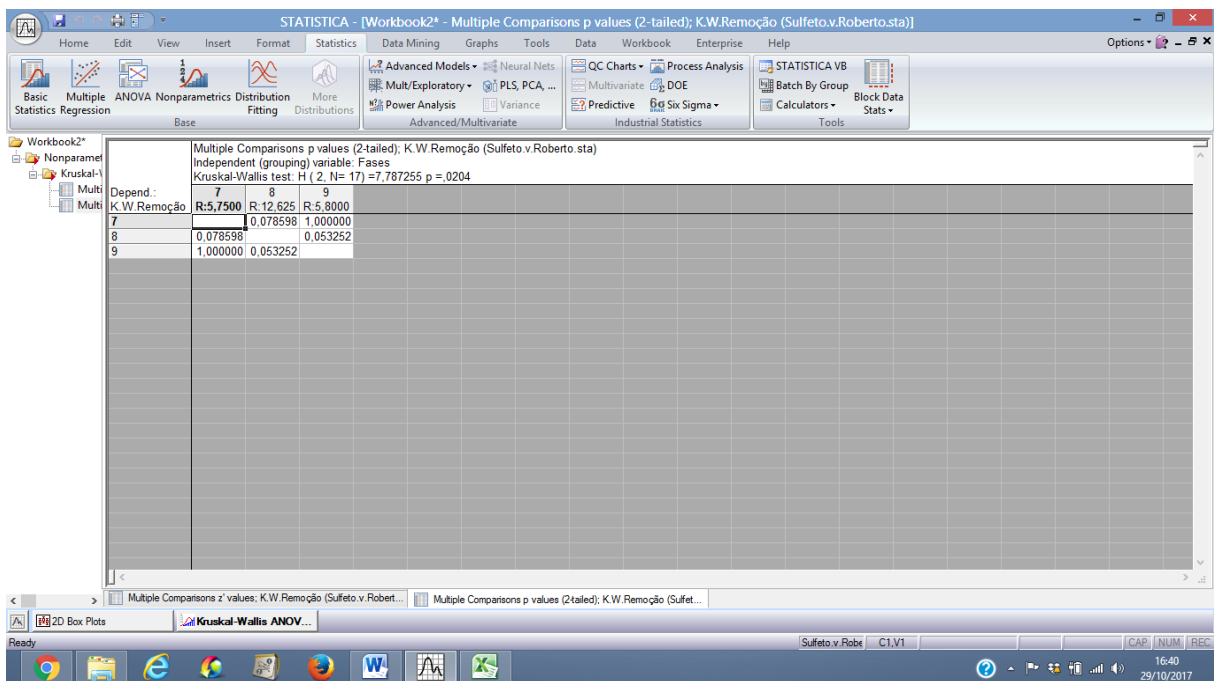
Fonte: dados da pesquisa.

Figura 10-2: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de metano, para condição de alta taxa e topo do reator-piloto.



