

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**GABRIEL HECTOR FONTANA**

**TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO COM  
VISTAS AO ATENDIMENTO DA DEMANDA CARBONÁCEA DA  
DESNITRIFICAÇÃO DE ESGOTO SANITÁRIO**

**VITÓRIA  
2012**

**GABRIEL HECTOR FONTANA**

**TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO COM  
VISTAS AO ATENDIMENTO DA DEMANDA CARBONÁCEA DA  
DESNITRIFICAÇÃO DE ESGOTO SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental, área de concentração em Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves.

Co-orientadora: Dra. Sandra Paule Beghi

VITÓRIA  
2012

## FICHA CATALOGRÁFICA

GABRIEL HECTOR FONTANA

TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO COM VISTAS  
AO ATENDIMENTO DA DEMANDA CARBONÁCEA DA DESNITRIFICAÇÃO  
DE ESGOTO SANITÁRIO

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisição parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada em 31 de agosto de 2012.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves**  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

**Prof. Sérgio Túlio Alves Cassini**  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Examinador Interno

---

**Prof<sup>a</sup>. Raquel Machado Borges**  
Instituto Federal do Espírito Santo  
Examinador Externo

## **AGRADECIMENTOS**

À força superior que me guia.

Ao prof. Ricardo, pela oportunidade e pela orientação concedida.

À Sandra (co-orientadora), pela base cromatográfica necessária a execução deste trabalho.

À FAPES e a CAPES pelo apoio financeiro.

Ao meu chefe imediato do IDAF, Cláudio Marino Cassa, pela flexibilidade e compreensão. Sem seu apoio eu não teria conseguido. Serei sempre grato!

Aos outrora parceiros de trabalho, agora grandes amigos: Ademir e Thiago, pelos momentos compartilhados e desafios superados. Foi uma honra trabalhar com vocês!

Às minhas amigas e companheiras de trabalho: Ahnaia, Isis e Mariana, pela força incondicional a qual foi fundamental para a conclusão do mestrado.

Ao meu amor, Carol Rezende, pela paciência e apoio incondicional. Estar com você neste período foi o meu verdadeiro aprendizado. Serei sempre grato e de alguma forma sempre seu!

Ao Anderson (mecânico eletricitista) pela prestação de serviço indispensável à pesquisa.

À equipe da Cesan, em especial o Eng. Thobias, pelo suporte técnico realizado na elevatória.

À Rosane, pelo incentivo emocional e espiritual que foram decisivos nesta caminhada.

Ao Renato, por compartilhar vivências técnicas e pessoais.

Ao meu amigo Paulo Caliari, pelo altruísmo cedido e pelas inúmeras gambiarras ensinadas.

Ao Leandro, por ceder experiências práticas e apontar soluções que possibilitaram transpor os obstáculos diários oferecidos pela ETE-UFES.

À Rose, pela disponibilidade e apoio no PPGEA.

Ao Jorginho (prefeitura universitária), por aturar as inúmeras inconveniências e me ceder incontáveis insumos de trabalho, sem os quais a execução do experimento não seria viável.

À equipe do Laboratório de Coqueria da Arcelor Mittal, em especial ao Lima, pela parceria institucional.

À prof<sup>a</sup>. Regina Keller pela credibilidade e incentivo.

Ao prof. Zé Antônio, pela qualificação deste trabalho e pela postura ética a qual me espelho.

A toda equipe ETE: Priscila, Laila, Lea, Karol, Julia, Andriely, Renata, Jeaninna, Alessandra, e Juliana, por compartilharem momentos difíceis, cada qual contribuindo de alguma forma para a execução deste trabalho.

À equipe do Labsan: Paulo, Rodrigo, Elaine, Jairo, Sara, Carol e Suzane pela parceria, vivência e intercâmbio de ideias.

Aos estagiários do projeto: Luiz, Andressa e Rayana, pela perseverança, pelo trabalho árduo e pelas risadas que fizeram toda diferença.

A toda equipe do IDAF, Escritório Regional de Cariacica: Luiz, Augustinho, Luciana, Luciano, Afonso, Leandro, Luciana, Antônio, Anderson Georgiana e Silvino, pela paciência em me aturar nos momentos de mau humor.

À comissão examinadora: Sérgio Túlio Cassini e Raquel Machado Borges, pela disponibilidade em participar da avaliação deste trabalho.

*"Não há ventos favoráveis para aquele que não sabe aonde quer chegar"*  
*[Sêneca]*

## RESUMO

Este trabalho traz uma simulação de um sistema híbrido de tratamento de esgoto sanitário, com o objetivo de elucidar a possibilidade do suprimento carbonáceo da desnitrificação a partir do metano produzido em um reator anaeróbio e, efetivamente, transferido para a massa líquida de um reator que, por conjectura, estaria atuando na remoção de nitrogênio na forma de  $N-NO_3$ . Para tanto, utilizou-se o biogás produzido em um reator UASB, o qual era submetido a um processo de armazenamento e depuração com vistas a tornar sua qualidade apta aos ensaios que sucederam. Tendo sido alcançada uma qualidade satisfatória (redução de 88% de  $CO_2$  e eliminação total do  $H_2S$ ), partiu-se para os ensaios de transferência de massa no sentido gás-líquido, os quais tiveram por objetivo primordial avaliar o aporte de metano para a fase líquida do reator desnitrificante. Constatou-se que o aumento da taxa de aplicação de biogás acarretou no aumento dos valores do coeficiente volumétrico de transferência -  $K_{La}$  ( $12,63h^{-1}$ ,  $18,16h^{-1}$  e  $22,9h^{-1}$  para taxas de aplicação de 10,7, 15,3 e  $22,4 m^3/m^2.h$  respectivamente) e da capacidade global de transferência - STR ( $1,33g/h$ ,  $1,87g/h$  e  $2,56g/h$  para taxas de aplicação de 10,7, 15,3 e  $22,4 m^3/m^2.h$  respectivamente), reduzindo, no entanto, a eficiência de transferência de massa - STE ( $13,83\%$ ,  $13,63\%$  e  $11,63\%$  para taxas de aplicação de 10,7, 15,3 e  $22,4 m^3/m^2.h$  respectivamente). Verificou-se, também, que a altura de coluna d'água (mais especificamente, a posição do ponto de amostragem na coluna do reator) tem influência na resposta dos parâmetros cinéticos de transferência. Essa influência foi relacionada à dinâmica das bolhas em ascensão, em especial à coalescência das mesmas. De posse dos dados acerca da cinética de transferência de metano, partiu-se para a etapa de inquirição do suprimento carbonáceo da desnitrificação acoplada ao uso de metano (processos ME-D's), a qual se delineou em torno de duas questões centrais: "1) o sistema permite a captura de carbono na forma de  $CH_4$  em quantidade suficiente para o atendimento da demanda carbonácea requerida nos processos ME-D's? 2) a taxa com que esse carbono é transferido para a fase líquida do reator é capaz de sustentar as taxas de desnitrificação almejadas?". Constatou-se que, mesmo nos casos em que se captura carbono em quantidade suficiente, as limitações relativas à cinética de transferência de massa impossibilitam a manutenção de taxas de desnitrificação em níveis tidos como satisfatórios. Sendo assim, mesmo que a desnitrificação metano dependente seja viável de ocorrer a nível de bancada, esta pesquisa permitiu concluir preliminarmente que sistemas de tratamento de esgoto sanitário baseados na tecnologia ME-D, na prática, dificilmente são capazes de se auto sustentar.

**Palavras-Chave:** Desnitrificação acoplada ao uso de metano, suplemento carbonáceo, transferência de massa, biogás, relação C/N.

## ABSTRACT

This work presents a simulation of a hybrid system for waste water treatment, in order to explain the possible use of a carbon supply on denitrification from the methane produced in an anaerobic reactor and transferred to the liquid mass of a reactor that would be removing nitrogen. It was used the biogas produced in a UASB reactor, that passed through a storage and purifying process so its quality meets the requirements needed to the following trials. As a satisfactory quality was attained (reduction of 88% of CO<sub>2</sub> and total elimination of H<sub>2</sub>S) the gas to liquid mass transference trials were started. The main goal was to evaluate the methane income to the liquid phase of the denitrification reactor. The increase of the biogas application rate led to an increase of the volumetric transfer coefficient values -  $K_{La}$  (12,63h<sup>-1</sup>, 18,16h<sup>-1</sup> e 22,9h<sup>-1</sup> for application rates of 10,7, 15,3 and 22,4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h respectively) and the Specific Transfer Rate – STR (1,33g/h, 1,87g/h and 2,56g/h for application rates of 10,7, 15,3 e 22,4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h respectively), while there was a decrease of the Specific Transfer Efficiency - STE (13,83%, 13,63% and 11,63% for application rates of 10,7, 15,3 e 22,4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h respectively). It was also observed that the height of the water column (more specifically the position of the sample point in the reactor column) cause an influence in the response of the kinetic transfer parameters. This influence was related to the rising bubbles dynamics, especially to their coalescence. Once we had the data on the kinetics of methane transfer in the denitrification reactor, the inquiry on the carbon supply in the methane coupled to denitrification (process ME-D's) started. The two main questions were: “1) does the system allows the capture of enough carbon as CH<sub>4</sub> in order to fulfill the demand of carbon required in the ME-D's processes? 2) Does the transfer rate of this carbon to the liquid phase of the reactor is capable to sustain the expected denitrification rates? It was verified that even when the quantity of carbon captured in enough, the maintenance of denitrification rates in a satisfactory level is limited due to the specific transfer kinetics. The preliminary conclusion of this research is that the denitrification of methane could be viable in a laboratory, but a waste water treatment based on ME-D technology would hardly be self-sustainable.

**Key Words:** Methane coupled to denitrification, carbonic supplement, mass transfer, biogas, C/N relation.

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AME-D	<i>Aerobic methane oxidation coupled to denitrification</i> (Desnitrificação acoplada à oxidação aeróbia do metano)
ANME-D	<i>Anaerobic methane oxidation coupled to denitrification</i> (Desnitrificação acoplada à oxidação anaeróbia do metano)
FBdesn	Filtro biológico desnitrificante
$C_s^*$	Concentração de saturação teórica
$CH_4$	Metano
$CO_2$	Gás carbônico
C/N	Relação molar entre carbono e nitrogênio
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
$C_s$	Concentração de saturação observada
DQO	Demanda química de oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FBAA	Filtro biológico aeróbio/anóxico
FBAS	Filtro Biológico Aerado Submerso
FBdesn	Filtro Biológico desnitrificante
$H_2S$	Sulfeto de hidrogênio
$K_{La}$	Coefficiente volumétrico de transferência
LABSAN	Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Espírito Santo
ME-D	<i>methane coupled to denitrification</i> (desnitrificação acoplada ao metano)
MO	Matéria orgânica
$N_2$	Nitrogênio gasoso
$NH_3$	Amônia
$NH_4^+$	Amônio
$N_2O$	Óxido nitroso
$NO_2^-$	Nitrito
$NO_3^-$	Nitrato
$N_{org}$	Nitrogênio orgânico
$N_T$	Nitrogênio total
NTK	Nitrogênio Kjeldahl
$O_2$	Oxigênio molecular

OD	Oxigênio dissolvido
pH	Potencial hidrogeniônico
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
STE	Specific Transfer Efficiency (Eficiência específica de transferência de massa)
STR	Specific Transfer Rate (Capacidade específica de transferência de massa)
UASB	Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e fluxo Ascendente – Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Transformações do nitrogênio em sistemas de tratamento convencionais .....	25
Figura 3.2 - Estado de oxidação do nitrogênio no processo de desnitrificação.....	28
Figura 3.3 - Ilustração do consórcio microbiano metanotróficas + desnitrificantes .....	34
Figura 3.4 - Diagrama do transporte de massa no sentido gás-líquido. ....	41
Figura 3.5 - Representação esquemática dos processos de transferência de massa através dos filmes gasoso e líquido.....	44
Figura 4.1 - Fluxograma de processo experimental e investigativo.....	50
Figura 4.2 - Esquema do aparato experimental (fora de escala) .....	51
Figura 4.3 - Reator UASB .....	52
Figura 4.4 - Reservatório de biogás .....	52
Figura 4.5 - Filtros depuradores de biogás .....	53
Figura 4.6 - Moto-compressor .....	53
Figura 4.7 - Medidor de vazão tipo rotâmetro .....	54
Figura 4.8 - Coluna de transferência .....	54
Figura 4.9 - Material de enchimento .....	55
Figura 4.10 - Difusor de bolhas grossas .....	55
Figura 5.1 - Reservatório de biogás.....	60
Figura 5.2 - Pontos de coleta de biogás (bruto e tratado).....	61
Figura 5.3 - Selo hídrico alcalino adaptado à campânula de armazenamento.....	62
Figura 5.4 - Difusor de gás da campânula de armazenamento.....	62
Figura 5.5 - Filtros depuradores de biogás .....	63
Figura 5.6 - Caracterização do biogás bruto e tratado.....	66
Figura 6.1 - Dados experimentais dos valores de $K_{La}$ em função da vazão de ar para água do sistema público de abastecimento ( $\square$ ) e esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio (o) e as respectivas curvas de ajuste.....	71
Figura 6.2 - Coluna de transferência .....	73
Figura 6.3 - Frascos de borosilicato para coleta de amostras .....	75
Figura 6.4 - Agitador magnético.....	76
Figura 6.5 - Seringa gastight de 500 $\mu$ L.....	76
Figura 6.6 - Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-14B.....	77
Figura 6.7 - Comportamento do $K_{La}$ em função da taxa de aplicação de biogás, para as três alturas de coluna d'água estudadas.....	83
Figura 6.8 - Comportamento da concentração de saturação ( $C_s$ ) em função da taxa de aplicação de biogás, para as três alturas de coluna d'água estudadas .....	85
Figura 6.9 - Evolução do $K_{La}$ global em função da taxa de aplicação de biogás.....	86
Figura 6.10 - Evolução da $C_s$ global em função da taxa de aplicação de biogás .....	87
Figura 6.11 - Evolução da STR em função da taxa de aplicação de biogás .....	88
Figura 6.12 - Evolução da STE em função da taxa de aplicação de biogás .....	89
Figura 7.1 - Esquematização do sistema modelado utilizado neste estudo .....	95
Figura 7.2 - Balanço de massa no sistema modelado .....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Desempenho da associação UASB + FBAS para DQO em alguns estudos.....	23
Tabela 3.2: Formas de nitrogênio encontradas em águas residuárias.....	24
Tabela 3.3: Distribuição relativa da amônia de acordo com os valores de pH.....	26
Tabela 3.4: Principais fatores que interferem na desnitrificação.....	28
Tabela 3.5: Relação C/N ou DQO/N encontrados na literatura conforme a fonte de carbono utilizada na desnitrificação. ....	29
Tabela 3.6: Composição Típica do Biogás bruto. ....	30
Tabela 3.7: Concentração de metano no biogás para diferentes pesquisas. ....	31
Tabela 3.8: Difusividade e constante de Henry a temperatura de 20°C.....	33
Tabela 3.9: Solubilidade dos gases que compõem o biogás na água (25°C e 1,0 atm).....	33
Tabela 3.10: Taxas de remoção de N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a partir da desnitrificação acoplada ao uso de metano para diferentes estudos.....	39
Tabela 4.1: Parâmetros, metodologias e referências utilizadas nos ensaios físico-químicos...	56
Tabela 5.1: Composição Típica do Biogás Bruto.....	58
Tabela 5.2: Composição do biogás bruto produzido na ETE - UFES.....	64
Tabela 5.3: Composição do biogás tratado.....	65
Tabela 5.4: Comparação da composição do biogás bruto e depurado.....	65
Tabela 6.1: Concentrações médias dos ensaios de transferência de metano (mg CH <sub>4</sub> /L).....	80
Tabela 6.2: Parâmetros de transferência obtidos a partir das campanhas experimentais. ....	82
Tabela 6.3: Proporção Cs/Cs* relativas a cada altura de coluna d'água, para as três taxas de aplicação estudadas.....	85
Tabela 6.4: Relação entre concentração de saturação global observada e concentração de saturação global teórica. ....	87
Tabela 7.1: Relação C/N obtidas em diferentes investigações acerca da AME-D.....	93
Tabela 7.2: Características de interesse do esgoto bruto afluente ao sistema modelado.....	95
Tabela 7.3: Principais parâmetros de interesse obtidos no balanço de massa.....	108
Tabela 7.4: Captura de CH <sub>4</sub> e biogás em termos de volume e DQO.....	108
Tabela 7.5: Verificação do atendimento à demanda carbonácea.....	110
Tabela 7.6: Taxas e eficiências de desnitrificação passíveis de serem alcançados na simulação .....	111

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
2.1    OBJETIVO GERAL .....	19
2.2    OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
3.1    BIOTECNOLOGIA DO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS .....	20
<b>3.1.1 Preliminares</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1.2 Combinação de sistemas anaeróbio e aeróbios no tratamento de esgoto sanitário</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1.3 Sistemas híbridos UASB + FBAS e remoção biológica de nitrogênio</b> .....	<b>23</b>
3.2    PROCESSO CONVENCIONAL DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO PELA VIA BIOLÓGICA .....	24
3.2.1 Preliminares .....	24
3.2.2 Amonificação .....	25
3.2.3 Assimilação .....	26
3.2.4 Nitrificação .....	26
3.2.5 Desnitrificação.....	27
3.3    BIOGÁS .....	30
3.3.1 Constituição do biogás.....	30
3.3.2 Produção teórica de biogás em reatores anaeróbios.....	31
3.3.3 Solubilidade dos gases que compõe o biogás na água.....	32
3.4    METANO COMO FONTE DE ELÉTRON PARA A DESNITRIFICAÇÃO.....	34
3.4.1 Aspectos gerais .....	34
3.4.2 Estado da arte.....	35
3.4.3 Considerações finais .....	39
3.5    TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO SENTIDO GÁS - LÍQUIDO .....	40
3.5.1 Preliminares .....	40
3.5.2 Teoria da aeração.....	41
3.5.3 Princípios da transferência de massa no sentido gás-líquido .....	42
<b>CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS</b> .....	<b>49</b>
4.1    GENERALIDADES .....	49
4.2    FLUXOGRAMA DO PROCESSO EXPERIMENTAL E INVESTIGATIVO .....	49
4.3    APARATO EXPERIMENTAL .....	50
4.3.1 Local de implantação e área de estudo .....	50
4.3.2 Descrição da instalação experimental .....	50
4.4    DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS .....	55
<b>CAPÍTULO 5: ARTIGO 1</b> .....	<b>57</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>58</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS COMPLEMENTARES</b> .....	<b>60</b>
2.1    ARMAZENAMENTO DO BIOGÁS .....	60
2.2    CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS BRUTO E TRATADO .....	61

2.3	REMOÇÃO DE GÁS CARBÔNICO (CO <sub>2</sub> ).....	62
2.4	REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO (H <sub>2</sub> S) .....	63
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>63</b>
3.1	ARMAZENAMENTO DE BIOGÁS .....	63
3.2	COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS BRUTO .....	64
3.3	DEPURAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO NA ETE - UFES .....	65
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO 6: ARTIGO 2.....</b>		<b>68</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>69</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS COMPLEMENTARES .....</b>	<b>72</b>
2.1	PRELIMINARES .....	72
2.2	DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS.....	73
2.2.1	<b>Altura de coluna d'água .....</b>	<b>73</b>
2.2.2	<b>Taxa de aplicação de biogás no sistema....</b>	<b>74</b>
2.3	ENSAIO DE TRANSFERÊNCIAS DE MASSA .....	74
2.4	DETERMINAÇÃO DE METANO DISSOLVIDO VIA CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA ..	75
2.5	CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE SATURAÇÃO (C <sub>S</sub> ) E DO COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA (K <sub>LA</sub> ).....	780
2.6	CÁLCULO DA CAPACIDADE ESPECÍFICA DE TRANSFERÊNCIA (STR) .....	79
2.7	CÁLCULO DA EFICIÊNCIA ESPECÍFICA DE TRANSFERÊNCIA (STE) .....	80
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>80</b>
3.1	PRELIMINARES .....	80
3.2	COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE SATURAÇÃO (C <sub>S</sub> ) E DO COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA (K <sub>LA</sub> ).....	82
3.2.1	<b>Influência da altura de coluna d'água .....</b>	<b>82</b>
3.2.2	<b>Influência da taxa de aplicação de biogás no K<sub>LA</sub> global e na C<sub>S</sub> global... ..</b>	<b>86</b>
3.3	COMPORTAMENTO DA CAPACIDADE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA (STR) E DA EFICIÊNCIA GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA (STE) .....	88
3.3.1	<b>Capacidade global de transferência (STR).....</b>	<b>88</b>
3.3.2	<b>Eficiência global de transferência (STE).....</b>	<b>88</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>89</b>
<b>CAPÍTULO 7: ARTIGO 3.....</b>		<b>91</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>92</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS COMPLEMENTARES .....</b>	<b>94</b>
2.1	PRELIMINARES.....	94
2.2	O SISTEMA CONSIDERADO NA MODELAGEM.....	94
2.3	DADOS DE ENTRADA NO MODELO.....	95
2.3.1	<b>Qualidade do esgoto sanitário afluente ao sistema modelado.....</b>	<b>95</b>
2.3.2	<b>Taxas de remoção de matéria orgânica (η<sub>DQO</sub><sup>*</sup>).....</b>	<b>95</b>
2.3.3	<b>DQO capturado na forma de metano (η<sub>cap. CH<sub>4</sub></sub>).....</b>	<b>96</b>
2.3.4	<b>Vazão de biogás/metano capturada.....</b>	<b>96</b>
2.3.5	<b>Taxa de amonificação (η<sub>am</sub><sup>*</sup>).....</b>	<b>97</b>
2.3.6	<b>Taxa de assimilação (η<sub>ass</sub><sup>*</sup>).....</b>	<b>97</b>

2.3.7	Taxa de nitrificação ( $\eta_{nit}^*$ ).....	97
2.3.8	Taxa de desnitrificação ( $\eta_{desn}$ ).....	97
2.4	BALANÇO DE MASSA.....	98
2.4.1	Balanço de massa em termos de DQO .....	98
2.4.2	Balanço de massa em termos de nitrogênio .....	98
2.5	CÁLCULO DA SATISFAÇÃO DA DEMANDA CARBONÁCEA DA DESNITRIFICAÇÃO ACOPLADA AO USO DE METANO.....	101
2.5.1	Cálculo da relação C/N primária .....	101
2.5.2	Cálculo da relação C/N efetiva.....	102
2.5.3	Verificação do atendimento à demanda carbonácea da desnitrificação ...	104
3.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>106</b>
3.1	BALANÇO DE MASSA NO SISTEMA MODELADO.....	106
3.2	ESTUDO DA SATISFAÇÃO DA DEMANDA CARBONÁCEA DA DESNITRIFICAÇÃO ACOPLADA AO USO DE METANO.....	109
3.2.1	Relações C/N primária e efetiva.....	109
3.2.2	Verificação do atendimento à demanda carbonácea da desnitrificação .	109
4.	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>112</b>
	<b>CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES INTEGRADAS E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>114</b>
1.	<b>CONCLUSÕES INTEGRADAS.....</b>	<b>114</b>
2.	<b>RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>116</b>
	<b>CAPÍTULO 9: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>117</b>
	<b>CAPÍTULO 10: APÊNDICES.....</b>	<b>124</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em decorrência de normas cada vez mais restritivas com relação ao aporte de nutrientes nos corpos receptores, os sistemas de tratamento de águas residuárias tendem a incorporar etapas específicas para a remoção de certos constituintes, objetivando, assim, a produção de efluentes com padrões de qualidade que satisfaçam as exigências legais vigentes. Nesta ótica, diante dos riscos que o nitrogênio em excesso pode trazer aos corpos hídricos, sua remoção a níveis satisfatórios torna-se, muitas vezes, um objetivo de tratamento providencial.

A concentração de nitrogênio total no esgoto doméstico geralmente varia entre 40 e 60 mgN.L<sup>-1</sup>, sendo o nitrogênio amoniacal e orgânico as parcelas mais significativas (VON SPERLING, 2005; VAN HAANDEL et al., 2009). Nos processos convencionais de tratamento biológico dos esgotos, o nitrogênio orgânico é rapidamente, e quase quantitativamente, convertido em nitrogênio amoniacal (amonificação). Se a nitrificação ocorre, e se houver capacidade de oxigenação suficiente, então também o processo da oxidação da amônia é quase completo, deixando uma baixa concentração de nitrogênio amoniacal. Esses processos, entretanto, apenas modificam a forma em que o nitrogênio se apresenta no ambiente, mas não o removem. Para tanto, utiliza-se o processo de desnitrificação que, se adequadamente desenvolvido, possibilita o alcance de reduções bastante satisfatórias do teor de nitrogênio dissolvido no efluente final do sistema, minimizando, portanto, os riscos do descarte do mesmo no ambiente.