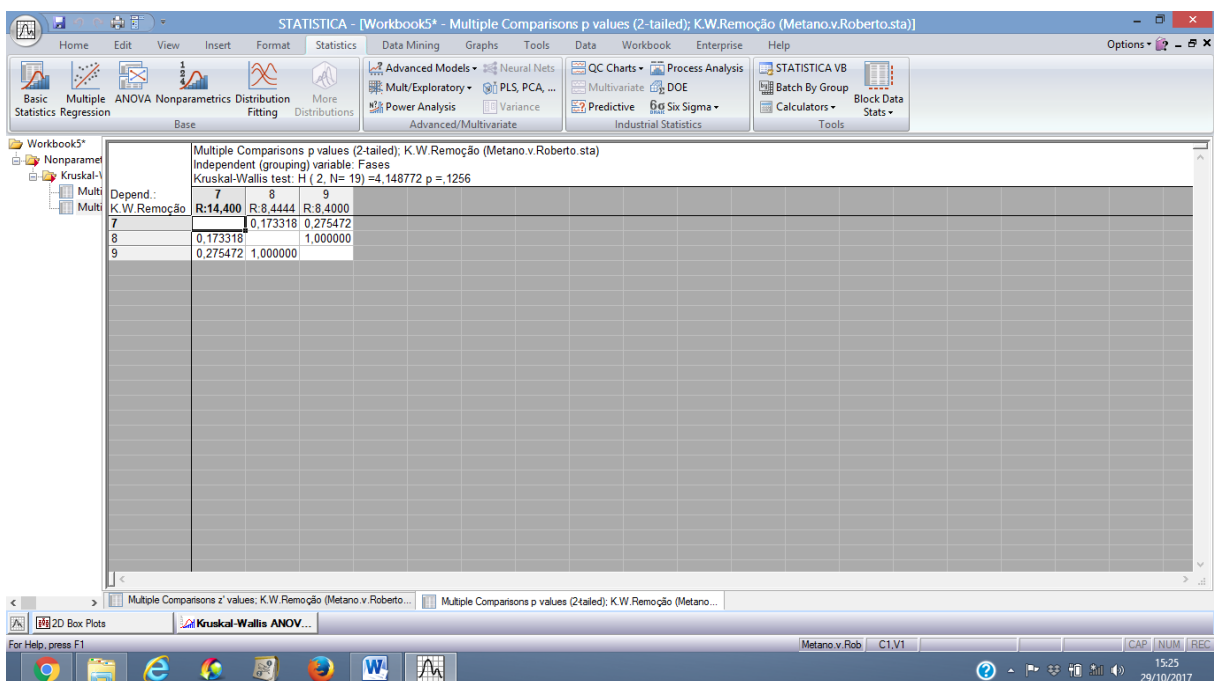
Fonte: dados da pesquisa.

Figura 10-3: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de sulfetos, para condição de baixa taxa e topo do reator-piloto.



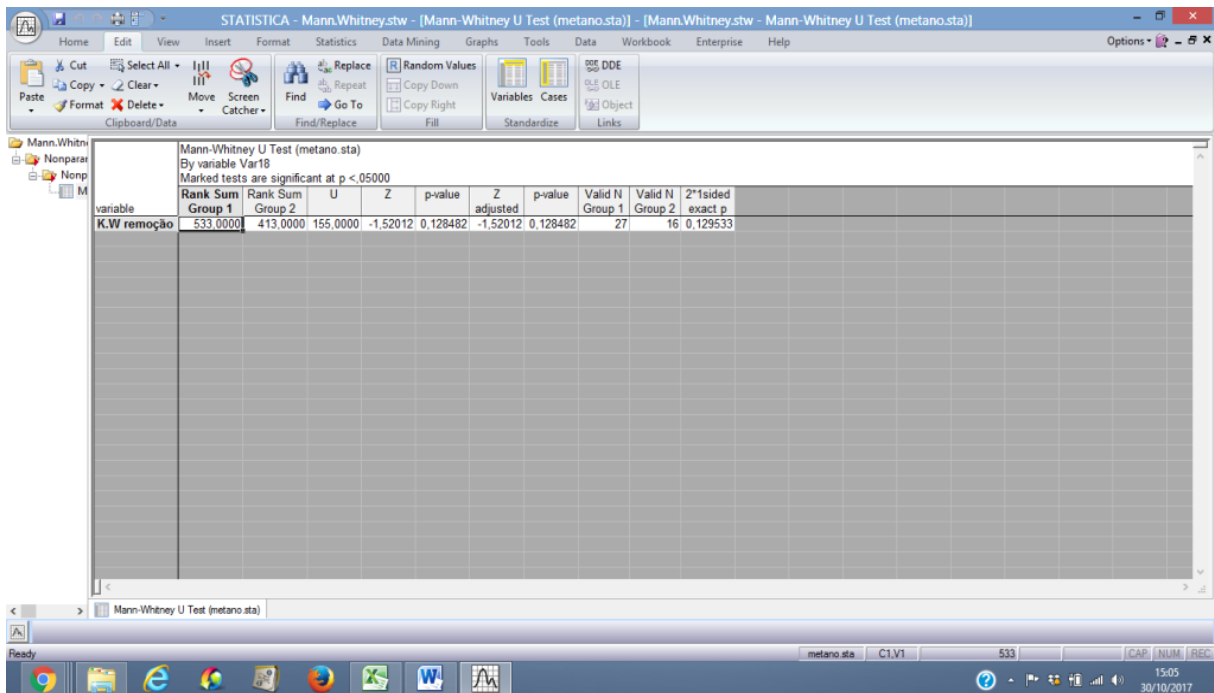
Fonte: dados da pesquisa.

Figura 10-4: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de metano, para condição de baixa taxa e topo do reator-piloto.



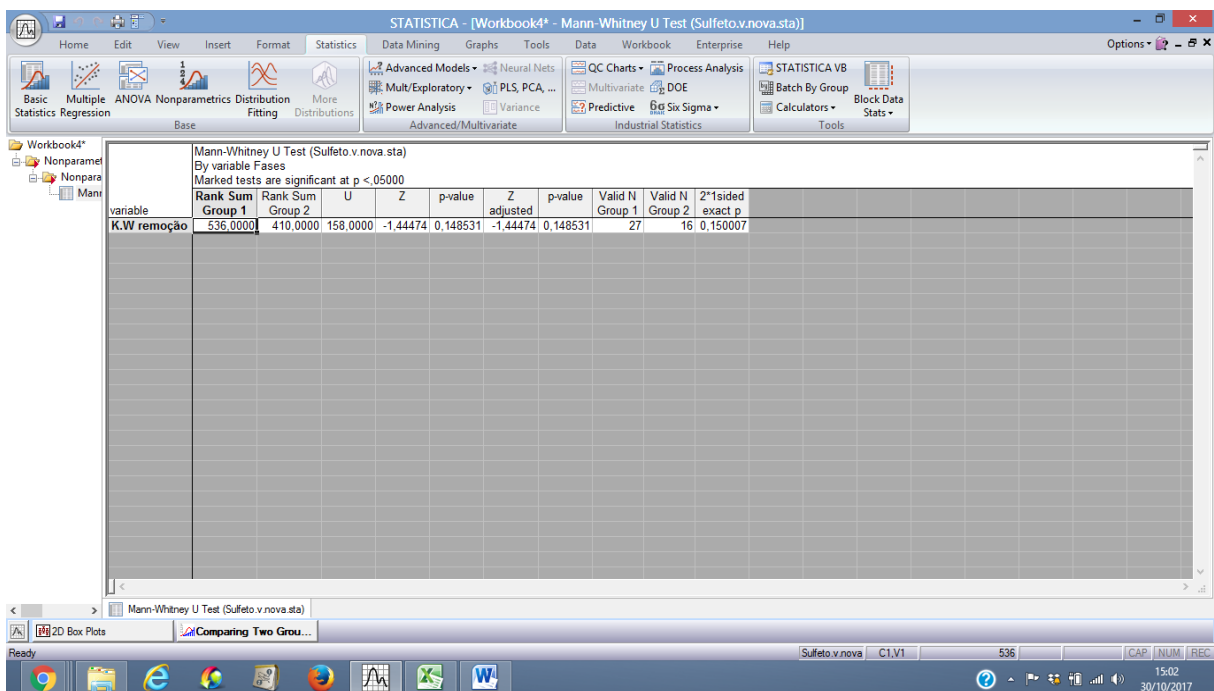
Fonte: dados da pesquisa.

Figura 10-5: Teste estatístico do tipo Mann-Whitney para resultados de remoção de metano, para condição de alta taxa e topo de reator-piloto (comparativo com *stripping*).