Entretanto, quando aplicado o pré-tratamento anaeróbico do esgoto sanitário (o que é muito sugestivo em regiões tropicais), a dificuldade de remoção de nitrogênio por processos convencionais aumenta muito. Isto porque no tratamento anaeróbico há remoção de material orgânico, mas não de nitrogênio, o que implica na redução da proporção C/N a níveis prejudiciais à nitrificação, e a níveis limitantes em relação à desnitrificação.

Tomando como ponto de partida que a eficiência da desnitrificação depende acentuadamente da disponibilidade de elétrons para a redução de nitrato (ou nitrito) a nitrogênio gasoso; e considerando que os compostos orgânicos constituem a fonte de elétron mais usual do

processo (ABREU, 1994), sistemas que almejam a remoção do nitrogênio pela via biológica, mas que possuem uma etapa de pré-tratamento anaeróbio de águas residuárias, muitas vezes, utilizam de fontes externas de carbono para o alcance deste objetivo. Na prática, metanol e etanol são suplementos bastante cotados para tal finalidade tendo em vista a rápida biodegradabilidade e os custos competitivos dos mesmos em comparação a outras fontes orgânicas (VAN HAANDEL et al., 2009). Entretanto, aplicações em grande escala acabam por inviabilizar economicamente o processo, sendo necessária, portanto, a utilização de fontes mais simples e facilmente biodegradáveis, que podem tornar o processo mais econômico, além de mais eficiente (COSTA et al., 2000).

Victória (2006) cita que uma alternativa para minimizar custos decorrentes do uso de fontes externas de carbono para a desnitrificação é a utilização de recursos provenientes de etapas anteriores ao pós-tratamento das águas residuárias. Neste contexto, o gás metano, produzido e prontamente disponível em processos que fazem uso da digestão anaeróbia, torna-se uma fonte de carbono bastante atraente. Adicionalmente, a desnitrificação acoplada ao uso de metano – *ME-D (methane coupled to denitrification)* é particularmente interessante para o Brasil, onde um grande número de sistemas de tratamento anaeróbio foi instalado. Mesmo que alguns questionamentos ainda persistam quanto às rotas metabólicas utilizadas pelos microrganismos envolvidos, inúmeros trabalhos de bancada demonstram que é possível reduzir o nitrato a nitrogênio gasoso tendo o metano como a única fonte de elétron.

Embora exista na literatura evidências de que a desnitrificação acoplada ao uso de metano é passível de ocorrer em condições anaeróbicas - *ANME-D (Anaerobic methane oxidation coupled to denitrification)* (ISLAS-LIMA et al., 2004; RAGHOEBARSING et al., 2006), a maior parte dos estudos, até o presente momento, se concentra nos processos de desnitrificação associada à oxidação aeróbia do metano, denominados de processo *AME-D (Aerobic methane oxidation coupled to denitrification)* (THALASSO et al., 1997; HOUBRON et al., 1999; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999; COSTA et al., 2000). Neste contexto, um consórcio microbiano é estabelecido, onde bactérias metanotróficas aeróbias convertem o metano a compostos orgânicos solúveis que são, efetivamente, utilizados pelas bactérias desnitrificantes como fonte de elétrons para a desnitrificação.

Entretanto, convém destacar que a adequada disponibilidade de doadores de elétrons a partir de uma apropriada transferência de metano para a fase líquida é requisito primordial para o bom desempenho da *ME-D*. Estudos baseados no emprego do metano como fonte de carbono

para a desnitrificação identificaram limitações do processo associadas às características do reator utilizado, problemas de solubilidade do composto e resistência aos fenômenos de transferência de massa entre as fases do sistema (ISLAS-LIMA et al., 2004; SANTOS et al., 2004; CUBA, 2005).

Em que pesem os avanços e conhecimentos recentes a cerca dos processos de desnitrificação acoplada ao uso de metano (ME-D), vale ressaltar que a maioria dos trabalhos consultados se dedicou a elucidar as vias bioquímicas do processo em escala de bancada, sendo que abordagens mais práticas, nas quais consideram as peculiaridades e limitações da capacidade de fornecimento de metano a luz dos fenômenos de transporte são, ainda, incipientes na literatura.

Nesse contexto, este trabalho alvejou três pontos principais: (1) viabilizar a captação, o armazenamento e o tratamento do biogás produzido em um reator UASB, de forma a permitir o aproveitamento do metano; (2) avaliar a transferência de metano no sentido gás-líquido em diferentes condições operacionais e, por fim, (3) estudar o suprimento carbonáceo teórico da desnitrificação a partir de um sistema simulado, no qual considera o metano produzido no reator anaeróbio e efetivamente transferido para a massa líquida de um reator que, por conjectura, estaria atuando como um filtro biológico desnitrificante.

O desenvolvimento da dissertação se estruturou em dez capítulos, sendo que, após esta introdução, no segundo capítulo são mostrados os objetivos (geral e específicos). No terceiro capítulo é desenvolvida uma revisão bibliográfica que visa dar o embasamento teórico necessário. No quarto capítulo é apresentada uma descrição dos materiais e métodos gerais que serviram de suporte para o alcance dos objetivos específicos em seguida explorados. Nos capítulos de 5 a 7, cada objetivo específico da pesquisa gerou um artigo praticamente autossuficiente, de forma que, posteriormente, eles possam ser publicados. Cada artigo é composto de resumo, uma contextualização introdutória, materiais e métodos complementares, resultados e discussões e, por fim, uma conclusão. São eles:

- **Capítulo 5:** “Estudo da composição, armazenamento e depuração do biogás com vistas ao seu aproveitamento na suplementação carbonácea de efluentes com limitação de elétrons para a desnitrificação”;
- **Capítulo 6:** “Determinação dos parâmetros de transferência de massa para o metano no sentido gás-líquido em diferentes condições operacionais”;

- **Capítulo 7:** “Estudo do suprimento carbonáceo teórico da desnitrificação a partir da transferência de metano para a massa líquida”.

O **Capítulo 8** traz as conclusões integradas com base em uma análise crítica da pesquisa, bem como as principais recomendações para trabalhos futuros. Já nos **Capítulo 9 e 10** são levantadas as referências bibliográficas consultadas e os apêndices, respectivamente.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Estudar a transferência de metano no sentido gás-líquido com vistas ao atendimento da demanda carbonácea da desnitrificação de esgoto sanitário.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudar a composição, armazenamento e depuração do biogás com vistas ao seu aproveitamento na suplementação carbonácea de efluentes com limitação de elétrons para a desnitrificação (ARTIGO 1);
- Determinar os parâmetros de transferência de massa para o metano no sentido gás-líquido em diferentes condições operacionais (ARTIGO 2);
- Estudar o suprimento carbonáceo da desnitrificação a partir do metano produzido em um reator anaeróbio e, efetivamente, transferido para a massa líquida (ARTIGO 3).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão sobre os principais temas que dão suporte à pesquisa. Nele é efetuada uma abordagem sintética sobre a **biotecnologia no tratamento de águas residuárias**, dando enfoque à limitação da remoção biológica de nitrogênio quando sistemas UASB e FBAS são combinados. Em seguida, o **processo convencional para a remoção de nitrogênio pela via biológica** é detalhado, de forma a expor as fontes de elétrons (usuais e alternativas) utilizadas no processo de desnitrificação. Na sequência, tendo em vista que o metano apreciado neste estudo provém do **biogás** gerado no processo anaeróbio de tratamento de esgoto sanitário, tal recurso é discutido de forma a elucidar sua constituição, produção, qualidade e características. Nessa ordem, é realizada uma revisão acerca da utilização do **metano como fonte de elétron para a desnitrificação**, onde os aspectos gerais do processo, bem como os resultados relatados na literatura são contemplados. Por fim, entendendo que a **transferência de massa no sentido gás-líquido** é determinante para o processo de desnitrificação baseado no uso de metano, o final deste capítulo é dedicado a discorrer sobre os fenômenos de transporte que elucidam o processo.

#### 3.1 BIOTECNOLOGIA DO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

##### 3.1.1 Preliminares

São inúmeras as possibilidades de tratamento das águas residuárias nas quais os processos físicos e biotecnológicos desempenham um papel fundamental. Em geral, as ETEs podem ser compostas por diversas unidades que isoladamente desempenham funções específicas no tratamento, mas que são operadas de forma integrada, constituindo um sistema que visa um objetivo comum - o alcance de determinada qualidade no efluente.

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

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

A história recente do saneamento revela uma diversificação de tecnologias de tratamento de esgotos antes não imaginada. A engenharia ambiental oferece as mais diversas configurações de tratamento, nas quais se observa a prevalência de um determinado processo biotecnológico, ou mesmo a conjugação de dois ou, até mesmo, três diferentes módulos de processos, caracterizando, portanto, os sistemas híbridos de depuração. Entre as propostas de sistemas combinados de tratamento de efluentes encontram-se reatores com etapas anaeróbia, aeróbia e anóxicas, as quais podem estar separadas fisicamente ou presentes em uma única unidade, estando orientadas apenas temporalmente por circuitos em batelada.

Denomina-se tratamento anaeróbio qualquer processo de digestão que resulte na estabilização da matéria orgânica biodegradável em ausência de oxidante externo. Tal processo implica, necessariamente, na produção de biogás, deixando na solução aquosa subprodutos como amônia, sulfetos e fosfatos. O processo de digestão é desenvolvido por uma sequência de ações realizadas por uma gama de bactérias, no qual se podem distinguir quatro fases subsequentes: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). Tem-se, então, uma cadeia sucessiva de reações bioquímicas, onde inicialmente ocorre hidrólise das moléculas de proteínas, lipídios e carboidratos, até a formação dos produtos finais, essencialmente gás metano e dióxido de carbono.

Nos processos biológicos aeróbios, a degradação da matéria orgânica se dá na presença de oxigênio, o qual consiste no aceptor final de elétrons do metabolismo respiratório microbiano. O oxigênio é um gás com baixa solubilidade em água e comumente constitui o principal fator limitante do processo de conversão biológica (VON SPERLING, 1996; FAZOLO et al., 2001; SCHIMIDELL et al., 2001). Outro importante processo que ocorre em condições aeróbias é a oxidação das formas nitrogenadas presentes nas águas residuárias. A amônia é transformada em nitritos e estes em nitratos no fenômeno denominado nitrificação.

Processos anóxicos são caracterizados pela ausência ou baixa concentração de oxigênio dissolvido, sendo os aceptores finais de elétrons representados por compostos oxidados de nitrogênio como nitrito e principalmente nitrato. Quando disponíveis no meio líquido, os organismos aparelhados a utilizar o nitrato na respiração passam a fazê-lo, convertendo-o a óxido nitroso ( $N_2O$ ) e nitrogênio gasoso ( $N_2$ ) (METCALF e EDDY, 2003).

### **3.1.2 Combinação de sistemas anaeróbio e aeróbios no tratamento de esgoto sanitário**

Diante das diversas características favoráveis, aliadas às condições ambientais do Brasil, entende-se que os sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto sanitário possuem grande aplicabilidade, de forma que, praticamente, todas as análises de alternativas de tratamento incluem este tipo de reator como uma das principais opções tecnológicas (CHERNICHARO, et al. 2001). Entretanto, em detrimento das grandes vantagens, os reatores anaeróbios dificilmente produzem efluentes que atendam aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental brasileira. Logo, o pós-tratamento desses efluentes se faz necessário com vistas a complementar a remoção da matéria orgânica remanescente e remover constituintes pouco afetados como, por exemplo, o nitrogênio.

A publicação "Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios", resultante da Rede de Pesquisas formada no âmbito do Edital 02 do Programa em Saneamento Básico – PROSAB (CHERNICHARO et al., 2001), apresenta uma gama de possibilidades de tratamento complementar a serem combinados à etapa anaeróbia, a se destacar: disposição no solo, lagoas de estabilização/maturação, sistema de biomassa suspensa e sistemas de biomassa aderida (biofilme). Entretanto, Bof et al. (2001) salientam que em cenários urbanos, onde é baixa a disponibilidade de área para a implantação de ETE's, os sistemas de alta taxa (biomassa suspensa ou biofilme) são os mais indicados pela compactidade e eficiência que possuem.

Os sistemas de lodos ativados e suas variantes são os principais representantes dos reatores com biomassa suspensa e se caracterizam pelo reciclo do lodo proveniente do decantador secundário no tanque de aeração. Esta prática viabiliza a manutenção de uma alta concentração de microrganismos no sistema, o que permite a estabilização da matéria orgânica a uma taxa mais eficiente. Entre aos reatores com biomassa fixa (biofilme), podem-se destacar os filtros biológicos percoladores, biodiscos, biofiltros aerados submersos, reatores de leito fluidizado dentre outros. Estes reatores vêm ao encontro à demanda por sistemas mais

compactos, de plena inserção em ambientes urbanos, e que aliem atividade biológica à retenção de sólidos suspensos (GONÇALVES et al., 2001).

É possível notar que ETE's, combinando reatores anaeróbios e aeróbios tem sido objeto de franco desenvolvimento tecnológico em nosso país, tendo em vista as vantagens intrínsecas do conjunto como eficiência, menor demanda por área, baixo custo e menor produção de lodos (BOF et al., 2001; GONÇALVES et al., 2001).

### 3.1.3 Sistemas híbridos UASB + FBAS e remoção biológica de nitrogênio

Conforme Lettinga (2006), o reator UASB é a opção mais evidente no país quando se tratando de sistemas anaeróbios de depuração de águas residuárias. As diversas características favoráveis deste sistema, aliadas às condições ambientais no Brasil, onde há a predominância de elevadas temperaturas, corroboram para o grande número de estações que utilizam este reator como etapa inicial de tratamento de esgoto sanitário (CHERNICHARO, et al., 2001).

Notadamente, a utilização de Filtros biológicos aerados submersos (FBAS) no pós-tratamento de efluentes provenientes do reator UASB permite obter ETE's com compacidade satisfatória, baixo consumo energético, simplicidade operacional e reduzido impacto em ambientes urbanos (BOF et al., 2001; GONÇALVES et al., 2001). Inúmeros estudos relatam resultados bastante satisfatórios do conjunto, principalmente em se tratando da remoção de sólidos e matéria orgânica, com tempos de detenção hidráulica relativamente baixos (ARAÚJO, 1996; GONÇALVES e CHERNICHARO, 1997; BOF, 1999; GONÇALVES et al., 1999; VERONEZ, 2001; AISSE et al., 2001). Na Tabela 3.1 é apresentada uma compilação de desempenhos obtidos para associação UASB + BFAS no tocante à remoção de DQO.

**TABELA 3.1 - DESEMPENHO DA ASSOCIAÇÃO UASB + FBAS PARA DQO EM ALGUNS ESTUDOS**

Fonte	Qualidade do efluente (mg/L)		Eficiência de remoção (%)	
	UASB	Global	UASB	Global
Araújo (1996)	118	50	69	86
Bof (1999)	123	90	76	89
Bof et al. (2001)	101	67	79	86

Fonte: Adaptado de Veronez (2001).

Entretanto, a mesma eficiência não se verifica quanto à remoção de nitrogênio. Von Sperling (2005) destaca que biofiltros aeróbios, atuando como pós-tratamento de efluentes de reatores

UASB, possuem maior dificuldade em proporcionar a remoção biológica de nitrogênio. A prévia estabilização de grande parte de matéria orgânica no reator anaeróbio faz com que haja menor disponibilidade de energia para as bactérias heterotróficas responsáveis pela desnitrificação. Adicionalmente, Além Sobrinho e Jordão (2001) destacam que o uso de reator UASB, que apresenta boa remoção de matéria orgânica biodegradável (55 a 75%) e praticamente nenhuma eficiência de remoção de nutrientes, seguramente terá efeito negativo sobre sistemas híbridos que objetivam o tratamento terciário. Isto se dá, pois a etapa responsável pelo polimento final da água residuária receberá o efluente proveniente do reator UASB com uma relação C/N bem inferior ao valor desejado para a adequada desnitrificação biológica. Por esta razão, a implementação da tecnologia de desnitrificação baseada no uso de metano (ME-D) é particularmente interessante para o Brasil, onde um grande número de sistemas de tratamento anaeróbio foi instalado.

### 3.2 PROCESSO CONVENCIONAL DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO PELA VIA BIOLÓGICA

#### 3.2.1 Preliminares

O nitrogênio é um abundante elemento na natureza e quando disposto em corpos d'água, atua como um importante nutriente para o crescimento biológico. No meio ambiente é detectável sob diversos graus de oxidação possíveis, sendo os mais comuns: nitrogênio orgânico e amônia (-3), nitrogênio gasoso (0), nitrito (+3) e nitrato (+5). Trata-se de um elemento essencial para qualquer célula viva, pois constitui o arcabouço químico de proteínas, ácidos nucleicos, adenosinas fosfatos, nucleotídeos, piridina e pigmentos. Contudo, embora indispensável à vida, em condição de excesso pode causar sérios danos aos sistemas aquíferos. Além de levar ao fenômeno de eutrofização, o nitrogênio também pode exercer uma demanda nitrogenada de oxigênio no corpo receptor e, sob a forma de amônia livre, vem a ser tóxico a muitos organismos aquáticos.

Uma das principais vias de aporte de nitrogênio em corpos d'água é o despejo de esgoto sanitário. As principais formas nitrogenadas ali presentes são apresentadas na Tabela 3.2:

**TABELA 3.2 - FORMAS DE NITROGÊNIO ENCONTRADAS EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

	Nitrogênio orgânico (Norg)
Formas reduzidas	Nitrogênio amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )
	Nitrogênio nitroso (N-NO <sub>2</sub> )
Formas oxidadas	Nitrogênio nítrico (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )

Ao conjunto das formas reduzidas dá-se o nome de Nitrogênio Kjeldahl (NTK), enquanto que o nitrogênio total ( $N_T$ ) é representado pelo Nitrogênio Kjeldahl, mais o conjunto das formas oxidadas.

Diante dos riscos que o nitrogênio em excesso pode representar, sua remoção em níveis satisfatórios torna-se providencial. Para tanto, métodos tradicionais de remoção incluem o pré-tratamento, *stripping*, cloração no *breakpoint* e troca iônica (METCALF e EDDY, 2003). Contudo, embora sejam eficientes, tais métodos apresentam custos elevados, requerem adição de produtos químicos e podem liberar compostos tóxicos no ambiente. Em vista disso, usualmente, opta-se pela utilização de processos biológicos em detrimento dos mecanismos físico-químicos citados.

Convencionalmente, a remoção biológica de nitrogênio nas águas residuárias se baseia na combinação de processos aeróbios e anóxicos, e incluem as etapas sequenciais de amonificação do nitrogênio orgânico, nitrificação do nitrogênio amoniacal e por fim, desnitrificação a partir da redução do nitrato ( $NO_3^-$ ) com conseqüente liberação de nitrogênio gasoso para a atmosfera ( $N_2$ ) (Figura 3.1):

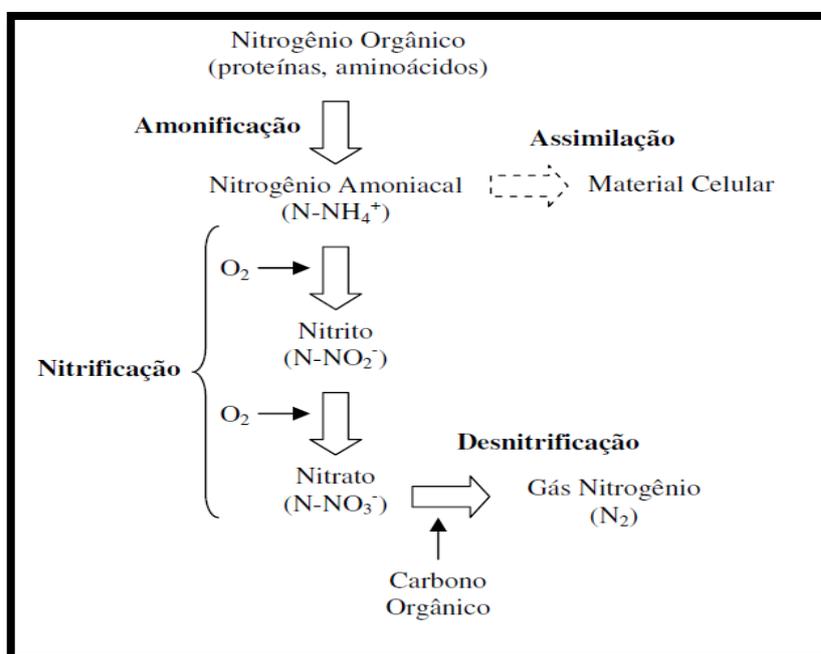


Figura 3.1 - Transformações do nitrogênio em sistemas de tratamento convencionais

### 3.2.2 Amonificação

Na amonificação ocorre a transformação dos compostos nitrogenados sob a forma orgânica em nitrogênio amoniacal por intermédio de catalisação enzimática.

A amônia existe em solução, tanto na forma de íon amônio ( $NH_4^+$ ), como na forma livre ( $NH_3$ ). De acordo com von Sperling (2005), essa distribuição obedece ao equilíbrio apresentado pela Equação 3.1 e se dá em função do pH do meio (Tabela 3.3).



**TABELA 3.3 - DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DA AMÔNIA DE ACORDO COM OS VALORES DE PH**

pH = 7 Praticamente toda a amônia está na forma de  $NH_4^+$

pH = 9,5 Aproximadamente 50% da amônia está na forma de  $NH_3$  e 50% na forma de  $NH_4^+$

pH > 11 Praticamente toda a amônia está na forma de  $NH_3$

Fonte: von Sperling (2005)

### 3.2.3 Assimilação

O processo de assimilação consiste na incorporação de determinada fração de nitrogênio para a composição de novas células. Admitindo-se que a biomassa bacteriana possa ser representada pela fórmula empírica  $C_5H_7NO_2$ , estima-se que para cada 1 g de células formadas, cerca de 0,12 g de  $N-NH_4^+$  (14 g N/ 113 g  $C_5H_7NO_2$ ) é assimilado (METCALF e EDDY, 2003).

Embora uma parcela do nitrogênio amoniacal possa ser assimilada na síntese celular, sua importância na remoção de nitrogênio em águas residuárias é pequena. Logo, em processos biológicos com remoção de nitrogênio, os fenômenos da nitrificação e desnitrificação são considerados preponderantes.

### 3.2.4 Nitrificação

A nitrificação é o processo pelo qual bactérias aeróbias (principalmente autótrofas) promovem a oxidação biológica do nitrogênio amoniacal, tendo como produto intermediário o nitrito e produto final o nitrato. Ela é obtida por reações bioquímicas compostas de duas etapas, sendo a primeira a nitrificação (Equação 3.2) e a segunda a nitratação (Equação 3.3), de forma que cada etapa envolve grupos distintos de bactérias.



A metabolização do íon amônio na nitrificação produz acidez. Da estequiometria da reação para cada mol de  $\text{NH}_4^+$  oxidado são produzidos 2 mols de  $\text{H}^+$ , devendo haver alcalinidade suficiente para neutralização dos íons  $\text{H}^+$  para que não haja inibição do processo.

É válido lembrar que o rendimento energético desta reação de oxidação é baixo, logo o rendimento celular também é baixo, o que ocasiona o crescimento lento dos organismos nitrificantes. Dessa forma, para que a nitrificação ocorra de maneira eficiente é necessário que o tempo de retenção celular seja suficientemente longo para permitir o crescimento dos microrganismos e garantir a permanência da biomassa nitrificante no reator (METCALF e EDDY, 2003).

Segundo Surampalli et al. (1997) e van Haandel et al. (2009), os fatores mais relevantes no processo de nitrificação são: presença de oxigênio dissolvido, temperatura, pH, nutrientes, tempo de retenção celular e relação C/N.

### **3.2.5 Desnitrificação**

Tendo em vista que na nitrificação o nitrogênio amoniacal não é removido, mas sim convertido a formas oxidadas (nitrito e principalmente nitrato), comumente utiliza-se a desnitrificação para alcançar esse objetivo.

De acordo com Schmidt et al. (2003), a desnitrificação biológica pode ser descrita como uma classe de respiração anóxica onde os elétrons provenientes, por exemplo, da matéria orgânica, de compostos reduzidos de enxofre ou do hidrogênio molecular, são transferidos para os compostos de nitrogênio oxidados (nitrito e principalmente nitrato) em vez do oxigênio, transformando-os em compostos reduzidos como  $\text{N}_2\text{O}$  ou  $\text{N}_2$ , os quais são liberados do meio líquido. A Figura 3.2 apresenta o número de oxidação do nitrogênio no processo de desnitrificação tendo o nitrato como o agente oxidante:

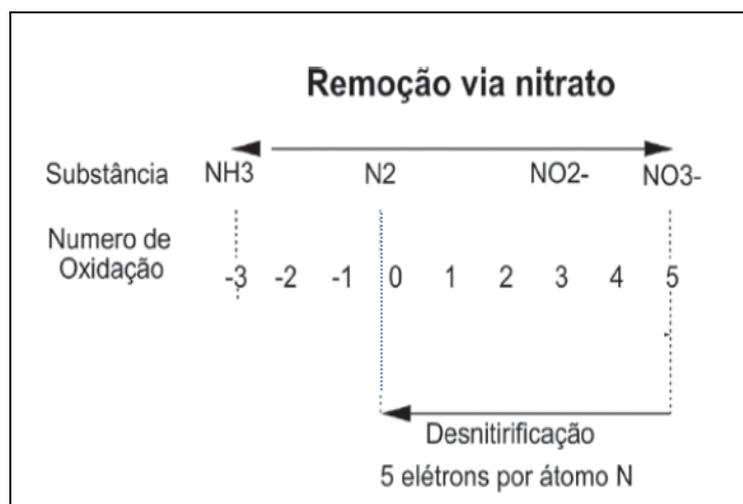
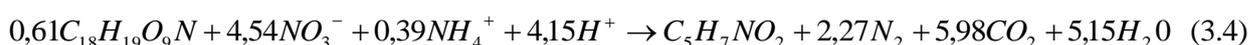


Figura 3. 2 - Estado de oxidação do nitrogênio no processo de desnitrificação  
Fonte: Adaptado de van Haandel e Marais (1999).

É importante frisar que caso exista oxigênio molecular disponível no meio, ele competirá com o nitrato na função de receptor de elétrons, sendo que as bactérias desnitrificantes facultativas poderão utilizá-lo preferencialmente (METCALF e EDDY, 2003). Em geral, observa-se que uma concentração de oxigênio dissolvido (OD) acima de 0,2 e 0,5 mg/L reduz significativamente a taxa de desnitrificação convencional (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

A Equação 3.4 apresenta a estequiometria que governa o processo de desnitrificação:



De acordo com Surampalli et al. (1997) e van Haandel et al. (2009), os fatores mais relevantes no processo de desnitrificação são: presença de nitrato e ausência ou baixa concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, pH e relação C/N. Algumas condições favoráveis estão apresentadas na Tabela 3.4:

<b>TABELA 3.4 - PRINCIPAIS FATORES QUE INTERFEREM NA DESNITRIFICAÇÃO</b>			
Fatores			
pH	OD mg/L	Temperatura C°	Referência
7,0 < pH < 7,5	< 0,2	7 a 40	Van Haandel e Marais (1999)
6,5 < pH < 8,0		10 a 30	Surampalli et al. (1997)
7,0 < pH < 9,0	Ausência	35	Henze et al. (1997)

Uma grande variedade de microrganismos está apta a realizar a desnitrificação, os quais estão aparelhados metabolicamente a utilizar diferentes fontes de energia, tais como compostos orgânicos (para bactérias organotróficas), compostos inorgânicos (para as litotróficas) e a luz

(para as fototróficas), sendo os compostos orgânicos a fonte mais usual (ABREU, 1994). Logo, a baixa disponibilidade de elétrons na forma de compostos orgânicos torna-se um importante fator limitante, de forma que, no tratamento terciário, onde se tem esgoto sanitário já tratado, com pouca disponibilidade de matéria orgânica, o processo de desnitrificação ocorre com sucesso somente quando suplementado com fontes externas de carbono.

### **3.2.5.1 Fontes de carbono usualmente utilizadas no processo de desnitrificação**

São muitas as alternativas de suplementação de águas residuárias que carecem de elétrons para a desnitrificação. Tais fontes podem ser tidas como externa, dentre as mais usadas na prática destacam-se o metanol, o etanol, a acetona e o ácido acético; e interna onde a mesma é adquirida dentro do próprio fluxograma de processo, por exemplo, o afluente ou então a própria massa bacteriana, através da respiração endógena (VAN HAANDEL et al., 2009).

Estudos realizados por Her e Huang (1995) sugerem que a estrutura química e o peso molecular das fontes de carbono repercutem na relação C/N e, conseqüentemente, na eficiência da desnitrificação. A literatura apresenta as mais diversas fontes exógenas de carbono, das quais, algumas, se encontram apresentadas na Tabela 3.5.

**TABELA 3.5 - RELAÇÃO C/N OU DQO/N ENCONTRADOS NA LITERATURA CONFORME A FONTE DE CARBONO UTILIZADA NA DESNITRIFICAÇÃO**

<b>REFERÊNCIA</b>	<b>RELAÇÃO</b>	<b>VALOR</b>	<b>FONTE DE CARBONO</b>
Isaacs e Henze (1995)	DQO/N	4,2	Glicose
Isaacs e Henze (1995)	DQO/N	7,0	Acetato
Her e Huang (1995)	C/N	0,9	Metanol
Her e Huang (1995)	C/N	1,9	Acetato
Her e Huang (1995)	C/N	2,0	Glicose
Her e Huang (1995)	C/N	3,0 a 3,6	Ácido benzóico
Choi et al. (1996)	DQO/N	2,2	Efluente de trat.de resíduo suíno
Choi et al. (1996)	DQO/N	9,0	Efluente acidificado
Bandipi e Elliot (1998)	C/N	1,1	Metanol
Bandipi e Elliot (1998)	C/N	1,25	Etanol
Bandipi e Elliot (1998)	C/N	1,7	Acetato

É importante frisar que, devido ao alto custo, a utilização de fontes externas de carbono pode inviabilizar aplicações em grande escala. Sendo assim, existe tendência crescente em se utilizar suplementos carbonáceos mais simples e baratos, de forma a aliar economia e eficiência ao processo de desnitrificação (COSTA et al., 2000; MODIN et al., 2007).

### 3.2.5.2 Fonte alternativa de carbono para a desnitrificação: metano

Uma alternativa de redução de custos em sistemas desnitrificantes que requerem a adição de material orgânico é a utilização de fontes provenientes das etapas anteriores ao pós-tratamento das águas residuárias (VICTORIA, 2006). Neste contexto, o biogás formado a partir da digestão anaeróbia surge como uma interessante opção, tendo em vista que o metano ( $\text{CH}_4$ ) é o composto predominante de sua composição. Muitos estudos comprovam que a desnitrificação é viável de ocorrer tendo o metano como a única fonte de elétron (WERNER e KAYSER, 1991; THALASSO et al.1997; HOUBRON et al.1999), sendo seu baixo custo, a não toxicidade e sua facilidade de eliminação da fase líquida, fatores que reforçam seu uso. O item 3.4 do presente capítulo será dedicado, unicamente, a abordar tal temática.

## 3.3 BIOGÁS

### 3.3.1 Constituição do biogás

O biogás pode ser obtido a partir do tratamento anaeróbico de águas residuárias, biodigestores e aterros sanitários que contenham resíduos orgânicos. Em se tratando das rotas da digestão anaeróbia, são as condições ambientais presentes no reator que ditarão a composição global do biogás produzido no processo. Via de regra, reatores com regime de operação estável geram um biogás de composição razoavelmente uniforme, embora as características do material orgânico a ser degradado influenciem na proporção de seus constituintes (CHERNICHARO, 1997). A Tabela 3.6 apresenta a composição típica do biogás bruto:

**TABELA 3.6 - COMPOSIÇÃO TÍPICA DO BIOGÁS BRUTO**

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

Fonte: Chernicharo (1997).

Pode-se observar na Tabela 3.6, o metano e o gás carbônico são os principais constituintes do biogás. No processo de digestão anaeróbia, o metano é rapidamente separado da fase líquida visto sua baixa solubilidade em água, à medida que o gás carbônico, que possui grande solubilidade, sai parcialmente pelo efluente líquido (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997).

A literatura sugere uma ampla faixa de concentração de metano em relação ao volume total de biogás produzido (Tabela 3.7).

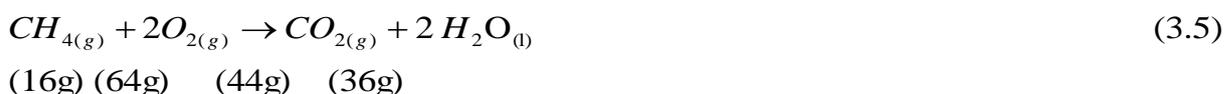
**TABELA 3.7 - CONCENTRAÇÃO DE METANO NO BIOGÁS PARA DIFERENTES PESQUISAS**

Referência	% de Metano no Biogás
Campos e Pagliuso (1999)	50-70
Chacon (1994)	65-75
Chernicharo (1997)	70-80
Nadais et al. (2001)	59-73
Ruiz et al. (2000)	60-70
Van Haandel e Lettinga (1994)	70-80
Delazare (2004)	77-86

Vale lembrar que todos os constituintes gasosos, em maior ou menor grau, se solubilizam no líquido, de forma que o biogás é produzido em um digestor anaeróbio quando as concentrações dos constituintes na fase líquida excedem as concentrações de saturação (VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994). Logo, se faz valer a lei de Henry a qual permite que se calcule, para uma dada pressão parcial de um componente na fase gasosa, a sua concentração de saturação na fase líquida.

### 3.3.2 Produção teórica de biogás em reatores anaeróbios

A produção teórica de biogás pode ser obtida por uma relação indireta na qual toma-se por base a estimativa da produção de metano a partir da DQO degradada no reator. Infere-se que 1 mol de CH<sub>4</sub> requer 2 moles de oxigênio para sua completa oxidação a gás carbônico e água (Equação 3.5):



Portanto, cada 16g de CH<sub>4</sub> produzido correspondem à remoção de 64g de O<sub>2</sub>, ou seja, é equivalente a uma remoção de 64g de DQO. Na CNTP isso corresponde a 350 mL de CH<sub>4</sub> para cada grama de DQO degradada.

A expressão geral que determina a produção teórica de metano por grama de DQO removida é apresentada nas Equações 3.6 e 3.7 (CHERNICHARO, 1997):

$$V_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{K(t)} \quad (3.6)$$

Onde:

$V_{CH_4}$  = produção volumétrica de metano ( $m^3$ /dia);

$DQO_{CH_4}$  = carga de DQO removida no reator e convertida em metano (gDQO);

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

$$K(t) = \frac{P \times K}{R \times (273 + T)} \quad (3.7)$$

Onde:

P = Pressão atmosférica a 1atm;

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

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

T = Temperatura operacional do reator ( $^{\circ}C$ )

É importante ressaltar que, na prática, a produção de metano é bem menor que a produção teórica esperada com base nas considerações estequiométricas (350 mL de  $CH_4$  /g de DQO removida.). Chacon (1994) cita uma produção de 190 mL de  $CH_4$  /g de DQO removida enquanto que van Haandel e Lettinga (1994) obtiveram 170 mL de  $CH_4$  /g de DQO removida. Isso representa perdas próximas a 50% da produção teórica. Veronez (2001), que estudou a mesma estação experimental utilizada nesta pesquisa, obteve uma taxa de 208,5 mL de  $CH_4$  /g de DQO removida. Este valor representa 60% do valor teórico esperado, ou seja, uma perda relativa de 40%.

As perdas observadas na prática se devem a vários fatores dentre eles a fração de metano solubilizada no efluente, a fração que escapa pela a zona de sedimentação do reator e a fração possivelmente perdida na linha de condução do biogás (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

### 3.3.3 Solubilidade dos gases que compões o biogás na água

Ao se colocar um gás em contato com um meio líquido, onde essa substância gasosa é solúvel, a composição desse soluto no líquido vai evoluir até atingir um valor de equilíbrio, instante a partir do qual o número de moléculas de soluto que passa de uma fase para outra (gasosa  $\leftrightarrow$  líquida) se iguala. A esse ponto atribui-se a definição da solubilidade máxima do soluto (gás) no líquido, ou concentração de saturação para as condições experimentais em que foi realizado o ensaio. Neste caso, se faz valer a lei de Henry, a qual estabelece que “a

quantidade de qualquer gás que se dissolve em um dado volume de um líquido, à temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão que o gás exerce acima do líquido”. Matematicamente tem-se que:

$$C_S = H \times P_{gás} \quad (3.8)$$

Onde  $C_S$  é a concentração do gás dissolvido no líquido em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $P_{gás}$  é a pressão parcial do gás acima do líquido (atm), e  $H$  é a constante da lei de Henry para um gás em uma dada temperatura ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ ). A Tabela 3.8 apresenta os diferentes valores assumidos pela constante de Henry em função da temperatura para os principais componentes do biogás.

**TABELA 3.8 - DIFUSIVIDADE E CONSTANTE DE HENRY À TEMPERATURA DE 20°C**

Gás	Coefficiente de Difusividade ( $\text{cm}^2/\text{s}^{-1}$ ) ( $10^5$ )	Constante de Henry ( $H$ ) ( $\text{mol. L}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ )
H <sub>2</sub>	4,65	$7,40 \times 10^{-9}$
CH <sub>4</sub>	1,57	$1,12 \times 10^{-8}$
CO <sub>2</sub>	1,98	$2,70 \times 10^{-7}$
H <sub>2</sub> S	ND	$8,22 \times 10^{-7}$

Fonte: Pauss et al., 1990.

A solubilidade do gás no líquido é função da natureza de ambos os componentes, da temperatura, da pressão e da composição do líquido, diminuindo em geral com o aumento da temperatura e aumentando com o aumento da pressão do sistema. Gases de moléculas apolares, como o CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub>, tendem a ter baixa solubilidade em líquidos polares como a água. Por outro lado, gases com moléculas polares, como NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S, dissolvem-se facilmente na água. A seguir, são apresentadas as solubilidades em água dos principais gases que compõem o biogás (Tabela 3.9).

**TABELA 3.9 - SOLUBILIDADE DOS GASES QUE COMPÕEM O BIOGÁS NA ÁGUA (25°C E 1,0 ATM).**

Gases	g/100g de água	Litro/litro de água
CO <sub>2</sub>	0,145	0,759
H <sub>2</sub> S	0,338	2,282
O <sub>2</sub>	0,004	0,028
N <sub>2</sub>	0,002	0,014
CH <sub>4</sub>	0,002	0,030

Fonte: Handbook of Chemistry (1999) apud Delazare (2004).

### 3.4 METANO COMO FONTE DE ELÉTRON PARA A DESNITRIFICAÇÃO

#### 3.4.1 Aspectos gerais

Na busca por novas fontes de suplementação carbonácea para a desnitrificação, o metano vem ganhando grande atenção, tendo em vista a possibilidade de sua obtenção em processos que utilizam a digestão anaeróbia como uma das etapas de tratamento do esgoto sanitário.

Embora já comprovado que o metano é passível de ser utilizado como um potencial doador de elétrons para a desnitrificação biológica, as vias metabólicas envolvidas são, ainda, pouco conhecidas. A literatura apresenta duas hipóteses principais para a desnitrificação acoplada ao uso de metano: 1) o processo é realizado por bactérias desnitrificantes consumidoras de metano e capazes de utilizar nitrato como aceptor de elétrons e; 2) bactérias metanotróficas convertem o metano, a partir da oxidação sob baixa pressão parcial de oxigênio, a compostos intermediários solúveis, que se constitui em fonte de carbono para as bactérias desnitrificantes aeróbias, anaeróbias ou facultativas. Em contraste com a primeira hipótese, não comprovada experimentalmente e considerada improvável por Mechsner e Hamer (1985), a segunda hipótese é claramente demonstrada por vários autores (THALASSO et al., 1997; HOUBRON et al., 1999; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999; COSTA et al., 2000). A Figura 3.3 ilustra o consórcio microbiano que estaria envolvido neste processo.

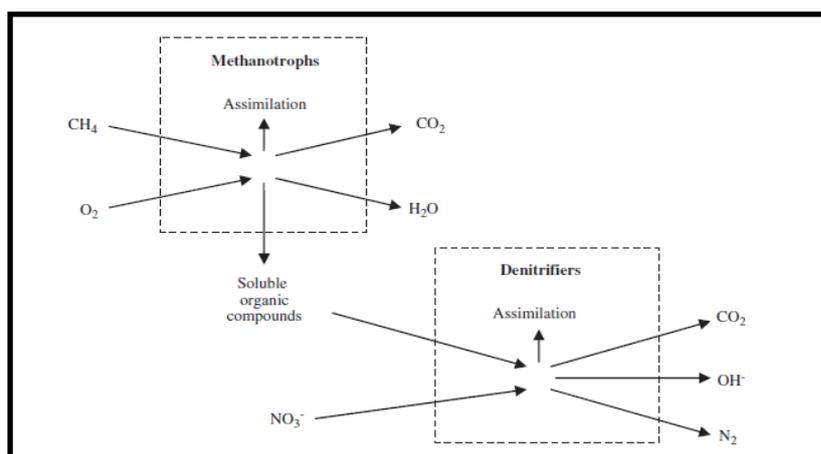


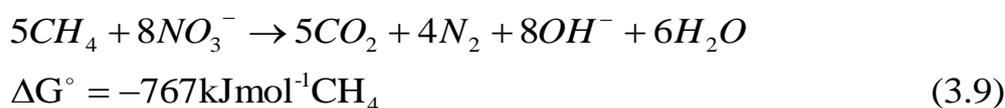
Figura 3.3 - Ilustração do consórcio microbiano metanotróficas + desnitrificantes  
Fonte: MODIN et al., 2007

Metanol, formaldeído e formiato são os mais importantes produtos intermediários produzidos, sendo também gerados citratos, polissacarídeos, proteínas e acetato (THALASSO et al., 1997; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999; COSTA et al., 2000; EISENTRAEGER et al., 2001). Modin et al. (2007) ressalta que muito provavelmente uma mistura de substâncias orgânicas é

disponibilizada pelas metanotróficas e utilizada pelas desnitrificantes. A composição da mistura deve ser altamente dependente das condições de cultivo e das espécies dominantes.

Adicionalmente, Rajapakse e Scutt (1999) salientam que reatores de leito fixo são ideais para desnitrificação acoplada ao uso de metano já que um crescimento ideal do biofilme permitirá a formação de duas camadas bem diferenciadas, sendo uma aeróbia (externa) que possibilita a oxidação do metano a compostos intermediários e outra anóxica (interna) que propicia o ambiente necessário à desnitrificação.

A reação estequiométrica que governa a desnitrificação na presença de metano, tendo o nitrato como receptor de elétrons, é apresentada na Equação 3.9 (MODIN et al., 2007).



Com base na Equação 3.9, que é termodinamicamente favorável sob condições padrão ( $\Delta G^\circ = -767 \text{ kJ mol}^{-1} CH_4$ ), o nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso e o metano é oxidado a dióxido de carbono.

Ainda que trabalhos mais recentes tenham demonstrado que a desnitrificação utilizando metano também é passível de ocorrer em condições anaeróbicas - *ANME-D* (ISLAS-LIMA et al., 2004; RAGHOEBARSING et al., 2006), a maior parte dos estudos, até o presente momento, se concentram nos processos de desnitrificação associada à oxidação aeróbia do metano, denominados de *AME-D*.

### 3.4.2 Estado da arte

A associação sintrófica entre bactérias desnitrificantes e metanotróficas foi demonstrada primeiramente por Rhee e Fuhs (1978) apud Modin et al. (2007) e mais tarde por Meschner e Hamer (1985). Estes estudaram a desnitrificação aeróbia com metano, usando culturas mistas de bactérias hipomicrobiaceae (bactérias desnitrificantes que usam metanol) e bactérias metanotróficas.

Werner e Kayser (1991) exploraram configurações de lodos ativados, filtros biológicos, e leito fluidizado para desnitrificação de chorume de aterro sanitário utilizando como fonte externa de carbono o biogás produzido no próprio sítio. As maiores taxas de desnitrificação

obtidas foram: 22.9 mg  $\text{N}^-\text{NO}_3\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  para o leito fluidizado, 6.25 mg  $\text{N}^-\text{NO}_3\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  para o filtro biológico e 2.5 mg  $\text{N}^-\text{NO}_3\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  para a configuração de lodo ativado. Nestas experiências, no entanto, a remoção de nitrato por desnitrificação e assimilação não foram claramente distinguidas

Rajapakse e Scutt (1999) estudaram a desnitrificação em um reator com biomassa aderida utilizando diferentes tipos de material suporte, uma cultura desnitrificante composta de bactérias metilotróficas e gás natural (95% metano) como fonte de carbono. Foi confirmada a viabilidade do uso de gás natural para desnitrificação quando são mantidas condições aeróbias e anaeróbias dentro do reator. O melhor resultado foi obtido com material suporte de elevada área superficial, atingindo uma taxa de desnitrificação de 10,8mg  $\text{N}^-\text{NO}_3\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , o qual correspondeu a uma eficiência de desnitrificação de 91,2%. Deve-se frisar que as concentrações de nitrato afluente eram baixas (7-10 mg  $\text{N}^-\text{NO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ), sendo que em concentrações mais altas (35,6 mg  $\text{N}^-\text{NO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ ), a eficiência de desnitrificação caiu para 24,6%.

Houbron et al. (1999) demonstraram que a desnitrificação é possível quando o metano é utilizado como a única fonte externa de carbono. Os autores obtiveram uma eficiência similar à eficiência obtida quando a fonte de carbono é o metanol. Os mesmos frisam que o consórcio metanotróficas + desnitrificantes apresentaram excelente estabilidade, sendo, portanto, passível de ser aplicável em processos de tratamento convencional de esgoto sanitário, seja em sistemas baseados em biomassa suspensa ou aderida.

Costa et al. (2000) realizaram um extenso estudo acerca da comunidade microbiana contida em um sistema AME-D. Os autores propõem que o acetato é o composto produzido pelas metanotróficas, sendo este o doador de elétrons utilizado pelas desnitrificantes.

Santos et al. (2004) estudaram a utilização de etanol, metanol e metano como doadores de elétrons para a desnitrificação em um reator em batelada, inoculado com lodo anaeróbio granulado. Comparando as velocidades de desnitrificação alcançadas para cada substrato utilizado, concluiu-se que o melhor doador de elétrons foi o etanol, com o qual alcançou-se velocidades de desnitrificação 2,4 e 7 vezes maior que as velocidades de desnitrificação alcançadas utilizando-se metanol e metano, respectivamente. Nos experimentos utilizando metano detectou-se que a resistência à transferência de massa e a baixa solubilidade do gás no

meio líquido exercem grande influência sobre o processo, o que, geralmente, resulta em baixas relações C/N.

Islas-Lima et al. (2004) demonstraram experimentalmente que a desnitrificação é viável de ocorrer conjuntamente com a oxidação anaeróbia do metano. A máxima velocidade de desnitrificação obtida foi da ordem de  $0,25 \text{ g N-NO}_3^- \text{ g SSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$  para pressões parciais de metano iguais ou superiores a 8,8 kPa, enquanto que, para pressões inferiores, a velocidade foi de  $4,9 \times 10^{-3} \text{ g N-NO}_3^- \text{ g SSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , o que levou os pesquisadores a inferir que a remoção de nitrogênio nítrico foi dependente da disponibilidade de doador de elétrons no sistema. Os mesmos concluíram que o metano é passível de ser utilizado, porém um cuidado especial deve-se ter com respeito à sua baixa solubilidade em água.

Cuba (2005) avaliou o potencial do uso de metano como doador de elétrons para a desnitrificação em reator anóxico horizontal de leito fixo. Para concentrações iniciais de  $\text{N-NO}_3^-$  de 20 mg/L e 40 mg/L no substrato sintético, foi possível obter diminuição das concentrações iniciais em 85% e 50%, respectivamente. No entanto, os altos níveis de redução de  $\text{N-NO}_3^-$ , obtidos sob condições limitantes de metano deram suporte à hipótese de que parte da remoção do  $\text{N-NO}_3^-$  foi realizada mediante utilização de compostos reduzidos de enxofre ou nitrogênio tais como  $\text{S}^0$ ,  $\text{HS}^-$  ou  $\text{NH}_4^+$ , provavelmente formados sob condições anóxicas, simultaneamente com o processo de desnitrificação.

Raghoebarsing et al. (2006) purificaram e identificaram um consórcio microbiano capaz de oxidar metano a dióxido de carbono e promover a desnitrificação do nitrato e nitrito sob condições anaeróbias. O consórcio era constituído por dois microrganismos: uma bactéria não cultivada e uma arqueia, esta última remotamente relacionada com arqueias metanotróficas marinhas. Os resultados obtidos revelaram que o nitrito foi utilizado preferencialmente como receptor de elétrons, com velocidade total de desnitrificação da ordem de  $28,8 \pm 2 \mu\text{mol N}_2 \text{ h}^{-1}$  e taxa de oxidação de metano de  $13,4 \pm 1 \mu\text{mol CH}_4 \text{ h}^{-1}$ .

Waki et al. (2004) utilizaram substâncias inibidoras da oxidação do metano (fluoreto de metila) e da desnitrificação (tungstato) para avaliar a atividade microbiana durante o processo AME-D. A partir dos resultados em comparação com sistemas controles, foi possível perceber que ao inibir a oxidação do metano, a desnitrificação metano-dependente, como é chamada pelos autores, cessou por completo, comprovando a interdependência sinérgica do processo.