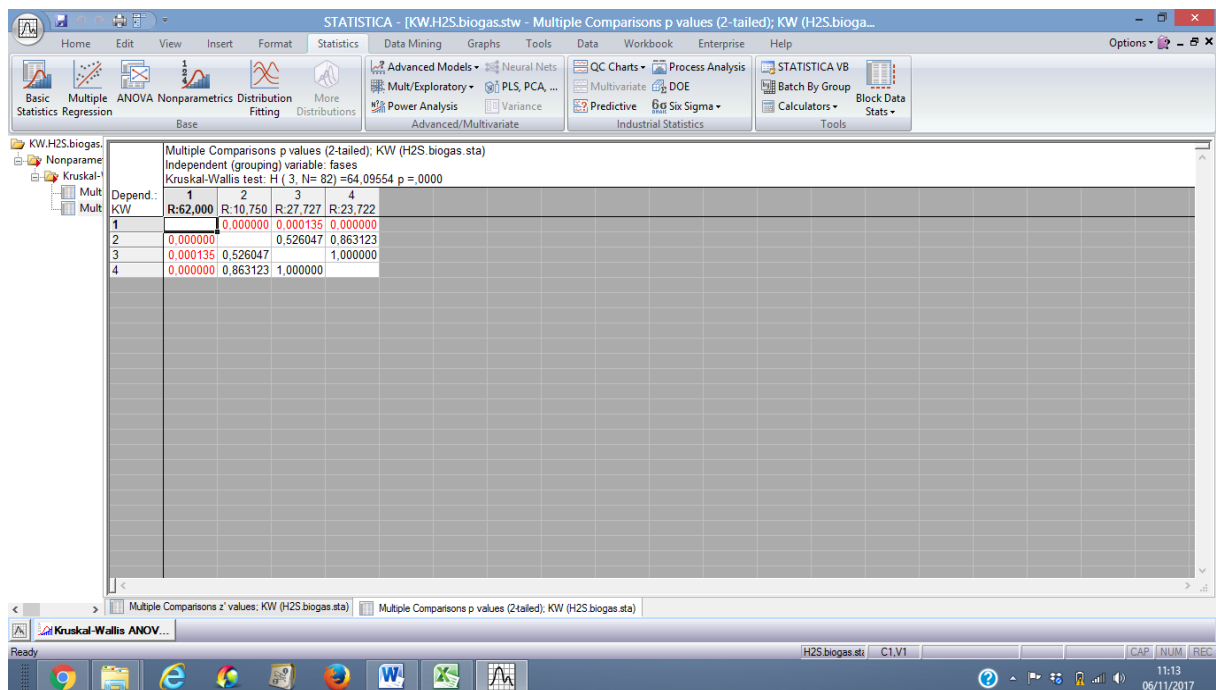
Fonte: dados da pesquisa.

Figura 10-6: Teste estatístico do tipo Mann-Whitney para resultados de remoção de sulfetos, para condição de alta taxa e topo de reator-piloto (comparativo com *stripping*).



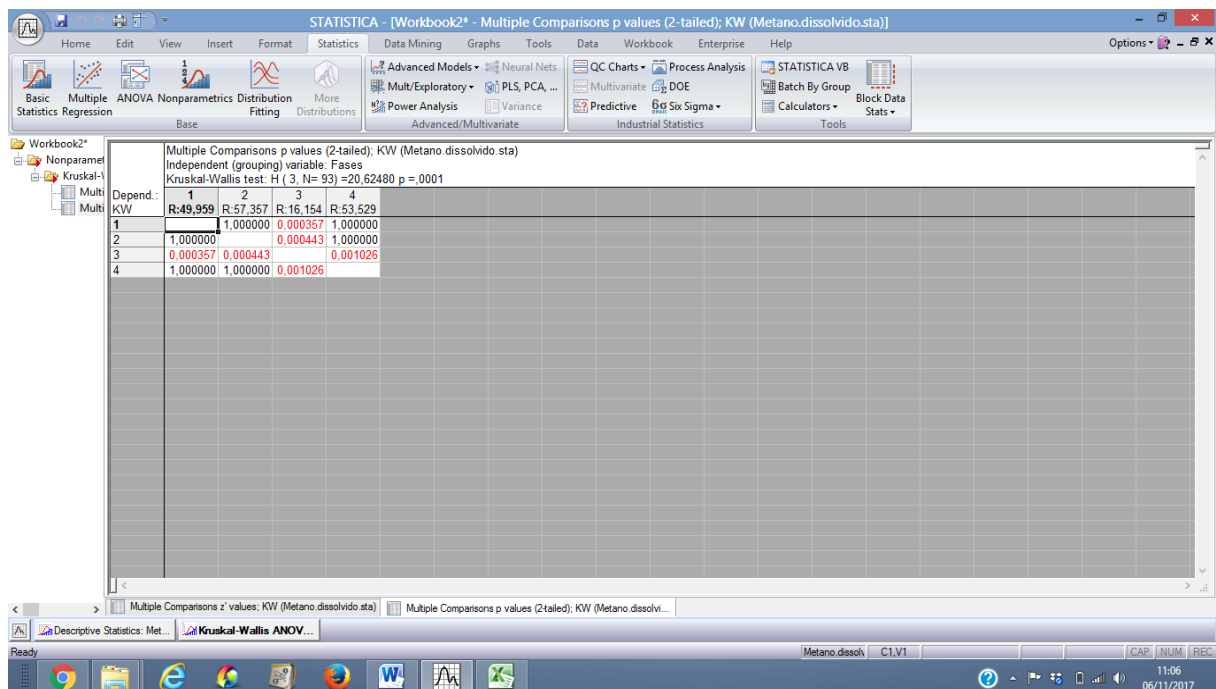
Fonte: dados da pesquisa.