A preocupação em relação a misturas potencialmente explosivas em sistemas AME-D foi levantada por Waki et al. (2005) que desenvolveram um reator com *headspace* compartimentado, onde o metano e ar eram aspergidos em extremidades opostas. Ao se dividir o espaço superior do reator, o metano pôde ser recuperado com um elevado grau de pureza, suficiente para ser utilizado na produção de energia.

Garbossa (2006) avaliou sistemas anaeróbio-aeróbio com biomassa imobilizada para remoção de matéria carbonácea e nitrogênio de esgoto sanitário, a partir do uso de biogás na desnitrificação. Os resultados apontam para uma boa remoção do nitrogênio afluente. Contudo, o fornecimento de elétrons ao sistema a partir da injeção de biogás foi atribuído ao gás sulfídrico em detrimento do metano. Este resultado foi comprovado pelo aumento na concentração de compostos de enxofre no efluente final do reator. O autor salienta que este comportamento é devido a maior entropia e solubilidade do  $H_2S$ , comparado ao metano, fazendo com que o mesmo se comporte como um doador de elétron mais efetivo.

Victoria (2006) avaliou o potencial de desnitrificação do filtro biológico aeróbio/anóxico (FBAA) quando o biogás gerado em reator UASB é utilizado como fonte exógena de carbono. A utilização de biogás mostrou-se viável e eficiente. Nas condições presentes no FBAA, o  $CH_4$  foi o principal constituinte do biogás responsável pelo fornecimento de elétrons. A baixa concentração de  $H_2S$  no biogás provavelmente não permitiu sua utilização no processo. Obtiveram-se concentrações de  $N-NO_3^-$  menores que  $10\text{ mg.L}^{-1}$  no efluente final do sistema.

Cuba (2008) avaliou a viabilidade de utilização do metano como doador de elétrons na etapa de desnitrificação utilizando reator em bateladas sequenciais aeróbio/anóxico, sob diferentes condições operacionais. Os experimentos apresentaram eficiências de remoção de nitrogênio na ordem de 75 % e 90 %, porém a análise cinética revelou que o processo de desnitrificação se desenvolveu de forma muito lenta, apresentando constantes de remoção de nitrogênio baixas, independentemente do receptor de elétrons (nitrato ou nitrito).

A Tabela 3.10 apresenta algumas taxas de remoção de  $N-NO_3^-$ , a partir de processos ME-D:

**TABELA 3.10 - TAXAS DE REMOÇÃO DE N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> A PARTIR DA DESNITRIFICAÇÃO ACOPLADA AO USO DE METANO PARA DIFERENTES ESTUDOS**

REATOR BIOLÓGICO	MEIO DE CULTURA	TAXA DE REMOÇÃO DE N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		REFERÊNCIA
		mgNL <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	mgNg <sup>-1</sup> SSVh <sup>-1</sup>	
Lodo ativado (16L)	Chorume de aterro sanitário	2,5		Werner e Kayser (1991)
Filtro biológico (4,8L)	Chorume de aterro sanitário	6,25		
Leito fluidizado	Chorume de aterro sanitário	22,9		
Reator em batelada (0,4L)	Sintético		25 (máximo)	Thalasso et al. (1997)
Reator em batelada (5L)	Sintético na presença de Cu		5,5/SS	Houbron et al. (1999)
Reator em batelada (5L)	Sintético na presença de No e Cu		3,5/SS	
Quimioestato (5L)	Sintético na presença de Cu		2,48 - 6,1/SS	
Quimioestato (5L)	Efluente nitrificado		5,46 - 9,47/SS	
Coluna com diferentes tipos de material suporte	Água de torneira	10,8		Rajapakse e Scutt (1999)
Reator em batelada (550ml)	Sintético		0,33	Islas-Lima et al. (2004)
Lodo ativado (9L)	Sintético	2,5		Waki et al. (2005)

Nota: SSV – Sólidos suspensos voláteis  
SS – Sólidos suspensos

### 3.4.3 Considerações finais

A literatura tem mostrado que o processo de desnitrificação, quando associado à atividade de organismos metanotróficos, é bastante atraente devido à possibilidade de diminuições nos custos relacionados, principalmente, à suplementação carbonácea dos organismos desnitrificantes. Entretanto, a revisão bibliográfica permitiu constatar que a maioria das pesquisas tende a negligenciar os fenômenos que governam o aporte de metano para a massa líquida dos reatores desnitrificantes. Adicionalmente, estudos que se propõem analisar a viabilidade de desnitrificação metano-dependente em ETE's operando em escala real são insipientes na literatura. Em um dos raros levantamentos de caso, Modin et al. (2007) estabelecem uma relação hipotética C/N a partir do total de metano disponível em uma dada situação teórica (supostamente transferido e, conseqüentemente, disponível na massa líquida), e a concentração total de nitrogênio afluente. No entanto, na prática, a consolidação desta relação deve ser abordada com mais cautela, tendo em vista que estudos relatam perdas significativas na captação de metano em relação à produção teórica esperada (VAN

HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHACON, 1994) e que cada reator oferece uma capacidade limitada de transferência de metano no sentido gás-líquido.

### **3.5 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO SENTIDO GÁS - LÍQUIDO**

#### **3.5.1 Preliminares**

A transferência de massa pode ser entendida como o movimento espacial da matéria. Seu mecanismo básico se dá pela difusão, processo pelo qual moléculas, íons ou outras pequenas partículas, espontaneamente, misturam-se, movendo-se de regiões relativamente muito concentradas para regiões pouco concentradas. Tal fenômeno é causado pelo movimento molecular aleatório que conduz a uma mistura completa de determinado composto químico em um fluido. Entretanto, von Sperling (1996) ressalta que este processo é extremamente lento. Em meios gasosos e aquosos, as taxas dos fenômenos de difusão, muitas vezes, podem ser aceleradas pela agitação. Este processo é chamado de difusão turbulenta e constitui no principal mecanismo de transferência de gases em sistemas de tratamento de esgotos.

A importância da compreensão deste fenômeno em processos biológicos de tratamento das águas residuárias é justificada pela dependência entre a velocidade de transferência de massa e a velocidade com que o processo de depuração ocorre como um todo.

Os processos de transferência de massa podem ser subdivididos em (SCHIMIDELL et al., 2001):

- a) transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida (gás-líquido), a qual é considerada nos casos em que os microrganismos se utilizam de um determinado componente gasoso, usualmente representado pelo oxigênio, para efetuar a degradação da matéria orgânica pela via aeróbia;
- b) transferência de massa da fase líquida para a fase sólida (líquido-sólido), a qual considera tanto o caso de algum gás solubilizado, quanto os substratos solubilizados ou compostos ionizados (p. ex. ácidos orgânicos, amônia, nitrato), que devem ser incorporados pelos microrganismos presentes em flocos suspensos ou biofilmes.

Como o foco deste estudo é o fluxo de metano para a fase líquida do reator, apenas a transferência de massa no sentido gás-líquido será abordada com maiores detalhes.

### 3.5.2 Teoria da aeração

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

Existem três teorias básicas que procuram elucidar a transferência de massa entre as fases gasosa e líquida: teoria dos dois filmes, teoria da penetração e teoria da renovação superficial. Conforme von Sperling (1996), a teoria da penetração possui maior embasamento teórico, porém a teoria dos dois filmes, proposta por Lewis e Whitman (1924), é a mais simples e a mais amplamente utilizada quando se trata de fluxo de massa em sistema bifásico gás-líquido, sendo capaz de equacionar a transferência de oxigênio em mais de 95% das situações encontradas (METCALF e EDDY, 2003).

#### “Teoria dos dois filmes”

É possível imaginar que existam algumas resistências associadas ao transporte de um componente da fase gasosa até sua dissolução. A Figura 3.4 ilustra algumas dessas possíveis resistências:

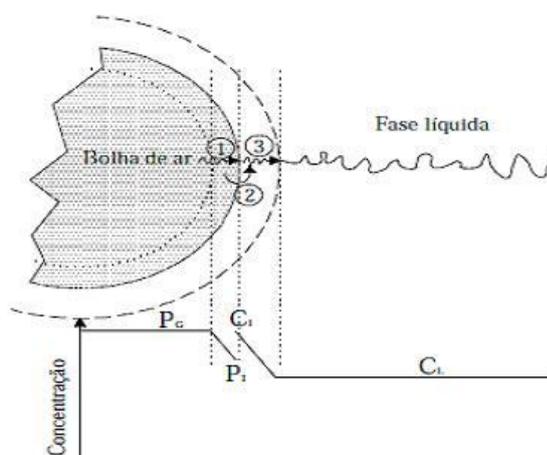


Figura 3.4 - Diagrama do transporte de massa no sentido gás-líquido.  
Fonte: Adaptada de Fazolo et al., (2001).

Na Figura 3.4, pode-se conceituar as resistências existentes como sendo (SCHIMIDELL et al., 2001):

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

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

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

- existem duas películas estagnadas, uma de cada lado da interface gás-líquido, referentes à película estagnada de gás e à película estagnada de líquido;
- a resistência devido à interface gás-líquido é desprezível quando comparada às resistências das películas estagnadas de gás e de líquido;
- uma vez que a resistência da película gasosa também é desprezível, a velocidade de transferência de massa é controlada pela velocidade de difusão na película estagnada da fase líquida.

Tais proposições serão de grande utilidade para a compreensão dos fenômenos de transporte abordados a seguir.

### **3.5.3 Princípios da transferência de massa no sentido gás-líquido**

O ponto de partida para a compreensão da transferência de massa entre a fase gasosa e a fase líquida é a lei de Henry. Esta lei afirma que, quando houver contato entre estas duas fases, então há uma tendência de se estabelecer um equilíbrio entre as mesmas que se caracteriza pelo fato de que há proporcionalidade entre a pressão parcial de um componente gasoso e a

concentração daquele componente na fase líquida. Aplicada às concentrações na interface gás-líquido, a Lei de Henry, em sua forma adimensional, fornece:

$$K_H = \frac{C_{G,i}}{C_{L,i}} \quad (3.10)$$

Sendo  $K_H$  a constante da lei de Henry na forma adimensional;  $C_{G,i}$  a concentração do gás na porção gasosa da interface ( $\text{g.m}^{-3}$ ); e  $C_{L,i}$  a concentração do composto na porção líquida da interface ( $\text{g.m}^{-3}$ ).

Tratando-se do metano como fonte de elétron para a desnitrificação de efluentes previamente estabilizados, certamente a fase líquida de um determinado reator não estará saturada com respeito a este composto. Nessas condições, haverá uma tendência natural de fluxo de metano contido na fase gasosa (a exemplo o biogás) para a fase líquida do reator, com conseqüente aumento da concentração de metano dissolvido. A taxa de transferência é proporcional à diferença existente entre a concentração de saturação e a concentração de  $\text{CH}_4$  na fase líquida, denominada de déficit de metano.

A quantidade de massa transferida em unidade de tempo  $dM/dt$ , em conseqüência da difusão de moléculas de gás na fase líquida é definida pela Lei de Fick (Equação 3.11):

$$\frac{dM}{dt} = -D.A.\frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.11)$$

Onde:

$\frac{dM}{dt}$  = taxa de transferência de massa por unidade de tempo ( $\text{gs}^{-1}$ )

$D$  = coeficiente de difusão molecular ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )

$A$  = Área interfacial, ou seja, a área através da qual ocorre a transferência ( $\text{m}^2$ )

$x$  = distância da interface (m)

$\partial C/\partial x$  = gradiente de concentração ( $\text{g m}^{-3}.\text{m}$ )

Trata-se de uma lei quantitativa na forma de equação diferencial que descreve diversos casos de difusão de matéria em um meio no qual inicialmente não existe equilíbrio químico. O gradiente de concentração determina a taxa de difusão por unidade de área. O sinal negativo indica que a direção de difusão é oposta ao gradiente de concentração positivo. Contudo, a necessidade de se conhecer o coeficiente de difusão “ $D$ ” e a área interfacial “ $A$ ” dificulta a aplicabilidade da formulação citada, sendo necessário, portanto, uma abordagem mais prática para a determinação da taxa de transferência de gases.

De acordo com a teoria dos dois filmes (LEWIS E WHITMAN, 1924), a rota de um composto da fase gasosa para a fase líquida considera a existência de filmes estagnados que envolvem a bolha de gás nos quais o composto entra na película gasosa e sai na película líquida, unicamente via difusão molecular (Figura 3.5).

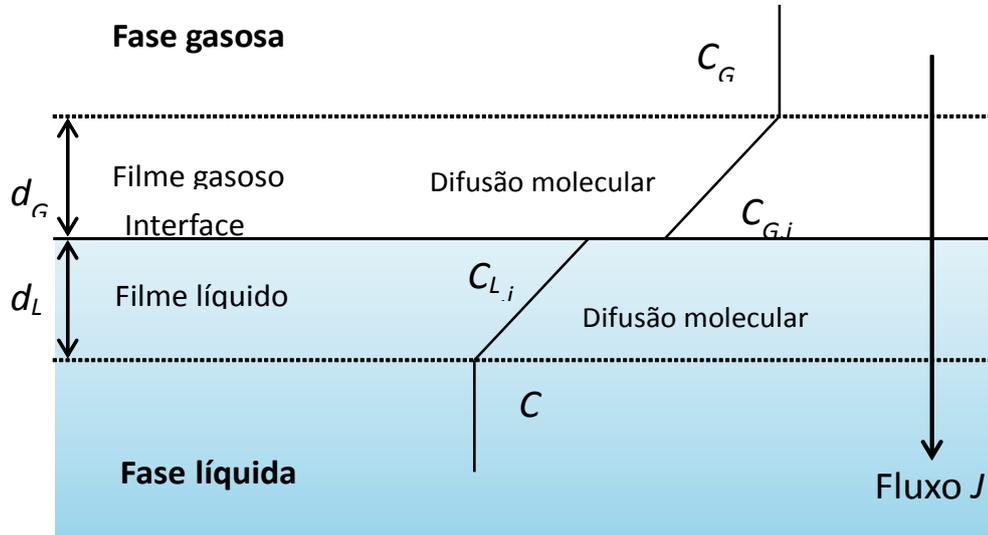


Figura 3. 5 - Representação esquemática dos processos de transferência de massa através dos filmes gasoso e líquido

Neste caso, “ $C_G$ ” refere-se à concentração de um determinado composto no seio da fase gasosa ( $\text{g m}^{-3}$ ); “ $C_{G,i}$ ” corresponde à concentração desse mesmo composto na porção gasosa da interface ( $\text{g m}^{-3}$ ); “ $C_{L,i}$ ” corresponde à concentração do composto na porção líquida da interface ( $\text{g m}^{-3}$ ) e “ $C$ ” é a concentração do composto dissolvido no seio líquido ( $\text{g m}^{-3}$ ). As espessuras da película gasosa e líquida são indicadas, respectivamente, por “ $d_G$ ” e “ $d_L$ ”.

Por se tratar de processos meramente difusivos, a Lei de Fick pode ser aplicada na modelagem do transporte de massa através dos filmes estagnados. Considerando que os filmes apresentam uma camada de espessura infinitesimalmente fina ( $d_G$  e  $d_L$ ), a derivada da Equação 3.11 pode ser reescrita da seguinte forma (adotando  $J$  como fluxo de massa por unidade de área e inserindo o índice  $G$ , neste caso para denotar que o composto está na fase gasosa):

$$J_G = -D_G \frac{\Delta C}{\Delta x} = -D_G \frac{(C_{G,i} - C_G)}{d_G} = \frac{-D_G}{d_G} (C_{G,i} - C_G) \quad (3.12)$$

Onde “ $J_G$ ” representa o fluxo de massa em  $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ; ou

$$J_G = k_G (C_G - C_{G,i}) \quad (3.13)$$

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

Analogamente para o filme da fase líquida, inserindo índice “L”, neste caso para denotar que o composto está na fase líquida, desenvolve-se a Equação 3.14:

$$J_L = k_L (C_{L,i} - C) \quad (3.14)$$

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

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

$$J = k_G (C_G - C_{G,i}) = k_L (C_{L,i} - C) \quad (3.15)$$

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

Pode-se reescrever a Equação 3.15 da seguinte forma, considerando que, de acordo com a Lei de Henry,  $C_{L,i} = C_{G,i}/K_H$ :

$$J = k_G (C_G - C_{G,i}) = k_L \left( \frac{C_{G,i}}{K_H} - C \right) \quad (3.16)$$

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

$$C_{G,i} = \frac{k_L C + k_G C_G}{\frac{k_L}{K_H} + k_G} \quad (3.17)$$

Substituindo a Equação 3.17 na Equação 3.16 e rearranjando adequadamente, encontra-se:

$$J = \frac{k_G k_L}{\frac{k_L}{K_H} + k_G} \cdot \left( \frac{C_G}{K_H} - C \right) \quad (3.18)$$

Chamando:

$$K_L = \frac{k_G k_L}{\frac{k_L}{K_H} + k_G} \quad (3.19)$$

(ou seja,  $1/K_L = 1/k_L + 1/K_H k_G$ )

e

$$C_S = \frac{C_G}{K_H} \quad (3.20)$$

a Equação 3.18 pode ser reescrita da forma:

$$J = K_L (C_S - C) \quad (3.21)$$

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

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

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

Dividindo ambos os lados da Equação 3.21 pelo volume da fase líquida, temos:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_S - C) \quad (3.22)$$

Onde:

$dC/dt$  = Taxa de transferência de massa ( $\text{mg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )

$C_S$  = Concentração de saturação na fase líquida ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

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

$K_L a$  = Coeficiente de transferência de massa ( $\text{h}^{-1}$ )

Através da Equação 3.22, observa-se que quanto menor a concentração de “ $C$ ”, ou maior o déficit do gás em questão ( $C_s - C$ ), maior a taxa de transferência desse mesmo gás para a fase líquida ( $dC/dt$ ).

A integração da Equação 3.22 nos limites de  $t = t_0$  a  $t = t$  e  $C = C_0$  a  $C = C$  conduz a:

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = e^{-K_L a \cdot (t - t_0)} \quad (3.23)$$

Caso não haja consumo do gás em questão no meio líquido, a concentração “ $C$ ” aumenta segundo uma taxa exponencial decrescente (conforme o sinal negativo do expoente de “ $e$ ”). A concentração tende assintoticamente até o valor do estado estacionário, ou seja, a concentração de saturação “ $C_s$ ”. A fórmula desta trajetória é obtida através do rearranjo da Equação 3.23, sendo expressa na Equação 3.24:

$$C = C_s - (C_s - C_0)e^{(-K_L a \cdot t)} \quad (3.24)$$

Onde:

$K_L a$  = coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $\text{h}^{-1}$ )

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

$C_s$  = concentração de saturação do gás (mg/L)

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

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

Esta é a fórmula utilizada para o cálculo do “ $K_L a$ ”, uma vez que apresenta grandezas mensuráveis como a concentração inicial de um determinado composto na fase líquida, bem como no instante “ $t$ ”. Conforme explica Pauss et al. (1990), o coeficiente de transferência global de massa ( $K_L a$ ) é um artifício prático que possibilita o cálculo da taxa de transferência de massa de um determinado gás em qualquer direção (gás para líquido ou líquido para gás). Conforme demonstrado, conceitualmente o “ $K_L a$ ” é composto de dois termos, “ $K_L$ ” (coeficiente de transporte na película líquida) e “ $a$ ” (área interfacial específica por unidade de volume de líquido no reator), sendo, geralmente, determinado como um coeficiente único a partir de dados experimentais. “ $K_L$ ” é uma função da natureza do gás e das propriedades físico-químicas da fase líquida, enquanto que “ $a$ ” é, em grande parte, dependente das condições hidrodinâmicas existentes no reator e da taxa de produção de gás. Conclui-se,

portanto, que o “ $K_L a$ ” é claramente específico para um determinado reator e modo de operação (PAUSS et al., 1990; SCHIMIDELL et al., 2001).

Ao analisar que  $K_L \approx k_L = \frac{D_L}{d_L}$ , conclui-se que é possível melhorar a transferência de massa a

partir da redução da distância da película líquida em relação interface gás-líquido (aumento do coeficiente de transferência) e/ou através do aumento da área superficial de fluxo de massa por unidade de volume ( $a$ ) que, por consequência, aumenta o produto  $K_L a$ . Na prática, pode-se alcançar tal otimização promovendo mecanismos de agitação na fase líquida bem como através da utilização de difusores de gás ou outros artifícios que geram bolhas de reduzidos diâmetros.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS**

### **4.1 GENERALIDADES**

Entendendo que os processos ME-D's são altamente dependentes de um adequado fornecimento de metano à massa líquida, todas as etapas experimentais foram desenvolvidas com o intuito de subsidiar um maior entendimento acerca do suprimento da demanda carbonácea da desnitrificação a partir da transferência de metano para a fase aquosa de um reator que, por conjectura, estaria atuando como um filtro biológico terciário desnitrificante.

Utilizou-se como fonte de metano o biogás proveniente de um reator UASB, o qual era submetido a um processo de depuração com vistas a tornar sua qualidade adequada aos ensaios de transferência de massa.

Após as campanhas de transferência, os teores de metano dissolvido eram quantificados e, a partir das curvas que representavam os perfis da evolução das concentrações médias ao longo do tempo, obtêm-se importantes parâmetros que fazem alusão à cinética, à capacidade e à eficiência de fluxo de massa no sentido gás-líquido, para cada condição operacional estudada.

Por fim, procederam-se simulações baseadas em balanço de massa com vistas a estudar a possibilidade de satisfação da demanda carbonácea da desnitrificação, levando-se em conta a quantidade de metano produzido na estação em estudo e, efetivamente, transferido para a massa líquida do reator desnitrificante.

A seguir será feito um detalhamento dos materiais e métodos gerais de estudo, sendo as metodologias complementares à execução das etapas abordadas nos artigos subsequentes.

### **4.2 FLUXOGRAMA DO PROCESSO EXPERIMENTAL E INVESTIGATIVO**

A pesquisa foi norteadada pelo fluxograma experimental apresentado na Figura 4.1.

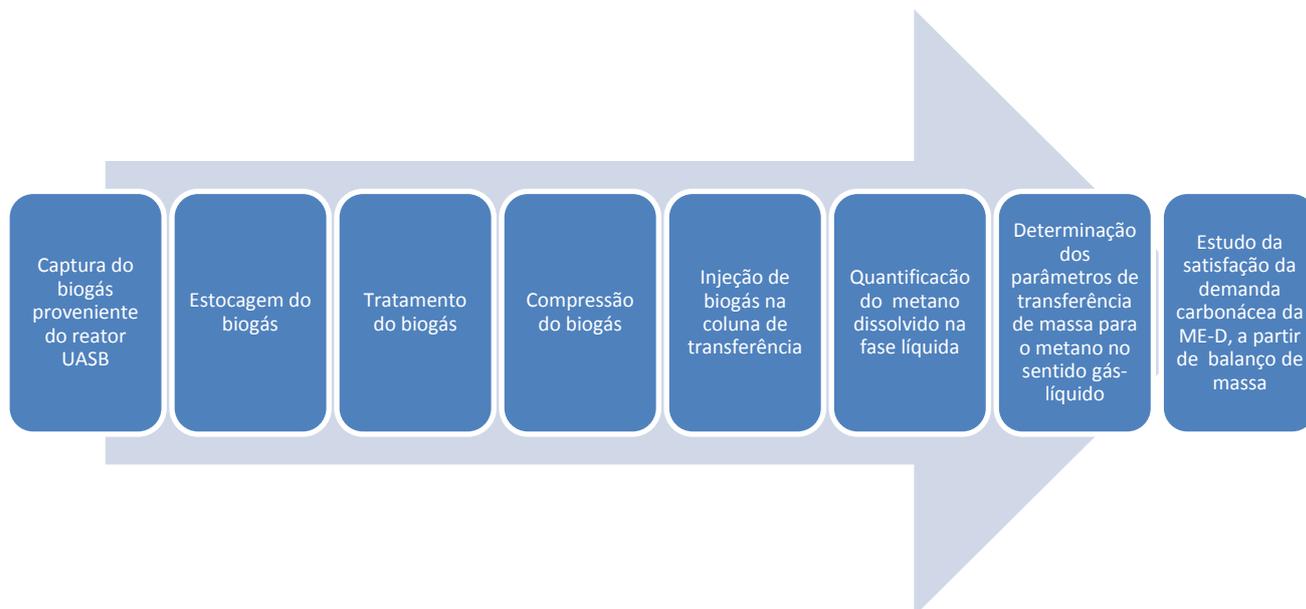


Figura 4.1 - Fluxograma de processo experimental e investigativo

## 4.3 APARATO EXPERIMENTAL

### 4.3.1 Local de implantação e área de estudo

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

### 4.3.2 Descrição da instalação experimental

O aparato experimental foi composto por reator UASB, coluna de transferência gás-líquido, difusores de gás, campânula de armazenamento de biogás, filtros depuradores de gás, compressor e medidores de vazão tipo rotâmetro. A Figura 4.2 ilustra todos os componentes do aparato em um esquema fora de escala.

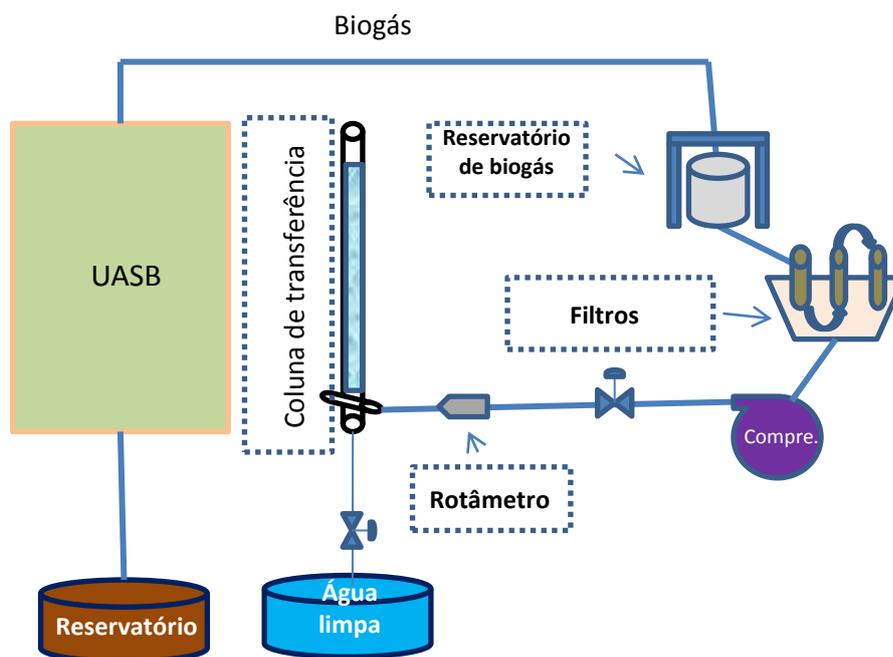


Figura 4.2 - Esquema do aparato experimental (fora de escala)

A seguir será feita uma descrição dos componentes do aparato, obedecendo à lógica do fluxograma experimental.

#### a) Reator UASB:

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



Figura 4.3 - Reator UASB

### **b) Campânula de Armazenamento de biogás**

Estrutura que teve a finalidade de armazenar o biogás proveniente do reator UASB (Figura 4.4). Este compartimento foi construído em fibra de vidro, possuindo formato circular de 1 metro de diâmetro e 1,3 metros de altura, resultando em um volume útil total de aproximadamente 1000L.



Figura 4.4 - Reservatório de biogás

### **c) Filtros depuradores de biogás**

Os filtros depuradores possuíram a finalidade de remover o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) contido no biogás, que, por ventura, ocasionaria a corrosão de equipamentos tais como válvulas e cilindro de compressão. Esta unidade foi composta por três filtros de PVC de 100 mm de diâmetro e 1 metro de altura, os quais estavam ligados em série e fixados em um suporte de madeira (Figura 4.5). Seu interior foi preenchido por uma coluna de palha de aço que constituiu o leito reacional para remoção do  $H_2S$ . Seu funcionamento será mais bem detalhado no capítulo que trata da depuração do biogás.



Figura 4.5 - Filtros depuradores de biogás

#### d) Compressor

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



Figura 4.6 - Moto-compressor

#### e) Rotâmetro

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



Figura 4.7 - Medidor de vazão tipo rotâmetro

#### f) Coluna de transferência

Trata-se de uma coluna vertical construída em PVC, com 50mm de diâmetro, 4,15 metros de altura e um volume útil de 5,9L. A Figura 4.8 traz a imagem de uma porção da coluna, dando ênfase a um dos três anéis de tomada de amostras e a um dos três visualizadores de bolhas instalados adjacente às torneiras de coleta. No **Apêndice A** encontra-se um detalhamento da coluna de transferência em escala de 1:25, onde os componentes de interesse são discriminados com maiores detalhes.

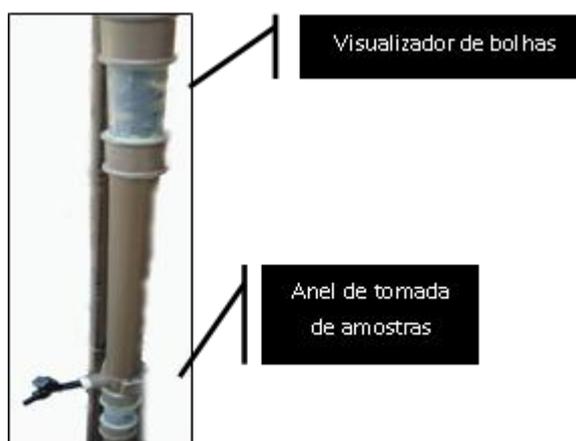


Figura 4.8 - Coluna de transferência

Frise-se que a coluna foi concebida de forma a simular as condições hidrodinâmicas de um filtro biológico aerado submerso que, por conjectura, estaria atuando como um filtro biológico terciário desnitrificante. Pode-se considerá-la um sistema trifásico, sendo a fase líquida constituída de água, a fase sólida representada pelo enchimento sintético e a fase gasosa relativa ao metano injetado na base da coluna, a partir de um difusor de bolhas grossas.

Como dito, a fase líquida era composta de água, sendo esta proveniente da rede pública de abastecimento. A mesma possuía pH próximo a 7 e baixa salinidade. Utilizou-se como enchimento um leito filtrante sintético não estruturado de distribuição aleatória constituído de pedaços de tubos corrugados de polietileno de alta densidade (Figura 4.9). Comercialmente este material recebe o nome de conduíte e como leito filtrante caracteriza-se por ser um meio suporte que propicia a fixação de bactérias e a formação de um biofilme uniforme. Este material caracteriza-se também por fornecer uma grande área superficial em um volume relativamente pequeno, além de fornecer grande espaço livre para o fluxo de líquido e ar, impedindo, dessa forma, possíveis entupimentos e curtos circuitos hidráulicos.



Figura 4.9 - Material de enchimento

O difusor de bolhas grossas (Figura 4.10) foi feito em tubo de PVC, com furos de 2 mm de diâmetro e espaçamento de 1 cm entre furos. Sua escolha se deu a partir do estudo de Codas (2001) que o aponta como mais indicado à transferência de gás em reatores contendo enchimento.

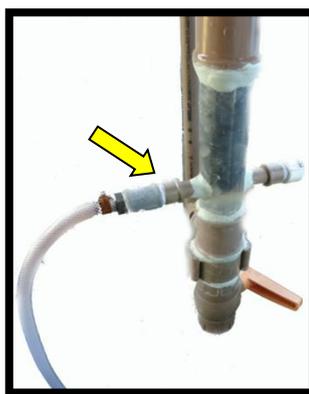


Figura 4.10 - Difusor de bolhas grossas

#### 4.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

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

**TABELA 4.1 - PARÂMETROS, METODOLOGIAS E REFERÊNCIAS UTILIZADAS NOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS**

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Referência</b>
Metano dissolvido	Cromatográfico	ALBERTO et al., (2000); HARTLEY e LANT (2006); SOUZA (2010)
pH	Método Eletrométrico	APHA, 2005 4500- H B <sup>+</sup>
Temperatura	Método de campo	APHA, 2005 2350 B

## Capítulo 5

---

### ESTUDO DA COMPOSIÇÃO, ARMAZENAMENTO E DEPURAÇÃO DO BIOGÁS COM VISTAS AO SEU APROVEITAMENTO NA SUPLEMENTAÇÃO CARBONÁCEA DE EFLUENTES COM LIMITAÇÃO DE ELÉTRONS PARA A DESNITRIFICAÇÃO

#### Objetivo específico 1

#### Resumo

Nos últimos anos, o biogás proveniente da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos vem sendo insistentemente estudado no tocante ao aproveitamento do seu potencial químico e energético. A literatura aponta que a melhoria das características físicas e químicas do biogás é de grande importância para sua utilização, sendo que a remoção do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e do sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) muitas vezes se faz necessária. Esta etapa da pesquisa teve como objetivo estudar a composição do biogás produzido na estação de tratamento de esgoto experimental ETE – UFES, bem como desenvolver um sistema de armazenamento e depuração do mesmo de forma a tornar a sua qualidade apta aos ensaios de transferência de massa. Para tanto, um reservatório adaptado a um selo hídrico alcalino foi utilizado com o intuito de remover o  $\text{CO}_2$  da mistura gasosa e armazenar o biogás proveniente de um reator UASB. A jusante do reservatório foi instalado um módulo composto por três filtros depuradores em série, contendo leito reacional a base de óxido de ferro para a remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  residual. A estanqueidade do sistema de armazenamento permitiu a adequada manutenção do volume do biogás reservado. As análises cromatográficas do biogás depurado demonstraram uma remoção de 88% e 100% para o  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  respectivamente, contudo houve uma redução do teor final de metano (redução de 10,94%). Tal fato pode ser explicado por uma possível intrusão de ar atmosférico nas amostras, o que acarretou o incremento de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  na mistura gasosa. Mesmo com a perda relativa de metano, o biogás produzido na ETE – UFES, e tratado pelo sistema proposto neste estudo, apresentou boa qualidade, estando apto, portanto, a ser utilizado na suplementação carbonácea de efluentes que carecem de doadores de elétrons para o processo de desnitrificação.

**Palavras-Chave:** Biogás, metano, armazenamento, depuração,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , suplementação carbonácea.

## 1. INTRODUÇÃO

Uma vez que diversos estudos sinalizam que o metano pode se comportar como um efetivo doador de elétrons para a desnitrificação (WERNER e KAYSER, 1991; THALASSO et al., 1995; HOUBRON et al., 1999; COSTA et al., 2000), o biogás proveniente da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos e, em sua maior proporção constituído de metano, surge como um interessante recurso para a suplementação de águas residuárias que necessitam de fontes de carbono adicionais para a remoção do N-NO<sub>3</sub>. Entretanto, sua composição variável (como mostra a tabela 5.1) pode repercutir negativamente na sua valoração e/ou utilização. Isto porque a presença de certos constituintes na mistura gasosa, em proporções mais ou menos elevadas, provoca diversos problemas no que se referem aos circuitos dos gases (condução e armazenamento). Tal fato, muitas vezes, implica na necessidade de sua depuração, de forma a adequar suas propriedades ao atendimento às especificações técnicas e aos usos previstos, neste caso aos ensaios de transferência de metano no sentido gás-líquido.

A Tabela 5.1 apresenta a composição típica do biogás bruto conforme caracterização apresentada por Chernicharo (1997):

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

Fonte: Chernicharo (1997).

Uma das formas utilizadas para a melhoria do aproveitamento do biogás é a eliminação do ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) (nome dado quando o sulfeto de hidrogênio está dissolvido em água) e do gás carbônico (CO<sub>2</sub>) de sua composição. O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, solúvel em água, com odor agressivo e característico de ovo podre. O mesmo, em solução aquosa, apresenta propriedades corrosivas e, em misturas gasosas, pode vir a ser tóxico, mesmo em baixas concentrações. Para o homem o H<sub>2</sub>S tem grande potencial irritante e implica em riscos à saúde quando no seu manuseio e exposição. Além disso, estudos desenvolvidos por Garbossa (2006) apontam que o H<sub>2</sub>S, por questão de entropia e solubilidade, se comporta como o doador de elétron preferencial na desnitrificação quando comparado ao metano. Dessa forma, quando se prevê a utilização do metano a partir do biogás, a eliminação do sulfeto de

hidrogênio presente no mesmo se mostra sugestiva, de forma a evitar a deterioração de equipamentos, toxicidade à microbiota e competição entre estes potenciais fornecedores de energia química.

O CO<sub>2</sub> está relacionado com a diminuição do poder calorífico do biogás, bem como com a diminuição da concentração relativa do metano na composição global da mistura. Segundo CCE (2000), o metano puro, em condições normais (pressão a 101,325 kPa e temperatura de 20°C), possui poder calorífico equivalente a 35.640 kJ m<sup>-3</sup>. O biogás, com teor de metano variando entre 50% e 80%, possui poder calorífico inferior: entre 17.880 e 28.440 kJ m<sup>-3</sup>. Assim, a cada 10% de acréscimo de CO<sub>2</sub> na mistura gasosa de biogás correspondem a, aproximadamente, 3.600 kJ m<sup>-3</sup> a menos em seu poder calorífico.

Existem diferentes alternativas de purificação do biogás, devendo ser definida a mais adequada conforme a aplicação desejada. Segundo Frare et al. (2006), os tratamentos que visam à remoção de H<sub>2</sub>S podem ser classificados da seguinte forma: processos de oxidação a seco; processos de adsorção; processos de biotratamento; processos de absorção física e processos de absorção química. Segundo Beduschi et al. (1985) apud Alves (2000), a remoção do H<sub>2</sub>S empregando-se o ferro é um dos mais antigos métodos usados na remoção de compostos de enxofre de uma corrente gasosa. Pode-se elencar como vantagem o baixo custo, a simplicidade da instalação e a possibilidade da completa remoção do H<sub>2</sub>S, o qual reage com o óxido de ferro formando sulfeto ferroso. Conforme estes autores, o óxido de ferro pode estar contido em palha de aço, cavacos e limalha de ferro, os quais podem ser empregados em filtros depuradores.

A remoção do dióxido de carbono é uma operação unitária na qual este componente da mistura é dissolvido num líquido qualquer. Conforme Magalhães et al. (2006) esta operação pode ser química ou essencialmente física. Dentre os métodos químicos destacam-se a absorção em carbonato de potássio, hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio, TGN (Tufo Giallo Napoletano) e outros. Dentre os métodos físicos, destacam-se os crivos moleculares, a separação por membranas e colunas de absorção.

Esta etapa do trabalho objetivou caracterizar o biogás produzido na ETE – UFES e desenvolver um sistema de armazenamento e depuração do mesmo com vistas à remoção do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S de sua composição. Pretende-se, dessa forma, obter um biogás de melhor

qualidade, viabilizando, portanto, seu uso como fonte de carbono para efluentes que carecem de doadores de elétrons para a desnitrificação.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS COMPLEMENTARES

### 2.1 ARMAZENAMENTO DO BIOGÁS

O biogás bruto oriundo do separador trifásico do reator UASB foi coletado através de uma mangueira cristal de 0,5” e armazenado em um reservatório aqui chamado de campânula de armazenamento (Figura 5.1). Este compartimento foi construído em fibra de vidro, com formato circular de 1 metro de diâmetro e 1,3 metros de altura, resultando em um volume útil total de, aproximadamente, 1000L.



Figura 5.1 - Reservatório de biogás

Na lateral da base da campânula foi posta uma fita métrica a fim de permitir o acompanhamento do deslocamento do contrapeso instalado no aparato. Dessa forma, era possível acompanhar a produção e o armazenamento do biogás em um intervalo de tempo pré-definido.

Na porção superior da campânula encontravam-se três registros, um responsável para a alimentação do reservatório, outro correspondente à saída do mesmo e o último, relacionado à linha de recirculação/recuperação do biogás após uso previsto. Esta linha de recuperação tem o propósito de possibilitar certa economia de gás após utilização, bem como de evitar a emissão direta de metano para a atmosfera.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS BRUTO E TRATADO

A qualificação do biogás bruto e tratado foi realizada através de análise via cromatografia gasosa. Para tanto, uma parceria institucional entre Arcelor Mittal e UFES foi consolidada com o propósito de viabilizar a caracterização do biogás frente aos constituintes esperados e elucidados por Chernicharo (1997). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso modelo Agilent-7890, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector por ionização em chama (FID). O fluxo empregado no sistema era de  $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , com gás de arraste hélio. Utilizou-se uma associação de colunas empacotadas Porapak K-N e Molecular Sieve 5A e injeção de 1 ml de amostra. As temperaturas da coluna, do injetor e do detector foram de  $100^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  respectivamente.

As amostras eram coletadas em seringas de vidro de 100 ml de volume. As mesmas possuíam septo rosquiável na extremidade para possibilitar a remoção de seu conteúdo sem a necessidade de exposição do interior do êmbolo. Frisa-se que todos os cuidados foram tomados no intuito de evitar uma possível mistura entre biogás coletado e ar atmosférico.

As campanhas de caracterização contavam com uma amostra de biogás bruto e uma amostra de biogás tratado. O ponto de coleta do biogás bruto (P1) era localizado a montante da campânula de armazenamento e o biogás tratado (P2) a jusante dos filtros depuradores (Figura 5.2). A amostragem era possibilitada por válvulas esferas, instaladas perpendicularmente à linha de condução de gás. As amostras, após coletadas, eram encaminhadas imediatamente para Laboratório de Coqueria da Arcelor Mittal Tubarão.

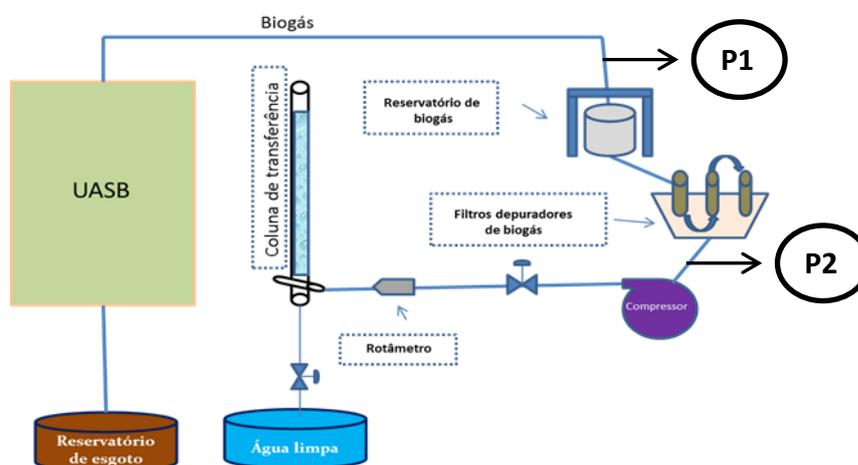


Figura 5.2 - Pontos de coleta de biogás (bruto e tratado)

## 2.3 REMOÇÃO DE GÁS CARBÔNICO (CO<sub>2</sub>)

Um selo hídrico saturado com soda cáustica foi utilizado para a remoção do CO<sub>2</sub> contido no biogás. Esta lâmina d'água alcalina foi adaptada à campânula de armazenamento, onde o biogás, proveniente do reator UASB, era forçado a borbulhar conforme Figura 5.3.

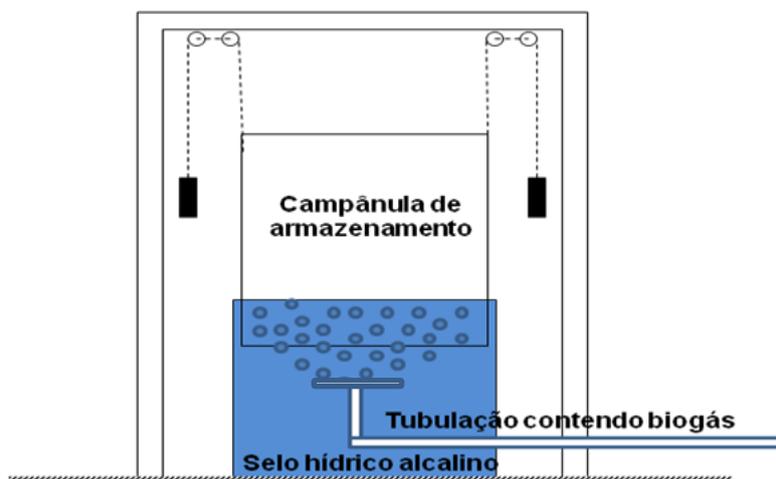


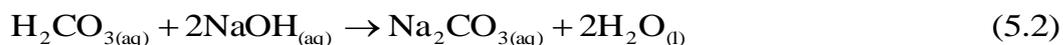
Figura 5.3 - Selo hídrico alcalino adaptado à campânula de armazenamento

O difusor utilizado foi construído e posicionado de forma a fazer com que as bolhas de gás atravessassem 30 cm de coluna d'água, permitindo, assim, um tempo de contato suficiente para a solubilização do CO<sub>2</sub> na fase líquida do reservatório (Figura 5.4). O pH do selo hídrico era monitorado semanalmente com o intuito de garantir sua manutenção em uma faixa entre 12 e 13. Quando necessário utilizava-se soda cáustica para a elevação do pH.



Figura 5.4 - Difusor de gás da campânula de armazenamento

O CO<sub>2</sub> contido no biogás, em solução aquosa, tende a formar ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) o qual, reagindo com hidróxido de sódio (NaOH), origina um sal solúvel, o carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). As Equações 5.1 e 5.2 representam as reações que governam a remoção do CO<sub>2</sub> da porção gasosa:



## 2.4 REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>S)

Para a remoção de sulfeto de hidrogênio, foram utilizados três filtros depuradores instalados em série (Figura 5.5), com fluxo alternado (ascendente/descendente). Cada filtro continha leito filtrante constituído de palha de aço. Esta técnica consiste em circular o H<sub>2</sub>S contido no biogás através de uma massa depuradora de óxido de ferro para formação de sulfetos conforme Equações 5.3 e 5.4:



Figura 5.5 - Filtros depuradores de biogás

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 ARMAZENAMENTO DE BIOGÁS

A campânula se mostrou eficiente no armazenamento do biogás proveniente do reator UASB, de forma que a estanqueidade do sistema permitiu a manutenção do volume do gás reservado. A ausência de perdas de gás para o ambiente foi verificada pelo acompanhamento diário da fita métrica que marcava o deslocamento do contrapeso instalado no aparato.

### 3.2 COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS BRUTO

Os resultados da caracterização do biogás bruto produzido na ETE – UFES estão descritos na Tabela 5.2, sendo que o **Apêndice B** traz os laudos de caracterização do biogás bruto.

**TABELA 5.2 - COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS BRUTO PRODUZIDO NA ETE - UFES**

AMOSTRAS	Biogás Bruto (%)					
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1	0,00%	7,08%	1,02%	6,05%	31,83%	54,02%
2	0,00%	3,68%	0,32%	2,97%	23,95%	69,07%
3	0,00%	2,88%	0,34%	8,20%	44,43%	44,14%
4	0,00%	6,63%	0,66%	3,37%	17,85%	71,49%
5	0,00%	8,48%	0,74%	0,33%	3,26%	87,19%
6	0,00%	0,00%	0,00%	1,12%	10,90%	87,98%
N	6	6	6	6	6	6
<b>Média</b>	0,00%	4,79%	0,55%	3,67%	22,04%	68,98%
<b>Desv. Pad.</b>	0,00%	3,16%	0,39%	2,98%	14,80%	17,55%
<b>Máximo</b>	0,00%	8,48%	1,02%	8,20%	44,43%	87,98%
<b>Mínimo</b>	0,00%	0,00%	0,00%	0,33%	3,26%	44,14%
<b>Coef. Var.</b>	0,00%	66,04%	71,05%	81,14%	67,16%	25,44%

Conforme esperado, o metano é o componente que se encontra em maior quantidade no biogás. A variação de sua concentração relativa ocorre devido a alguns fatores dentre os quais destacam-se a carga orgânica aplicada ao reator (CHERNICHARO, 1997), o tempo de detenção hidráulica empregado no sistema (SOUZA, 2010) e as possíveis perdas, seja pela fração solubilizada no efluente ou pelo escape para a atmosfera, seja através da zona de sedimentação do reator e/ou da linha de condução do gás (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Em relação ao H<sub>2</sub>S, nota-se que o mesmo, em quase todas as campanhas, se apresentou em concentrações superiores aos valores de referência. Este resultado pode ser fruto das altas concentrações de sulfato afluente ao UASB [37,9 mg/L conforme Sá (2012)], que, após atuar como aceptor de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos no reator, era reduzido a H<sub>2</sub>S.

Tendo em vista que o ar atmosférico é composto por aproximadamente 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio, dentre as possíveis causas que explicam a discrepância da concentração de oxigênio, nitrogênio e gás carbônico no biogás bruto em relação ao esperado, é plausível sugerir que houve intrusão de ar em algum momento da manipulação das amostras.

De forma coerente com a literatura (CHERNICHARO, 1997), não foram encontrados valores expressivos de hidrogênio no biogás bruto.

### 3.3 DEPURAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO NA ETE - UFES

A tabela 5.3 apresenta a estatística descritiva dos parâmetros monitorados no biogás após passar pelo sistema de depuração proposto, sendo que o **Apêndice B** traz, na íntegra, os laudos de caracterização do biogás tratado, emitidos por laboratório certificado.