Figura 10-7: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de comparação entre concentrações de H₂S em biogás gerado.



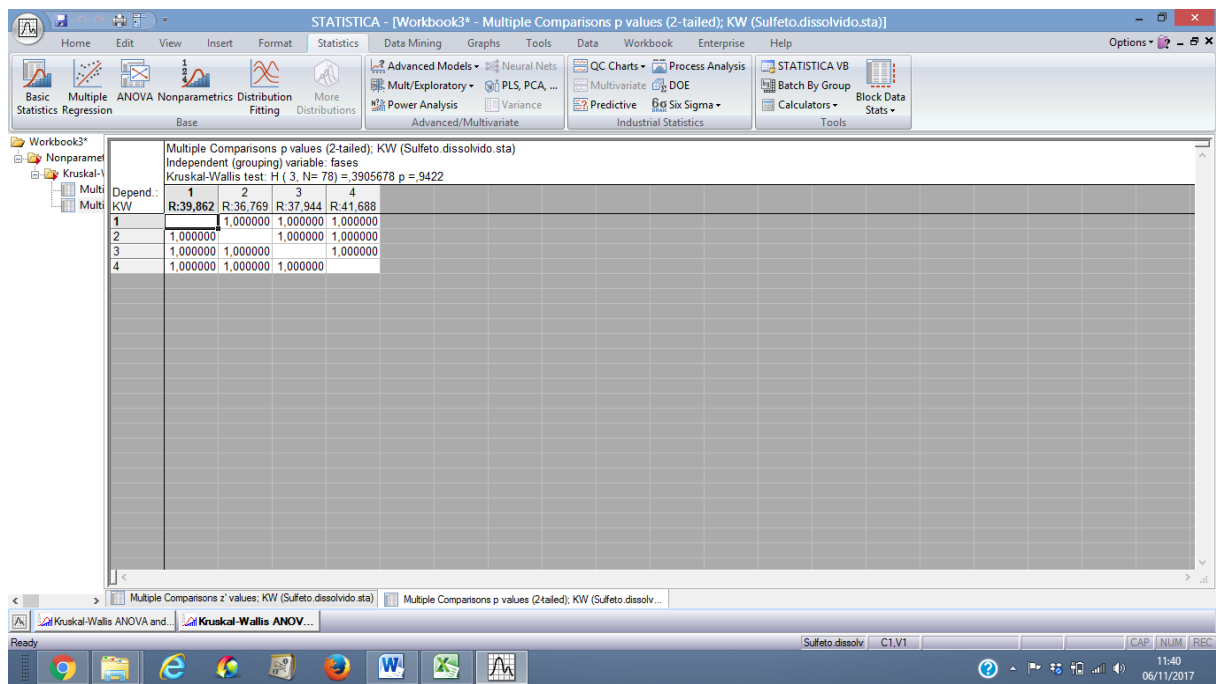
Fonte: dados da pesquisa.

Figura 10-8: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de metano dissolvido, para condição de microaeração.



Fonte: dados da pesquisa.

Figura 10-9: Teste estatístico do tipo Kruskal-Wallis para resultados de eficiência de remoção de sulfetos dissolvidos, para condição de microaeração.



Fonte: dados da pesquisa.