**TABELA 5.3 - COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS TRATADO**

AMOSTRAS	Biogás Tratado (%)					
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1	0,00%	0,04%	0,00%	7,06%	42,92%	49,98%
2	0,00%	0,70%	0,00%	8,43%	47,48%	43,39%
3	0,00%	2,05%	0,00%	5,45%	31,23%	61,21%
4	0,00%	0,06%	0,00%	3,18%	20,57%	76,19%
5	0,00%	0,01%	0,00%	4,01%	24,42%	71,56%
6	0,00%	0,03%	0,00%	5,15%	28,56%	66,25%
<b>N</b>	6	6	6	6	6	6
<b>Média</b>	0,00%	0,57%	0,00%	5,55%	32,53%	61,43%
<b>Desv. Pad.</b>	0,00%	0,88%	0,00%	1,94%	10,56%	12,65%
<b>Máximo</b>	0,00%	2,05%	0,00%	8,43%	47,48%	76,19%
<b>Mínimo</b>	0,00%	0,01%	0,00%	3,18%	20,57%	43,39%
<b>Coef. Var.</b>	0,00%	153,29%	0%	34,91%	32,47%	20,60%

Ao se compilar os resultados presentes nas Tabelas 5.2 e 5.3 obtém-se um resumo da composição do biogás bruto e depurado (Tabela 5.4):

**TABELA 5.4 - COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS BRUTO E DEPURADO**

AMOSTRAS	COMPOSIÇÃO (%)					
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Biogás bruto	0,00%	4,79%	0,55%	3,67%	22,04%	68,98%
Biogás tratado	0,00%	0,57%	0,00%	5,55%	32,53%	61,43%

A figura 5.6 ilustra o comportamento dos constituintes do biogás após sua depuração:

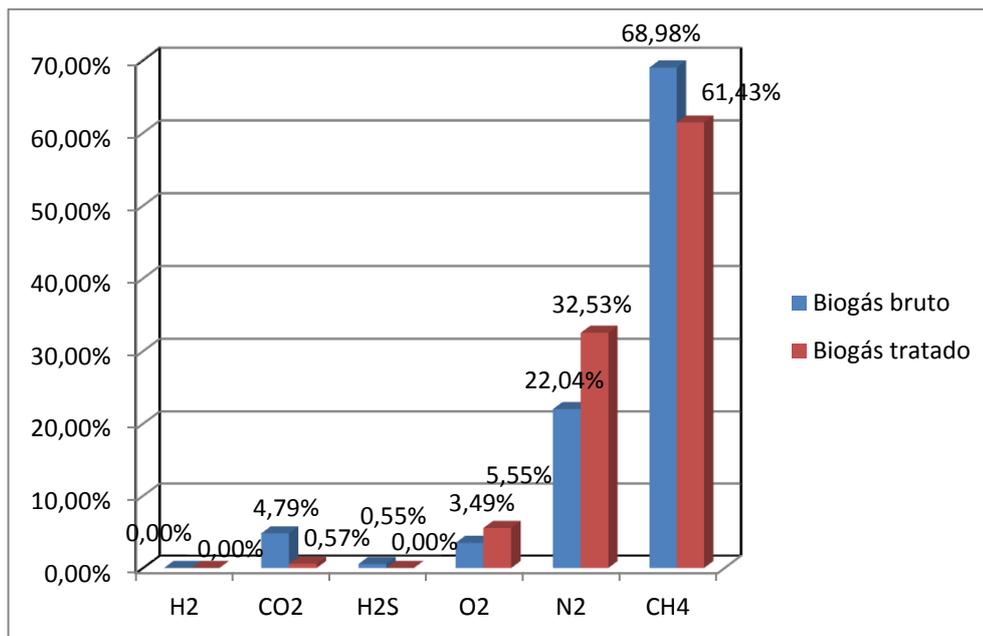


Figura 5.6 - Caracterização do biogás bruto e tratado

Após submeter o biogás bruto ao sistema de tratamento, obteve-se uma concentração média de 0,57% para o gás carbônico e 0% para gás sulfídrico, o que corresponde a uma eficiência de remoção de 88% e 100% respectivamente. Analisando os resultados, constata-se que a eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S foi semelhante à obtida por Delazare (2004), ao passo que a remoção de CO<sub>2</sub> superou a eficiência de 50% reportada neste estudo. Provavelmente, o maior tempo de contato entre o gás e o líquido da campânula, promovido pelo posicionamento do difusor de gás, foi responsável pelo incremento da eficiência observada.

Em contrapartida, ao contrário do que se esperava, o metano caiu de 68,98% no biogás bruto para 61,43% no biogás tratado, ou seja, um decréscimo de 10,94%. Tal fato é prejudicial ao sistema de transferência de massa, pois uma menor concentração parcial do metano na composição global do biogás implica em uma menor concentração de saturação de metano na fase líquida conforme a Lei de Henry. Atribui-se a esta redução a possível intrusão de ar atmosférico em algum ponto do processo de coleta, transporte e/ou análise das amostras de biogás tratado, mesmo sendo tomados todos os cuidados cabíveis. Esta hipótese é corroborada pelo aporte de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em relação aos valores encontrados no biogás bruto, o que, possivelmente, levou a uma redução da concentração relativa do metano na composição global do biogás tratado.

Tendo em vista que o pH do selo hídrico da campânula de armazenamento foi mantido constantemente elevado (entre 12 e 13), fica descartada a hipótese de produção de oxigênio

via processos fotossintéticos e produção de nitrogênio gasoso via desnitrificação biológica na fase líquida do reservatório.

A concentração estável do hidrogênio, mesmo após uma possível interferência nas amostras de biogás tratado, possivelmente se deu devido à baixa concentração deste componente no ar atmosférico (0,000055%).

Mesmo que uma redução de metano tenha sido observada nas amostras de biogás tratado, seu percentual relativo (61,43%) está em consonância com os resultados reportados por Campos e Pagliuso (1999), Nadais et al. (2001) e Ruiz et al. (2000).

#### **4. CONCLUSÕES**

- As concentrações relativas de metano encontradas nas amostras de biogás bruto proveniente do reator UASB estudado estão de acordo com os valores citados na bibliografia.
- A campânula se mostrou eficiente no tocante ao armazenamento do biogás, de forma que a estanqueidade do sistema permitiu a manutenção do volume de biogás armazenado.
- O sistema de depuração mostrou ser eficiente na remoção de CO<sub>2</sub> (88% de remoção) e, principalmente, na remoção de H<sub>2</sub>S (100% de remoção). Entende-se que as baixas concentrações destes componentes no biogás são de grande interesse quando se almeja a preservação dos sistemas de condução e armazenamento dos gases.
- Pode-se considerar que o biogás produzido na ETE-UFES e tratado pelo sistema proposto neste estudo apresenta boa qualidade, estando o mesmo apto a ser utilizado na suplementação carbonácea de águas residuárias que carecem de doadores de elétrons para a desnitrificação.

## Capítulo 6

---

### DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA O METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO EM DIFERENTES CONDIÇÕES OPERACIONAIS

#### Objetivo específico 2

#### Resumo

Em sistemas heterogêneos muitas variáveis podem afetar a eficiência global de reação, podendo-se destacar a velocidade de transferência de massa através das fases do sistema e as características hidrodinâmicas do reator utilizado. Nos processos de desnitrificação acoplada ao uso de metano como fonte de elétron (processos ME-D's) tal máxima não é diferente. Considerando que para o metano estar disponível à biomassa o mesmo deve se encontrar dissolvido, sua adequada transferência para a fase líquida do reator torna-se uma condição essencial de processo. Sendo assim, diante da influência das condições operacionais no fluxo de metano no sentido gás-líquido, esta etapa se propôs a determinar alguns importantes parâmetros de fluxo de massa ( $K_{La}$ ,  $C_s$ ,  $STR$  e  $STE$ ) a partir de experimentos realizados em uma coluna de transferência que, por conjectura, estaria atuando como um filtro biológico terciário desnitrificante. Os ensaios ocorreram em diferentes circunstâncias de trabalho, sendo a altura da coluna d'água e as taxas de aplicação de biogás as variáveis de estudo. Verificou-se que a altura de coluna d'água tem influência na resposta dos parâmetros cinéticos em relação a variações na taxa de aplicação de biogás. Essa influência foi relacionada à dinâmica das bolhas em ascensão, em especial à coalescência destas. Não foi possível obter inferências conclusivas sobre o comportamento da  $C_s$ , contudo, tomando por base a análise do reator como um todo, o aumento da taxa de aplicação de biogás acarretou o aumento dos valores do  $K_{La}$  e da capacidade global de transferência ( $STR$ ), reduzindo, no entanto, a eficiência de transferência ( $STE$ ). Conclui-se que, sendo o metano um recurso limitado no sistema, esforços no sentido de otimizar conjuntamente a capacidade e a eficiência de transferência de metano deve ser procedido de forma a melhorar o aproveitamento do mesmo em sistemas baseados na desnitrificação metano dependente.

**Palavras-Chave:** transferência de metano, sentido gás-líquido,  $K_{La}$ ,  $C_s$ ,  $STR$  e  $STE$

## 1. INTRODUÇÃO

A literatura tem demonstrado que é viável se utilizar metano como única fonte externa de carbono para a desnitrificação (WERNER E KAYSER 1991; THALASSO et al., 1997; HOUBRON et al., 1999), sendo que, em alguns casos, é possível observar taxas de remoção de nitrogênio semelhantes às obtidas a partir do uso de suplementos carbonáceos clássicos tais como metanol ou etanol (HOUBRON et al., 1999). Entretanto, para o bom andamento da desnitrificação, uma adequada transferência do metano para a fase líquida do reator torna-se uma condição essencial de processo (ISLAS-LIMA et al., 2004; SANTOS et al., 2004; CUBA, 2005).

Tendo em vista que a velocidade de transferência de substrato (p.ex. oxigênio e, neste caso, hidrocarboneto na forma de metano) pode limitar substancialmente o processo de conversão biológica; e que a velocidade global de reação em sistemas heterogêneos pode ser reduzida devido a possíveis resistências à transferência de massa, maior entendimento no tocante aos fenômenos de transporte torna-se importante para o projeto de reatores mais eficientes (ZAIAT, 1996; FAZOLO et al., 2001).

A literatura tem explorado de forma vasta a importância de mecanismos eficazes de aeração para sistemas aeróbios de depuração de águas residuárias (VON SPERLING, 1996; FAZOLO et al., 2001; SHIMIDELL et al., 2007). Isto porque o oxigênio, por ser pouco solúvel em água, frequentemente acaba por restringir o desempenho do processo. De forma análoga, a dificuldade em solubilizar metano na massa líquida, de modo a torná-lo prontamente disponível à biomassa, representa uma importante limitação para sistemas desnitrificantes que utilizam esta fonte externa de carbono (ISLAS-LIMA et al., 2004; SANTOS et al., 2004; CUBA, 2005). Entende-se, neste caso, que as mesmas resistências envolvidas no transporte do oxigênio contido no seio gasoso da bolha até o seio intracelular das bactérias se verificariam no fluxo de metano até a biomassa.

Assim como no caso do oxigênio, a velocidade de dissolução do metano no meio é função da dinâmica de solubilização do gás na fase líquida e do consumo de substrato por parte da biomassa. Como abordado por von Sperling (1996), van Haandel e Marais (1999) e Schimidell et al. (2001), a taxa de transferência de massa através da interface gás/líquido pode ser descrita como resultante da influência de três termos:

- diferença de concentração ( $C_s - C$ );
- coeficiente convectivo de transferência de massa para a fase líquida ( $K_L$ );

- área interfacial das bolhas de gás por unidade de volume de líquido ( $a$ ).

A diferença entre a concentração real de um determinado gás dissolvido (neste caso metano) e a concentração que estaria em equilíbrio com a pressão parcial de metano na fase gasosa constitui a força motriz que impulsiona a transferência de massa entre as fases de um sistema heterogêneo. A esta concentração em equilíbrio dá-se o nome de concentração de saturação ( $C_S$ ). A literatura apresenta modelos empíricos que possibilitam o cálculo da concentração de saturação para o oxigênio em função da temperatura (VON SPERLING, 1996). Para o metano, modelos semelhantes não foram encontrados.

É proposto que o coeficiente convectivo de transferência de massa para a fase líquida " $K_L$ " seria proporcional à raiz quadrada da difusividade e dependeria da natureza do gás e das propriedades físico-químicas da fase líquida que prevalecem na superfície de troca (PAUSS et al., 1990). A área específica de troca " $a$ ", por sua vez, é dependente das condições hidrodinâmicas existentes no reator, as quais repercutem diretamente no contato gás-líquido (PAUSS et al., 1990). Sendo assim, para facilitar a análise da transferência de massa no sentido gás/líquido, dada à complexidade dos processos envolvidos, o coeficiente convectivo para a fase líquida " $K_L$ ", e a área interfacial " $a$ " são combinados no coeficiente volumétrico único -  $K_L a$ . Via de regra, este coeficiente é determinado a partir de dados experimentais e é claramente específico para um determinado reator e modo de operação (PAUSS et al., 1990). Na prática, pode-se aumentar o produto  $K_L a$  através do aumento da turbulência do sistema (o que conduz à diminuição da espessura da película líquida que envolve a bolha de gás e consequente aumento do coeficiente de transferência " $K_L$ "), ou através do incremento da área superficial de fluxo de massa " $a$ ", seja pelo aumento do número de bolhas por unidade de volume do reator ou pela diminuição do diâmetro das mesmas (CODAS, 2001; SHIMIDELL et al., 2001).

Matematicamente, a massa de metano transferida por unidade de tempo e volume pode ser expressa da seguinte maneira (Equação 6.1):

$$\frac{dC}{dt} = K_L a \cdot (C_S - C) \quad (6.1)$$

Onde:

$dC/dt$  = Taxa de transferência de massa ( $\text{mg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )

$C_S$  = Concentração de saturação de metano na fase líquida ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

$C$  = Concentração de metano na fase líquida em um tempo  $t$  qualquer ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

$K_{La}$  = Coeficiente de transferência de massa ( $h^{-1}$ )

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

Tendo em vista que a hidrodinâmica e o modo de operação são decisivos para o transporte das espécies químicas envolvidas em um sistema heterogêneo (PAUSS et al., 1990), é possível encontrar na literatura muitos estudos que exploram a influência das condições operacionais na cinética de transferência de massa. Não obstante ao fato de que a grande maioria dos trabalhos encontrados é restrita à transferência de oxigênio em processos aeróbios, tais informações são de grande valor para o norteio da fase experimental do presente estudo e para a consolidação da base argumentativa necessária às discussões que se sucedem.

Conforme resultados apresentados por Fazolo et al. (2001) e também por Codas et al. (2002), é razoável inferir que o coeficiente de transferência de massa tende a aumentar, principalmente, em função do aumento da vazão de gás injetada no reator. A Figura 6.1, obtida a partir dos resultados de Fazolo et al. (2001), ilustra claramente este comportamento:

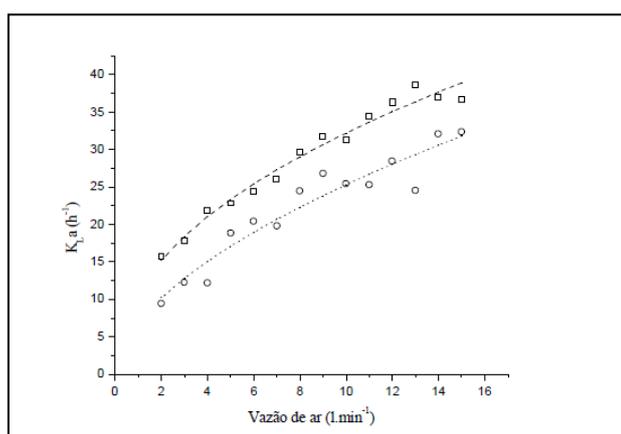


Figura 6.1 - Dados experimentais dos valores de  $K_{La}$  em função da vazão de ar para água do sistema público de abastecimento (□) e esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio (o) e as respectivas curvas de ajuste (FAZOLO et al., 2001)

Contudo, a despeito do aumento do  $K_{La}$  em função do aumento da vazão, Popel e Wagner (1994) reportam um comportamento contrário no tocante à eficiência de transferência. Os

dados experimentais obtidos em água limpa para difusores de bolhas finas apontam para a diminuição da *STE* com o aumento da vazão, e uma tendência à estabilização da curva para valores mais altos.

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

Yunt (1988) apud Codas (2001) observou os efeitos da altura do reator na *STE* para diferentes tipos de difusores. Os resultados foram obtidos em testes com a mesma vazão de ar, o que mostra a influência apenas da altura da coluna do líquido no reator. Os valores da *STE* aumentaram com o aumento da altura, provavelmente por ter aumentado o tempo de residência das bolhas no reator.

Considerando a influência das condições operacionais no fluxo de metano no sentido gás-líquido, esta etapa se propôs a determinar alguns importantes parâmetros de fluxo de massa ( $K_{La}$ ,  $C_S$ , *STR* e *STE*) a partir de experimentos realizados em uma coluna de transferência que simulava condições hidrodinâmicas de um filtro biológico aerado submerso. Os ensaios ocorreram em diferentes circunstâncias de trabalho, sendo a altura da coluna d'água e as taxas de aplicação de biogás as variáveis de estudo. Em suma, trata-se de uma pesquisa operacional justificada pela necessidade de minimizar possíveis entraves à tecnologia da desnitrificação metano dependente.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS COMPLEMENTARES**

### **2.1 PRELIMINARES**

A metodologia foi norteadada por um modelo de fluxo de massa o qual utiliza dados experimentais para estimar a concentração de saturação ( $C_S$ ) e o coeficiente volumétrico de transferência ( $K_{La}$ ) para o composto metano em fase líquida. Para tanto, procederam-se

ensaios de transferência de metano no sentido gás-líquido em diferentes condições operacionais, de forma que, através de uma regressão não linear, ajustou-se o perfil de variação da concentração de metano dissolvido ao longo do tempo ao perfil de variação expresso pelo modelo que descreve o fenômeno de transporte em estudo. De posse da  $C_s$  e do  $KL a$  foi possível obter outros parâmetros de interesse, tais como a capacidade específica de transferência de massa ( $STR$ ) e a eficiência específica de transferência de massa ( $STE$ ) no sentido gás-líquido.

## 2.2 DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

Os experimentos foram conduzidos de forma a permitir a investigação da influência da pressão de coluna d'água sobre os pontos de amostragem e da taxa de aplicação de biogás no sistema de transferência.

### 2.2.1 Altura de coluna d'água

A tomada de amostras em diferentes alturas possibilita a investigação da influência da pressão de coluna d'água, bem como a compartimentalização da coluna de transferência em módulos distintos, de forma a viabilizar o estudo do comportamento da transferência de massa nas diferentes regiões do reator. O monitoramento ocorreu por intermédio de três torneiras, sendo a torneira 1 correspondente à altura de coluna d'água de 3,55m, a torneira 2 à altura de 1,55m e a torneira 3 correspondente à altura de coluna d'água de 0,55m. A figura 6.2 ilustra tais pontos, bem como as alturas de coluna d'água sobre os mesmos (para uma visão mais detalhada o **Apêndice A** deverá ser consultado).

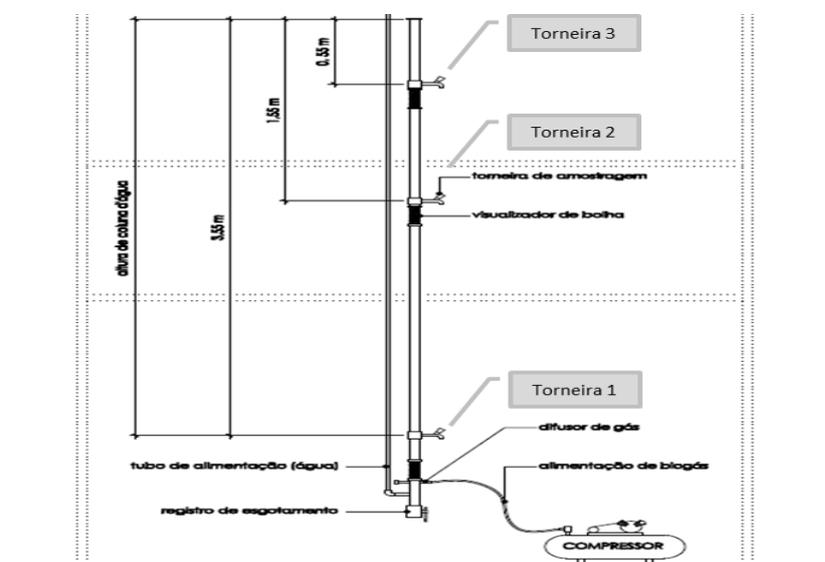


Figura 6.2 - Coluna de transferência

## 2.2.2 Taxa de aplicação de biogás no sistema

Tendo em vista que a literatura consultada não define com exatidão a taxa ideal de aplicação de gás para sistemas ME-D's, optou-se por utilizar taxas próximas à vazão específica de ar tida como usual em sistemas de tratamento biológico de águas residuárias. Schimidell et al. (2007) relata que reatores aeróbios utilizam uma taxa de 0,05 volume de ar por volume de material suporte por minuto, ou seja,  $0,05 \text{ min}^{-1}$ . Dessa forma, considerando o volume do reator em estudo (5,9 L) e tomando por base a taxa de referência de aplicação de gás (SCHIMIDELL et al., 2007), obtém-se uma vazão de trabalho de, aproximadamente,  $0,35 \text{ Litros.min}^{-1}$ .

Baseado nesta vazão, mais duas vazões de aplicação foram estabelecidas com intuito de ampliar a faixa operacional de trabalho. Dessa forma, optou-se por trabalhar com as vazões de  $0,35 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ L.min}^{-1}$  e  $0,8 \text{ L.min}^{-1}$ , as quais correspondem a taxas específicas de aplicação de  $10,7 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ ,  $15,3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$  e  $22,4 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ , respectivamente.

## 2.3 ENSAIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Utilizou-se para os ensaios de transferência de metano o biogás proveniente de um reator UASB, o qual era submetido a um processo de depuração com vistas à remoção do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  da mistura gasosa. O mesmo, depois de depurado, apresentava concentração de metano variando entre 68,3% e 72,6% (concentração apurada por cromatografia gasosa momentos antes da transferência de massa), sendo considerada a concentração de 70% como o valor médio representativo.

O fluxo de massa ocorreu em uma coluna de transferência de 5,9 litros de volume útil, desenvolvida de forma a simular condições hidrodinâmicas de um filtro biológico aerado submerso (FBAS) que, por conjectura, estaria atuando como um filtro terciário desnitrificante. As dimensões dessa coluna bem como a configuração do sistema completo de transferência de massa encontram-se detalhados no item 4.3 do presente trabalho.

**Nota:** As concentrações relativas de metano no biogás aqui relatadas referem-se a um período diferente das caracterizações realizadas nos estudos pertinentes ao Artigo I. Dai a incoerência em relação aos valores de metano relatados para cada artigo.

Para cada vazão de trabalho foram realizados três ensaios de transferência (experimento em triplicata), à temperatura ambiente (variando de 27°C a 31°C) e à sombra. As campanhas tinham duração de 1 hora, sendo realizadas coletas nos tempos 0 min, 5 min, 15 min, 30 min e 60 min, de modo a permitir a composição de uma curva de aporte de metano na massa líquida em função do tempo.

## 2.4 DETERMINAÇÃO DE METANO DISSOLVIDO VIA CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

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

- a) Coletava-se cerca de 25 ml de fase líquida contida na coluna de transferência, evitando-se ao máximo turbulências. Após o preenchimento desejado fechava-se imediatamente os frascos de coleta. Para tal, utilizaram-se frascos de 40 ml fabricados em borosilicato transparente, com tampas rosqueadas e tampão constituído de septo de silicone (Figura 6.3).



Figura 6.3 - Frascos de borosilicato para coleta de amostras

Após a coleta, os frascos eram levados imediatamente para a sala de cromatografia do Laboratório de Saneamento da UFES (Labsan), onde eram postos em agitadores magnéticos por 10 minutos de forma a estabelecer o equilíbrio dinâmico entre a fase líquida e a fase gasosa (Figura 6.4).



Figura 6.4 - Agitador magnético

- b) Na sequência, a fase gasosa contida no *headspace* do frasco era amostrada a partir de uma seringa *gastight* de 500  $\mu\text{L}$  (Figura 6.5) onde coletava-se uma amostra de 100  $\mu\text{L}$  para injeção no cromatógrafo a gás.



Figura 6.5 - Seringa gastight de 500  $\mu\text{L}$

- c) Após coletada, a amostra gasosa era inoculada no injetor manual do cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo GC-14B (Figura 6.6), com detector de ionização de chama (FID). A coluna cromatográfica selecionada foi a Porapak Q (3m, DI 2mm, 80/100 mesh). O gás de arraste (fase móvel) utilizado foi o nitrogênio a vazão de 20  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . As temperaturas do injetor e do detector foram de 220°C e 250°C respectivamente, sendo a coluna mantida a uma temperatura de 60°C durante 3 minutos e depois aquecida até 200°C a uma taxa de 15°C $\cdot\text{min}^{-1}$ .



Figura 6.6 - Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-14B

- d) Para o desenvolvimento dos cálculos após a análise cromatográfica, cada frasco era pesado e, a partir de sua tara, determinava-se a massa de água ali contida. Em seguida, com base na densidade da água, chegava-se ao volume exato de líquido em cada frasco. Por fim, determinava-se o volume da fase gasosa (*headspace*) por diferença em relação à capacidade total de 40mL do frasco.
- e) O cálculo então era feito de acordo com a equação 6.1:

$$[CH_4]_{dissolvido} = \frac{[\%CH_4]_{gás} \cdot [d \cdot V_{gás} + (P_T - P_V) \cdot K_H \cdot V_L]}{100 \cdot V_L} \quad (6.2)$$

Onde:

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

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

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

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

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

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

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

$V_L$  é o volume da fase líquida (mL).

## 2.5 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE SATURAÇÃO ( $C_S$ ) E DO COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA ( $K_{La}$ )

A  $C_S$  e o  $K_{La}$  para o composto metano foram estimados a partir das curvas experimentais resultantes das campanhas de transferência. Tais curvas representam os perfis da evolução das concentrações médias de metano dissolvido ao longo do tempo, para cada altura de coluna d'água e taxa de aplicação de biogás estudada. As concentrações médias foram calculadas pela média aritmética simples dos ensaios realizados em triplicatas, descartando-se os valores anômalos, ou seja, aqueles evidentemente afetados por problemas experimentais.

O modelo matemático utilizado para descrever o fenômeno é apresentado na Equação 6.3, a qual resulta da Equação diferencial 6.1. O mesmo apresenta grandezas mensuráveis como a concentração inicial de metano na fase líquida, bem como em um instante  $t$ .

$$C = C_S - (C_S - C_0)e^{(-K_{La} \cdot t)} \quad (6.3)$$

Onde:

$C$  = concentração de metano (mg/L)

$C_S$  = concentração de saturação de metano (mg/L)

$C_0$  = concentração de metano no instante zero (mg/L)

$K_{La}$  = coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $\text{h}^{-1}$ )

$t$  = tempo referente à duração do ensaio (h)

O ajuste do modelo aos perfis da variação da concentração de metano dissolvido foi realizado por meio de regressão não linear utilizando o macro comando de otimização numérica *Solver*, presente na planilha eletrônica Excel versão 2007. Para cada um dos casos, o macro comando foi aplicado de modo a encontrar os valores de  $C_S$  e  $K_{La}$  capazes de minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre os valores de concentração de metano dissolvido observados nos perfis e os valores estimados pelo modelo (método dos mínimos quadrados). Quando da aplicação do *Solver*, foram adotadas as seguintes configurações (McCULLOUGH e WILSON, 2005): escala automática, convergência de  $1 \times 10^{-7}$ , estimativas tangenciais e derivadas centrais. Além disso, buscaram-se erros percentuais menores ou iguais a 10%. A qualidade dos ajustes foi avaliada considerando-se, conjuntamente, o coeficiente de determinação –  $R^2$  (conforme cálculo sugerido por Souza, 1998), os erros percentuais entre os valores estimados e observados e a análise visual gráfica dos perfis.

Tendo sido calculados os valores médios dos parâmetros cinéticos para cada taxa de aplicação de biogás e altura de coluna d'água, a  $C_S$  e o  $K_La$  que retratam o reator como um todo (os quais serão identificados como parâmetros cinéticos globais) foram obtidos pelas médias ponderadas considerando as colunas d'água entre as respectivas torneiras (Equação 6.4 e Equação 6.5). O cálculo de parâmetros globais é de fundamental relevância do ponto de vista de projeto de engenharia de reatores.

$$\overline{C_S} = \frac{\left(\frac{C_{S,1} + C_{S,2}}{2}\right) \cdot (h_1 - h_2) + \left(\frac{C_{S,2} + C_{S,3}}{2}\right) \cdot (h_2 - h_3)}{(h_1 - h_3)} \quad (6.4)$$

$$\overline{K_La} = \frac{\left(\frac{K_La_1 + K_La_2}{2}\right) \cdot (h_1 - h_2) + \left(\frac{K_La_2 + K_La_3}{2}\right) \cdot (h_2 - h_3)}{(h_1 - h_3)} \quad (6.5)$$

Onde:

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

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

$\overline{K_La}$  = Coeficiente volumétrico de transferência de massa global para o reator ( $h^{-1}$ );

$K_La_1$ ,  $K_La_2$  e  $K_La_3$  = Coeficientes volumétricos de transferência de massa ( $h^{-1}$ ) obtidos para as alturas de coluna d'água 1 (3,55 m), 2 (1,55 m) e 3 (0,55 m), respectivamente;

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

## 2.6 CÁLCULO DA CAPACIDADE ESPECÍFICA DE TRANSFERÊNCIA (STR)

A capacidade específica de transferência (*STR*) foi estimada segundo a Equação 6.6:

$$STR = \overline{k_La} \cdot \overline{C_S} \cdot V \quad (6.6)$$

Onde:

*STR* = Capacidade Específica de Transferência (g/h);

$\overline{K_La}$  = Coeficiente volumétrico de transferência de massa global para o reator ( $h^{-1}$ );

$\overline{C_S}$  = Concentração de saturação global para o reator (g/L);

*V* = Volume útil da coluna de transferência (L).

## 2.7 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA ESPECÍFICA DE TRANSFERÊNCIA (STE)

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

$$STE = \frac{STR}{WCH_4} \quad (6.7)$$

Onde:

*STE* = Eficiência Específica de Transferência de metano (%);

*STR* = Capacidade Específica de Transferência (mg/h);

*WCH<sub>4</sub>* = Fluxo mássico de metano injetado na coluna de transferência (mg/h).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 PRELIMINARES

As concentrações médias de metano dissolvido ao longo do tempo de transferência, para cada ponto de monitoramento e taxas de aplicação estudadas, estão apresentadas na Tabela 6.1.

**TABELA 6.1 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DOS ENSAIOS DE TRANSFERÊNCIA DE METANO**

Q Biogás →		0,35 L/min (10,7 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h)		0,5 L/min (15,3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h)		0,8 L/min (22,4 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h)	
Torneira	Tempo (min)	MÉDIA (mg/L)	DP (mg/L)	MÉDIA (mg/L)	DP (mg/L)	MÉDIA (mg/L)	DP (mg/L)
1 (3,55m)	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	14,62	3,74	14,35	3,25	17,08	4,29
	15	16,35	5,23	15,84	2,99	17,69	2,56
	30	18,55	4,13	16,92	0,82	17,88	1,82
	60	18,88	2,77	17,48	0,98	18,14	2,44
2 (1,55m)	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	8,70	0,68	13,72	0,75	14,04	1,67
	15	14,30	3,78	17,12	4,42	17,56	5,00
	30	15,44	3,33	17,60	3,07	18,19	2,79
	60	15,91	0,84	-	-	25,16	-
3 (0,55m)	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	13,78	-	10,25	0,16	13,39	0,96
	15	15,82	1,20	13,09	0,98	20,87	7,23
	30	26,19	2,34	20,02	5,79	24,12	11,38
	60	26,37	-	21,23	9,45	-	-

**Obs.:** As células “em branco” referem-se aos valores desconsiderados no cálculo dos parâmetros de transferência, seja por problemas na amostragem ou da consecução das análises, fatores estes que culminaram em resultados anômalos.

A baixa variação do pH encontrada nas amostras coletadas (entre 6,4 e 6,9) impossibilitou qualquer inferência sobre sua influência nas concentrações de metano dissolvido detectadas. Embora a temperatura exerça importante influência sobre a solubilidade dos gases em líquidos, o cruzamento das concentrações de metano dissolvido com a temperatura de contorno experimental não apontou qualquer tendência conclusiva. Adicionalmente, a ausência de fatores consolidados na literatura para a correção da  $C_s$  e do  $K_{La}$  no que se refere ao composto metano impossibilitou o ajuste destes parâmetros em relação à temperatura de trabalho.

As concentrações de metano dissolvido apresentaram crescimento exponencial decrescente, o que está de acordo com a equação que descreve o fenômeno (Equação 6.3). As taxas de incremento de metano dissolvido são maiores no início do experimento, quando o déficit de metano no líquido em relação à concentração de saturação é maior. À medida que a transferência ocorre e as concentrações de metano no líquido aumentam, o déficit é diminuído, o que resulta na redução das taxas de transferência. É possível observar que em várias combinações “torneira X taxa de aplicação”, já nos primeiros 15 minutos, são obtidas concentrações de metano dissolvido próximas às concentrações alcançadas no final do experimento.

A partir do processamento dos resultados apresentados na tabela 6.1 chegou-se aos valores dos parâmetros cinéticos de transferência para cada uma das três torneiras e, também, aos valores relativos aos parâmetros globais para as três taxas de aplicação de biogás testadas (Tabela 6.2). Vale ressaltar que na etapa referente ao ajuste de curvas (determinação de  $C_s$  e  $K_{La}$  para as torneiras), verificaram-se ajustes consideravelmente satisfatórios dos dados experimentais ao modelo representado pela Equação 6.3, com coeficientes de determinação sempre superiores a 0,90 (**Apêndice D**).

**TABELA 6.2 - PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA OBTIDOS A PARTIR DAS CAMPANHAS EXPERIMENTAIS**

Taxa (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h)	Referência	K <sub>La</sub> (h <sup>-1</sup> )	C <sub>s</sub> (mg/L)	STR (g/h)	STE (%)
10,7	Torneira 1	19,37	18,03		
	Torneira 2	9,41	15,77		
	Torneira 3	8,81	23,86		
	Global	12,63	17,87		
15,3	Torneira 1	22,89	16,78		
	Torneira 2	18,42	17,46		
	Torneira 3	7,91	19,11		
	Global	18,16	17,51		
22,4	Torneira 1	36,87	17,91		
	Torneira 2	18,09	17,99		
	Torneira 3	9,41	23,88		
	Global	22,90	18,94		

Nos tópicos que seguem, são discutidos aspectos de interesse relacionados a esses resultados.

### 3.2 COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE SATURAÇÃO (C<sub>s</sub>) E DO COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA (K<sub>La</sub>)

O comportamento dos parâmetros de transferência,  $K_{La}$  e  $C_s$ , será aqui tratado em duas etapas. Inicialmente, será feita uma discussão considerando-se os valores obtidos para cada torneira, de modo a se observar a influência da altura de coluna d'água e da taxa de aplicação no comportamento desses parâmetros. Posteriormente, será realizada uma análise mais detalhada acerca da influência da taxa de aplicação de biogás nos parâmetros de transferência considerando o reator como um todo (parâmetros globais).

#### 3.2.1 Influência da taxa de aplicação de biogás para cada altura de coluna d'água investigada

A Figura 6.7 apresenta a evolução do  $K_{La}$  em função das taxas de aplicação de biogás, para as três alturas de coluna d'água estudadas.

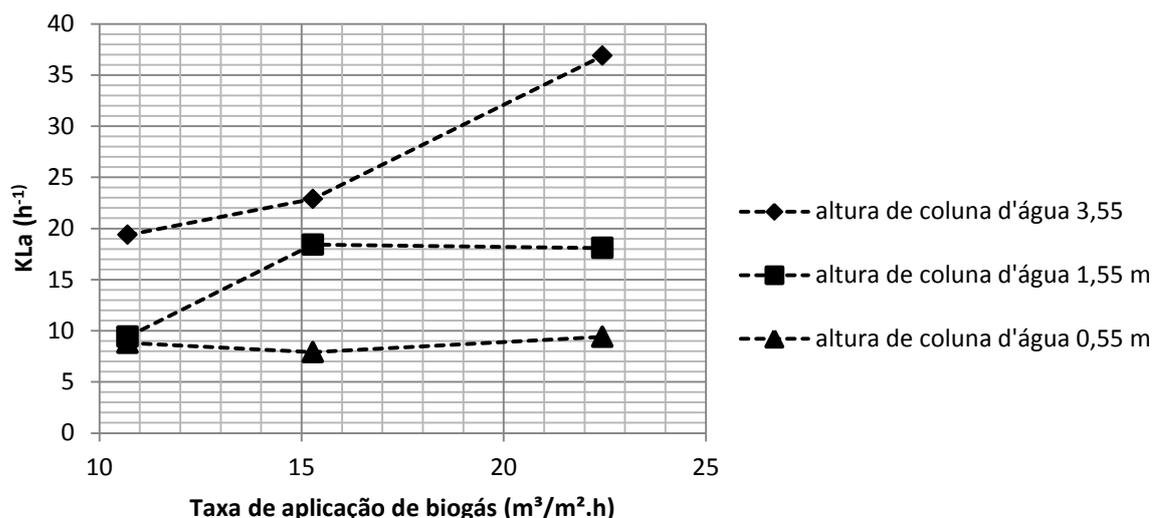


Figura 6.7 - Comportamento do  $K_{La}$  em função da taxa de aplicação de biogás, para as três alturas de coluna d'água estudadas

Como pode ser observado, o comportamento assumido pelos valores do  $K_{La}$  em resposta à variação da taxa de aplicação de biogás no sistema difere de acordo com a altura de coluna d'água. Para uma menor altura de coluna d'água (0,55m), os valores do  $K_{La}$  não apresentaram alteração expressiva em função da vazão injetada. Na altura intermediária (1,55 m), o  $K_{La}$  apresentou um considerável acréscimo quando a taxa aplicada aumentou de 10,7 m³/m².h para 15,3 m³/m².h, atingindo, aparentemente, um patamar de estabilidade a partir desta vazão. Para a maior altura de coluna d'água estudada (3,55 m), a tendência verificada foi de crescente incremento nos valores do  $K_{La}$  com o aumento da taxa de biogás aplicada no reator.

A diferenciação do comportamento do  $K_{La}$  descrito no parágrafo anterior pode estar associada à forma, tamanho e/ou quantidade de bolhas em ascensão, as quais se relacionam dinamicamente com a posição que ocupam no interior da coluna de transferência. Nesse sentido, propõe-se a explicação que se segue: o ponto de amostragem relativo à maior altura de coluna d'água (3,55m, correspondente à torneira 1) encontra-se próximo ao difusor de gás. A observação do visualizador de bolhas nas proximidades desse ponto permitiu verificar que o aumento da vazão injetada conduzia diretamente ao aumento no número de bolhas e a irregularidade das formas destas, sem a ocorrência significativa de coalescência. É plausível inferir que tanto o maior número de bolhas quanto a forma irregular das mesmas resultam em uma maior superfície de contato por unidade de volume do reator (superfície específica – “ $a$ ”). Adicionalmente, o aumento da vazão tende a intensificar a turbulência no interior da coluna de transferência, levando à diminuição da película líquida estagnada ao redor das

bolhas, o que implica no aumento do  $K_L$ . Ambos os fatores culminam no acréscimo do produto  $K_{La}$  (CODAS, 2001; SHIMIDELL et al., 2001).

Para a altura de coluna d'água intermediária (1,55 m, corresponde à torneira 2), no intervalo de vazão entre 0,35 L/min e 0,5 L/min ou seja, taxa de aplicação de 10,7m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h e 15,3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h, os efeitos descritos no parágrafo anterior podem ser considerados. No entanto, para maiores vazões, o fenômeno de coalescência das bolhas, observado através do visualizador adjacente ao ponto de amostragem, tornou-se expressivo, contrapondo-se àqueles efeitos (uma vez que reduz a superfície específica de troca de massa) e conduzindo ao aparente patamar de estabilidade do  $K_{La}$ . Esse mesmo fenômeno é apontado por Codas (2001) como decisivo para a diminuição do  $K_{La}$  quando utilizado enchimento sintético e difusor de bolhas finas na transferência de oxigênio em um filtro biológico aerado submerso.

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

Seguindo-se a lógica exposta nos parágrafos anteriores, percebe-se que a resposta dos valores de  $K_{La}$  a variações na vazão de biogás injetada no reator associa-se mais à posição do ponto analisado na coluna de transferência do que à altura de coluna d'água propriamente dita.

Para a concentração de saturação ( $C_s$ ), observou-se relativa aleatoriedade de seus valores em função da taxa de aplicação de biogás (Figura 6.8), o que impossibilitou a geração de inferências sobre seu comportamento.

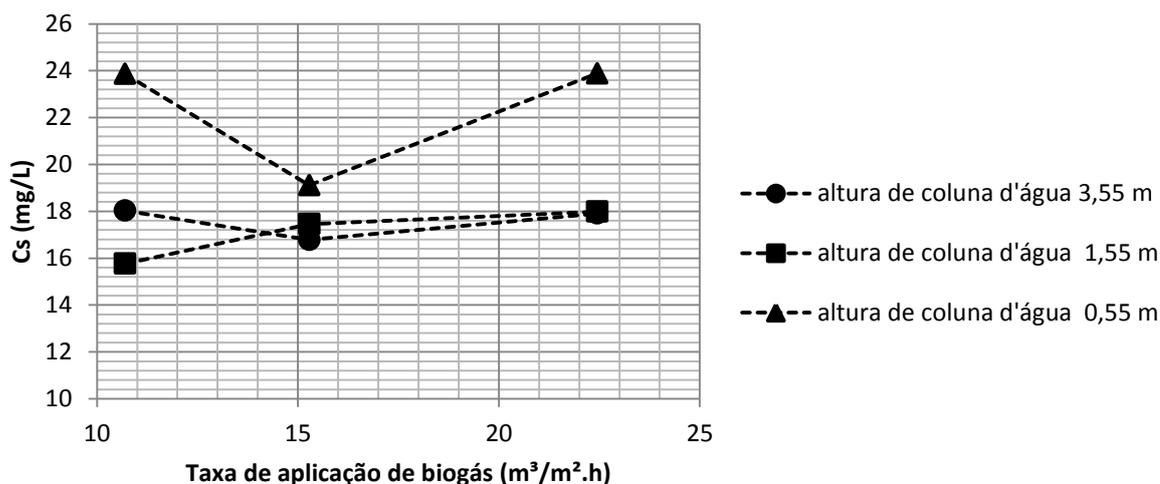


Figura 6.8 - Comportamento da concentração de saturação ( $C_s$ ) em função da taxa de aplicação de biogás, para as três alturas de coluna d'água estudadas

Há de se destacar que a concentração de saturação “ $C_s$ ” abordada acima refere-se a valores obtidos a partir do ajuste de curvas baseado nos experimentos de transferência. Confrontando-se esses valores com a concentração de saturação teórica “ $C_{s,*}$ ” (esperada em uma situação ideal de equilíbrio e obtida a partir Lei de Henry considerando-se a pressão hidrostática da coluna d'água), chega-se a uma proporção  $C_s/C_{s,*}$  que indica o grau de sub ou supersaturação (PAUSS et al., 1990; HARTLEY e LANT, 2006). A Tabela 6.3 apresenta a proporção  $C_s/C_{s,*}$  relativas a cada altura de coluna d'água, para as três taxas de aplicação de biogás estudadas.

**TABELA 6.3 - PROPORÇÃO  $C_s/C_{s,*}$  RELATIVAS A CADA ALTURA DE COLUNA D'ÁGUA, PARA AS TRÊS TAXAS DE APLICAÇÃO ESTUDADAS**

		Taxa de aplicação de biogás ( $m^3/m^2.h$ )		
		10,7	15,3	22,4
$C_s/C_{s,*}$	Torneira 1 (3,55 m)	0,92	0,85	0,91
	Torneira 2 (1,55 m)	0,94	1,04	1,07
	Torneira 3 (0,55 m)	1,56	1,25	1,56

Pode-se observar que, para a altura de coluna d'água de 3,55 m (torneira 1), houve uma ligeira tendência à subsaturação. Na altura intermediária correspondente a 1,55 m (torneira 2), a concentração de saturação foi muito próxima ao valor teórico esperado. Na altura de coluna d'água de 0,55 m (torneira 3), por sua vez, foi observada significativa supersaturação. Tal comportamento pode estar associado à diminuição dos valores do  $K_{La}$  para as posições mais próximas do topo do reator, pois, em analogia ao exposto por Pauss et al. (1990), menores valores de  $K_{La}$  tendem a conduzir a níveis de supersaturação.

Em um contexto prático no tocante à tecnologia de desnitrificação acoplada ao uso de metano, o parágrafo anterior aponta para um efeito antagônico: uma condição de supersaturação conduziria a uma otimização do sistema tendo em vista que mais metano poderia estar dissolvido e, por consequência, disponível à biomassa; em contrapartida, um menor  $K_{La}$  implicaria em uma menor velocidade de transferência de metano para a massa líquida, o que, possivelmente, implicaria em limitação de processo. Sendo confirmada essa tendência, deve-se atentar à importância relativa de cada um dos parâmetros ( $C_s$  e  $K_{La}$ ) para o resultado final da transferência, de modo a maximizar o aporte de metano para fase líquida.

### 3.2.2 Influência da taxa de aplicação de biogás no $K_{La}$ global e na $C_s$ global

#### 3.2.2.1 $K_{La}$ global

A Figura 6.9 apresenta a evolução do  $K_{La}$  global em função da taxa de aplicação de biogás.

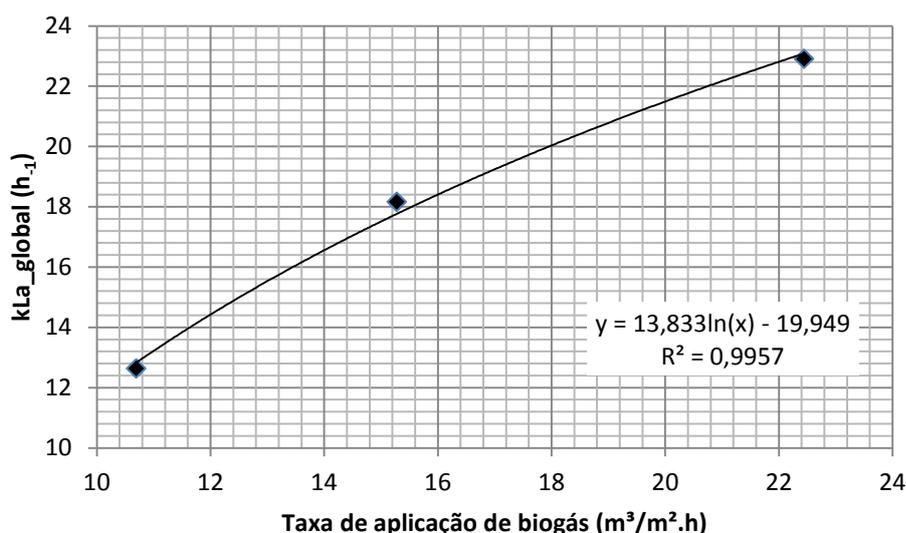


Figura 6.9 - Evolução do  $K_{La}$  global em função da taxa de aplicação de biogás

O  $K_{La}$  médio da coluna quando relacionado com as taxas de aplicação de biogás teve seu comportamento melhor representado por uma equação logarítmica, que apresentou boa regressão ( $R^2 = 0,99$ ).

Em consonância com os resultados de transferência de oxigênio obtidos por Fazolo et al. (2001) e por Cudas et al. (2002), observa-se incremento do  $K_{La}$  com o aumento da taxa de aplicação de gás. Conforme já discutido no item 3.2.1, essa tendência é resultado, por um lado, de um acréscimo dos níveis de turbulência provocado por uma maior agitação e, por outro lado, de uma complexa dinâmica envolvendo tamanho, forma e número de bolhas em

ascensão. De fato, como estabelecido pela metodologia do trabalho, o resultado aqui observado constitui um balanço ponderado dos comportamentos desenvolvidos nos diferentes pontos da coluna de transferência, descritos no item anterior.

### 3.2.2.2 $C_s$ global

Seguindo o comportamento descrito no item 3.2.1 para a  $C_s$  em cada torneira, a  $C_s$  global não apresentou uma tendência conclusiva de variação em função das taxas de aplicação de biogás (Figura 6.10).

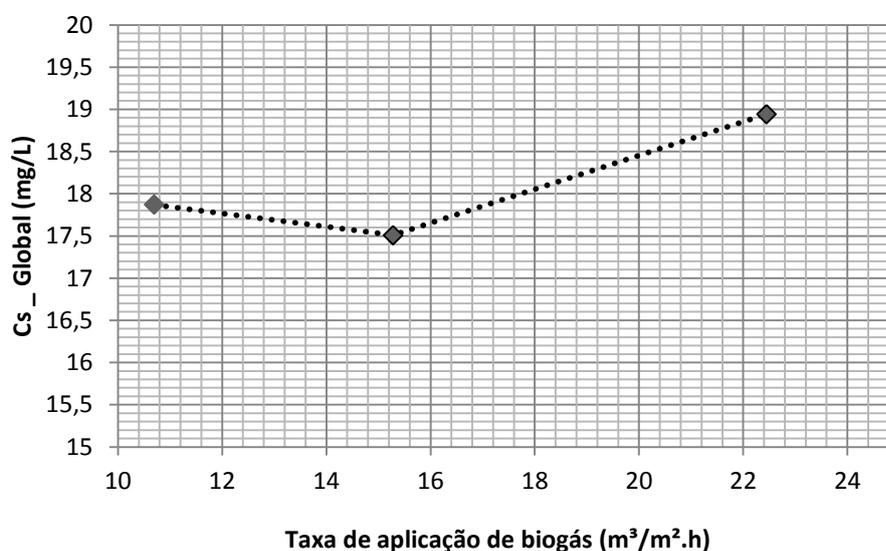


Figura 6.10 - Evolução da  $C_s$  global em função da taxa de aplicação de biogás

Entretanto, em comparação com a concentração de saturação global teórica (baseada Lei de Henry e na pressão hidrostática média da coluna de transferência), cujo valor é de 17,10 mg/L, observa-se que os valores de  $C_s$  globais encontrados a partir dos experimentos são praticamente coincidentes, embora discretamente superiores, como pode ser visto na Tabela 6.4. Isso sugere que a concentração de saturação teórica pode ser uma boa aproximação, facilitando, portanto, o projeto de colunas concebidas para transferência de metano no sentido gás/líquido em reatores semelhantes ao utilizado nesta pesquisa.

**TABELA 6.4 - RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE SATURAÇÃO GLOBAL OBSERVADA E CONCENTRAÇÃO DE SATURAÇÃO GLOBAL TEÓRICA**

	Taxa de aplicação (m³/m².h)		
	10,7	15,3	22,4
$C_s$ (mg/L) – Global	17,87	17,51	18,94
$C_s$ global / $C_s^*$ global	1,05	1,02	1,11

$C_s^*$  global – Concentração de saturação teórica correspondente a 17,10 mg/L.

### 3.3 COMPORTAMENTO DA CAPACIDADE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA (STR) E DA EFICIÊNCIA GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA (STE)

#### 3.3.1 Capacidade Global de Transferência (STR)

Conforme ilustrado na Figura 6.11, o comportamento da STR apresentou tendência de aumento em função do aumento da taxa de aplicação de biogás no reator. Dado que a  $C_s$  global não variou expressivamente em função da vazão (Tabela 6.4), a evolução dos valores da STR é, majoritariamente, influenciada pelos valores de  $K_{La}$ , seguindo, dessa forma, o comportamento destes, o qual foi discutido no item 3.2.2.1.

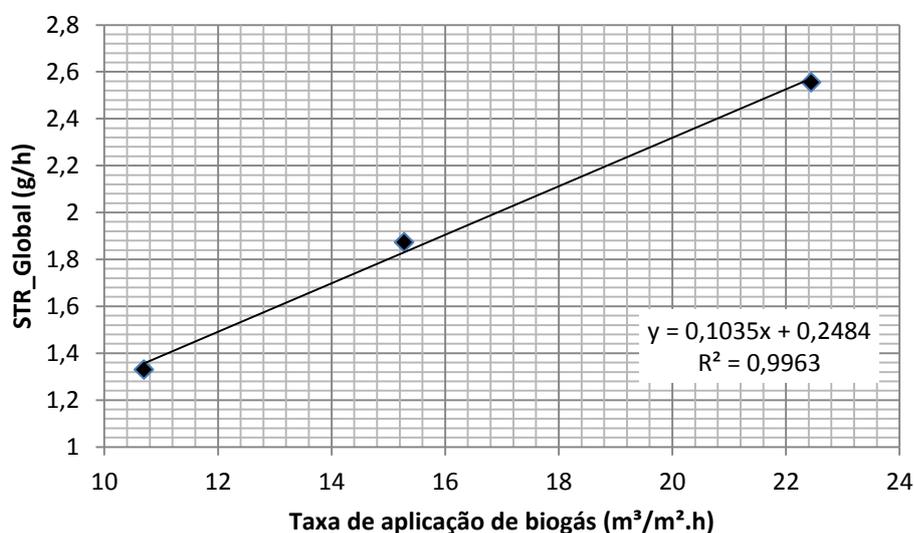


Figura 6.11 - Evolução da STR em função da taxa de aplicação de biogás

Para fins de projeto, e considerando reatores semelhantes ao utilizado nesta pesquisa, pôde-se ajustar uma equação linear de modo a modelar, preliminarmente, o comportamento da STR na faixa de vazão estudada. Como pode ser verificado na Figura 6.11, o modelo linear apresentou bom ajuste, permitindo, portanto, a previsão da taxa de aplicação de biogás na qual se atinja uma STR de interesse.

#### 3.3.2 Eficiência Global de Transferência (STE)

Em relação à STE, seus valores variam em função da taxa de aplicação de biogás injetada, conforme ilustra a Figura 6.12.

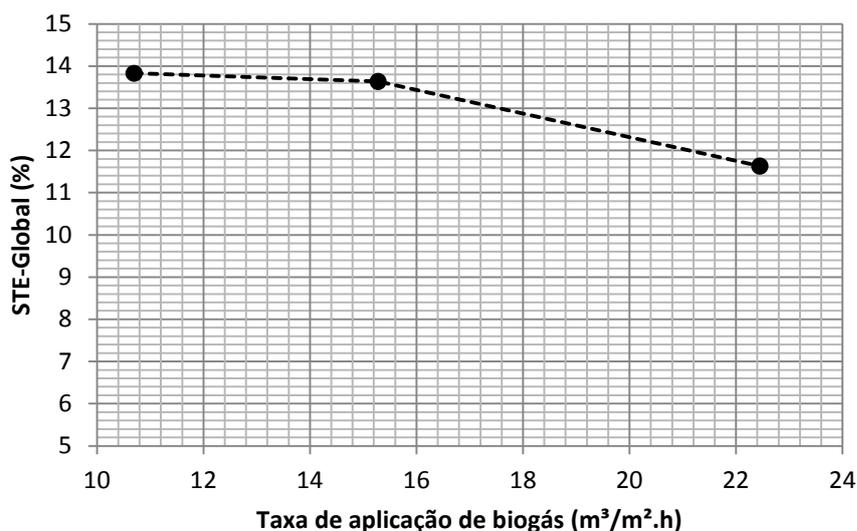


Figura 6.12 - Evolução da STE em função da taxa de aplicação de biogás

Considerando  $STE = \frac{STR}{WCH_4}$ , era de se esperar que a eficiência acompanharia o aumento da capacidade de transferência verificado (relação direta). Contudo, tendo em vista que o aumento da STR decorreu do aumento do  $K_{La}$ , o qual, por sua vez, se deu à custa do aumento da vazão, tal aumento implica em um maior fluxo mássico de metano injetado no reator. Considerando uma capacidade limitada de transferência de massa, o aumento do fluxo mássico não provoca, na mesma proporção, um aumento da quantidade de metano efetivamente transferida para a fase líquida, havendo um excesso não transferido e, portanto, perdido no sistema em forma de gás. Tal fato é responsável pela diminuição observada na eficiência percentual de transferência.

#### 4. CONCLUSÕES

- Observou-se que a resposta dos valores de  $K_{La}$  à taxa de aplicação de biogás difere de acordo com a posição do ponto de análise dentro da coluna de transferência, a qual exerce influência sobre fatores como forma, tamanho e quantidade de bolhas em ascensão. Embora esta explicação esteja pautada na posição do ponto analisado na coluna de transferência, em termos práticos, esta posição guarda relação direta com a altura de coluna d'água.
- Não foi possível realizar inferências acerca da influência da taxa de aplicação de biogás na concentração de saturação calculada para cada ponto de amostragem. Contudo, confrontando-se os valores de concentração de saturação obtidos a partir do ajuste de curvas baseado nos experimentos “Cs” e as concentrações de saturação teórica para cada

torneira “ $C_s^*$ ”, constatou-se uma tendência à ocorrência de ligeira supersaturação nas posições mais próximas do topo do reator, fato que pode estar relacionado com um menor valor do  $K_{La}$  para essas regiões.

- Para efeitos práticos, a subordinação do  $K_{La}$  e da  $C_s$  em relação à posição da coluna de transferência deve ser considerada quando do projeto e/ou da avaliação das condições operacionais de reatores concebidos para a desnitrificação metano dependente.
- Como já era esperado no tocante ao reator como um todo (parâmetros globais), a tendência observada é de aumento do  $K_{La}$  global em função do aumento da vazão injetada na coluna de transferência, devido ao aumento de turbulência (diminuição da espessura da película líquida com conseqüente aumento do “ $K_L$ ”) e ao aumento do número de bolhas por unidade de volume no reator (aumento do “ $a$ ”). Esse comportamento já tinha sido reportado por diversos estudos que se propuseram a investigar o fluxo de oxigênio em reatores aeróbios de tratamento de águas residuárias.
- Ponderando que os valores de concentração de saturação globais encontrados a partir dos experimentos ficaram muito próximos da concentração de saturação global teórica, considera-se que esta última pode ser uma boa aproximação para facilitar o projeto de colunas concebidas para transferência de metano no sentido gás/líquido em reatores semelhantes ao utilizado nesta pesquisa.
- Dado que a STR é dependente do  $K_{La}$  e da  $C_s$ , e que a  $C_s$  global não variou expressivamente em função da vazão, a evolução dos valores da STR é, majoritariamente, influenciada pelo aumento dos valores de  $K_{La}$ , seguindo, dessa forma, o mesmo comportamento de crescimento quando a vazão aplicada no sistema é incrementada.
- Ainda que o aumento da vazão de biogás aplicada aumente a STR, ocorre em maior grau o aumento do fluxo mássico de metano injetado no reator, o que resulta na diminuição da STE observada.
- No que se refere à oxigenação de um líquido, para se obterem maiores coeficientes de transferência é interessante a aplicação de maiores vazões de ar, visto este ser um recurso ilimitado. Já para o metano, sendo este um recurso limitado no sistema, esta ótica não prevalece, sendo importante uma tentativa de otimização conjunta da capacidade e da eficiência de transferência para o melhor aproveitamento do metano contido no biogás.

## Capítulo 7

---

### ESTUDO DO SUPRIMENTO CARBONÁCEO TEÓRICO DA DESNITRIFICAÇÃO A PARTIR DO METANO PRODUZIDO EM UM REATOR ANAERÓBIO E EFETIVAMENTE TRANSFERIDO PARA A MASSA LÍQUIDA

#### Objetivo específico 3

#### Resumo

O presente trabalho traz um estudo de simulação para investigar a possibilidade do suprimento carbonáceo teórico da desnitrificação metano dependente (ME-D) a partir do metano produzido em um reator anaeróbio e, efetivamente, transferido para a massa líquida de um reator que estaria operando a nível terciário. Procedeu-se, para tanto, um balanço de massa no sistema modelado o qual permitiu verificar a quantidade de N-NO<sub>3</sub> a ser removido de forma a gerar um efluente com qualidade previamente estabelecida como satisfatória, a DQO passível de ser capturada na forma de metano e as taxas volumétricas de produção de metano e biogás a partir do reator UASB. Feito isso, partiu-se para a etapa de estudo da satisfação da demanda carbonácea da desnitrificação acoplada ao uso de metano – ME-D's, onde consideraram-se as relações molares C/N estequiométricas e as relações reportadas experimentalmente em literatura especializada. A avaliação se deu sob duas perspectivas: “1) o sistema permite a captura de carbono na forma de CH<sub>4</sub> em quantidade suficiente para o suprimento da demanda carbonácea requerida nos processos ME-D's? 2) a taxa com que esse carbono é transferido para a fase líquida é capaz de sustentar a desnitrificação nas taxas almejadas?”. Em resposta a tais questionamentos, constatou-se que a quantidade de carbono capturada na forma de metano só seria suficiente para suprir a demanda carbonácea pautada nas relações C/N próximas às estequiométricas, ao passo que, mesmo nos casos onde a captura de carbono se dá em quantidade suficiente, as limitações relativas à cinética de transferência de massa impossibilitam a manutenção de taxas de desnitrificação em níveis tidos como satisfatórios. Diante das limitações levantadas, problemas associados à aplicação dos processos ME-D's são elencados e possíveis soluções são discutidas.

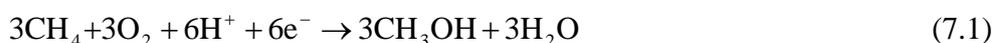
**Palavras-Chave:** ME-D, AME-D, ANME-D, transferência de metano, relação molar C/N

## 1. INTRODUÇÃO

Mesmo que alguns questionamentos ainda persistam quanto às rotas metabólicas utilizadas pelos microrganismos envolvidos, inúmeros trabalhos demonstram a viabilidade de redução do nitrato a nitrogênio gasoso tendo o metano como única fonte de elétron.

A literatura tem demonstrado que a desnitrificação acoplada ao uso de metano (ME-D) é possível de ocorrer a partir de rotas aeróbias denominadas de *AME-D* (*Aerobic methane oxidation coupled to denitrification*) (THALASSO et al., 1997; HOUBRON et al., 1999; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999; COSTA et al., 2000) ou por vias anaeróbias designadas de *ANME-D* (*Anaerobic methane oxidation coupled to denitrification*) (ISLAS-LIMA et al., 2004; RAGHOEBARSING et al. 2006). Ambos os processos são temas recentes no campo da engenharia química e ambiental, sendo possível esperar muito progresso na compreensão dos mesmos nos próximos anos.

Teoricamente, um cenário ideal de *AME-D*, assumindo metanol como o metabólito biológico intermediário, pode ser descrito pelas equações estequiométricas sequenciais (Equações 7.1 – 7.4).



A partir da Equação 7.1, constata-se que a oxidação do metano a metanol requer dois moles de elétrons por mol de metano. A oxidação completa de metanol a dióxido de carbono produz seis elétrons por mol de metanol, o suficiente para oxidar três moles de metano. Levando isto em consideração, a Equação 7.4 mostra que a razão molar entre o metano consumido e o nitrato reduzido (C/N) é igual a 1,25. Tendo em vista que esta relação não leva em conta a manutenção celular dos organismos consumidores de metano, Modin et al. (2007) apresentam uma correção baseada nas exigências energéticas para as bactérias aeróbias, obtendo, por fim, uma relação C/N ligeiramente aumentada para 1,27, (Equação 7.5).



No entanto, as relações tidas como ótimas apresentadas em vários estudos são, geralmente, muito mais elevadas do que a relação molar C/N obtida a partir das considerações estequiométricas (Tabela 7.1).

**TABELA 7.1 - RELAÇÃO C/N OBTIDAS EM DIFERENTES INVESTIGAÇÕES ACERCA DA AME-D**

REFERÊNCIA	RELAÇÃO	VALOR
Werner e Kayser (1991)	C/N	12
Thalasso et al. (1997)	C/N	4.0 – 5.9
Houbron et al. (1999)	C/N	12,7 <sup>a</sup>
Houbron et al. (1999)	C/N	11,3 <sup>b</sup>
Houbron et al. (1999)	C/N	4,2 <sup>c</sup>
Houbron et al. (1999)	C/N	7,7 <sup>d</sup>

a: Reator em batelada de 5 litros contendo meio sintético na presença de Cu

b: Reator em batelada de 5 litros contendo meio sintético na presença de No e Cu

c: Quimiostato contendo 5 litros contendo meio sintético na presença de Cu

d: Quimiostato contendo 5 litros contendo efluente nitrificado

Em um cenário de oxidação anaeróbia do metano (*ANME-D*), que é termodinamicamente favorável em condições padrões ( $\Delta G^\circ_f = -767 \text{ kJmol}^{-1}\text{CH}_4$ ), essa relação é sensivelmente reduzida a 0,625 como sugere a Equação 7.6 (MODIN et al., 2007).



Obviamente, para aplicações de engenharia sanitária, a *ANME-D* teria diversas vantagens em relação *AME-D*, tanto porque possui uma eficiência muito maior em termos de relação C/N, quanto por não requerer a presença do oxigênio como agente oxidante. No entanto, a taxa de desnitrificação possível não é necessariamente maior em condições anaeróbias. Culturas anaeróbias oxidadoras do metano estudadas por Raghoebarsing et al. (2006) apresentaram crescimento excessivamente lento, o que implica, necessariamente, na demora em se desenvolver biomassa suficiente para atingir taxas de desnitrificação tidas como satisfatórias.

Em que se pesem os avanços e conhecimentos recentes acerca dos processos de desnitrificação acoplado ao uso de metano, vale ressaltar que a maioria dos estudos no âmbito da *ME-D* se dedicou a elucidar as vias bioquímicas do processo, sendo que poucos esforços foram empregados no sentido de avaliar a viabilidade/sustentabilidade de sistemas operando em escala real.

A partir de estudos de balanço de massa, Delazare (2004) constatou que para a desnitrificação total do nitrato afluente a um filtro terciário tendo o metano produzido no reator UASB como suplemento carbonáceo, seria necessário transferir para a massa líquida do reator cerca de

72,4% de todo metano produzido no reator anaeróbio. No entanto, seu trabalho não se ateve a validar a capacidade de aporte de metano a partir do fluxo mássico no sentido gás-líquido.

Em uma tentativa de investigar cenários de satisfação da demanda carbonária da *ME-D* Modin et al. (2007) estabelecem uma relação hipotética C/N a partir do total de metano disponível em uma dada situação teórica (supostamente transferido e, conseqüentemente, disponível na massa líquida), e a concentração total de nitrogênio afluente. No entanto, na prática, a consolidação desta relação deve ser abordada com mais cautela, tendo em vista que estudos relatam perdas significativas na captação de metano em relação à produção teórica esperada (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHACON, 1994) e que cada reator oferece uma capacidade limitada de transferência de metano no sentido gás-líquido.

Neste contexto, o presente trabalho traz um estudo de simulação para investigar a possibilidade do suprimento carbonáceo teórico da desnitrificação metano dependente (ME-D) a partir do metano produzido em um reator anaeróbio e, efetivamente, transferido para a massa líquida de um reator que estaria operando a nível terciário

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS COMPLEMENTARES**

### **2.1 PRELIMINARES**

O estudo se baseou em uma simulação a partir de um sistema de tratamento terciário modelado, a qual considera a carga de N-NO<sub>3</sub> a ser removida, as relações C/N intrínsecas a ME-D, a quantidade de suplemento carbonáceo disponível na forma de metano e as taxas de transferência de metano para a fase líquida do reator em estudo (dados obtidos a partir de investigações previamente realizadas - Capítulo 6). Para tanto, procedeu-se um balanço de massa em termos de carbono e nitrogênio, de forma a se determinarem os dados de entrada no modelo. Tal procedimento foi essencial para a inquirição do suprimento carbonáceo da desnitrificação via uso de metano como fonte de elétron.

### **2.2 O SISTEMA CONSIDERADO NA MODELAGEM**

Modelou-se um sistema composto pelas unidades já existentes na Estação de Tratamento de Esgoto Experimental ETE-UFES (UASB + FBAS), acrescido de um módulo constituído por um número “*n*” de colunas de transferência associados em paralelo as quais, por conjectura, estariam atuando como filtros biológicos desnitrificantes - FBdesn (Figura 7.1). A ETE-UFES

foi projetada para tratar esgotos de cerca de 800 habitantes, sendo, usualmente, operada com vazão média de 1,0 L/s.

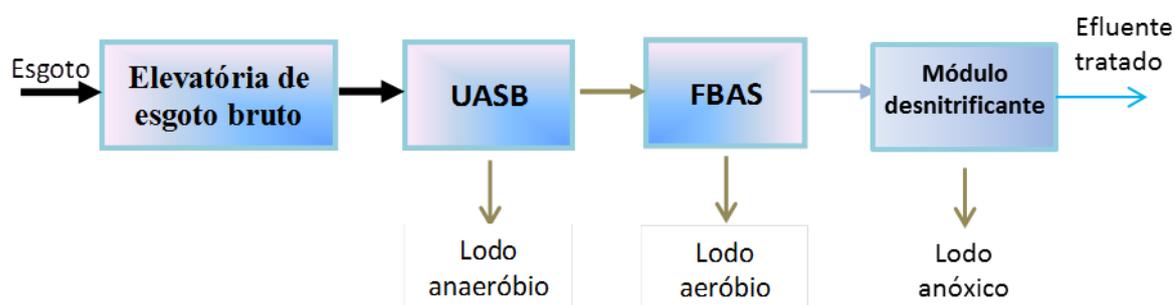


Figura 7.1 - Esquematização do sistema modelado utilizado neste estudo

## 2.3 DADOS DE ENTRADA NO MODELO

### 2.3.1 Qualidade do esgoto sanitário afluente ao sistema modelado

Na tentativa de estender a aplicabilidade do presente estudo, optou-se por assumir como padrão qualitativo do afluente ao sistema modelado as características químicas típicas reportadas por von Sperling (2005) para esgotos sanitários predominantemente domésticos, as quais são, usualmente, utilizadas em estudos e projetos no âmbito da engenharia sanitária (Tabela 7.2).

TABELA 7.2 - CARACTERÍSTICAS DE INTERESSE DO ESGOTO BRUTO AFLUENTE AO SISTEMA MODELADO

PARÂMETRO	CONCENTRAÇÃO (mg/L)
DQO Total	600
Nitrogênio Total	45
Nitrogênio Orgânico	20
Nitrogênio Amoniacal	25
Nitrito	0
Nitrato	0

### 2.3.2 Taxas de remoção de matéria orgânica ( $\eta_{DQO}^*$ )

Assumiu-se para o reator UASB uma eficiência de remoção de DQO afluente ( $\eta^{UASB}$ ) de 62%. Este valor foi obtido a partir dos resultados reportados por Veronez (2001), que apreciou o mesmo reator anaeróbio considerado no presente estudo.

Considerou-se ocorrer no FBAS uma eficiência adicional de 60% de remoção de DQO ( $\eta^{FBAS}$ ) de modo que o conjunto UASB + FBAS alcançasse uma capacidade final de remoção

de 85% de matéria orgânica. O rendimento global do conjunto foi norteado pela eficiência média observada (75 a 88%) em sistemas de tratamento compostos por reatores UASB + FBAS (VON SPERLING, 2005).

Além disso, foi considerado neste estudo que toda a matéria orgânica efluente ao FBAS e, portanto, afluyente ao FBdesn é recalcitrante. Logo, o consumo de DQO no FBdesn restringe-se ao metano transferido para a fase líquida do reator e, supostamente, utilizado no processo de desnitrificação.

### 2.3.3 DQO capturado na forma de metano ( $\eta_{cap. CH_4}$ )

Com base em um fator de relação obtido por Veronez (2001), o qual foi ajustado para o mesmo reator anaeróbio utilizado na presente pesquisa, depreende-se que 55% da DQO removida no UASB é recuperada e capturada em forma de metano.

### 2.3.4 Vazão de biogás/metano capturada

Com base na expressão descrita por Chernicharo (1997), que relaciona a produção teórica de metano por DQO removida ( $DQO_{rem}$ ), é possível obter a vazão de biogás efetivamente capturado em função da carga orgânica removida no reator UASB em estudo.

$$Q_{CH_4 cap} = \frac{Q_{esg af} \times DQO_{rem} \times \eta_{cap. CH_4}}{K(t)} \quad (7.7)$$

$$Q_{biogás cap} = \frac{Q_{CH_4 cap}}{C_{CH_4 biogás}} \quad (7.8)$$

Onde:

$DQO_{rem}$  se dá em g/L;

$Q_{esg af}$  representa a vazão de esgoto afluyente ao sistema (L/h);

$Q_{CH_4 cap}$  representa a vazão de metano capturada no reator UASB (L/h);

$C_{CH_4 biogás}$  representa a concentração de metano no biogás (%);

$Q_{biogás cap}$  representa a vazão de biogás produzida no reator UASB (L/h).

Considerando um percentual de 70% de metano em relação ao volume total do biogás - reportado por Chernicharo (1997) e em consonância com as caracterizações realizadas na presente pesquisa, é possível obter a vazão de metano e de biogás efetivamente disponíveis.

### 2.3.5 Taxas de amonificação ( $\eta_{am}^*$ )

Assumiu-se que 75% do nitrogênio orgânico presente no esgoto bruto é amonificado no reator UASB ( $\eta_{am}^{UASB}$ ) e que 50% do nitrogênio orgânico presente no efluente do UASB é amonificado no FBAS ( $\eta_{am}^{FBAS}$ ) (DELAZARE, 2004).

### 2.3.6 Taxas de assimilação ( $\eta_{ass}^*$ )

Considera-se que a assimilação de nitrogênio se dá a partir da amônia. Para efeito de balanço de massa, assimila-se como nitrogênio amoniacal o equivalente a 2% da DQO removida por via anaeróbia e 5% da DQO removida por via aeróbia (GONÇALVES, 1994).

A taxa de assimilação que porventura ocorreria no FBdesn foi negligenciada no balanço de massa efetuado devido à ausência de dados disponíveis.

### 2.3.7 Taxas de nitrificação ( $\eta_{nit}^*$ )

Quando existem condições favoráveis ao processo de nitrificação, a oxidação de nitrito a nitrato desenvolve-se tão rapidamente que, para efeitos práticos, pode ser considerada como instantânea (VAN HAANDEL et al., 2009). Nesta ótica, o balanço de massa apresentado nesse estudo considerou que todo nitrogênio nitrificado foi convertido, quantitativamente, em nitrato.

Sendo a nitrificação um processo aeróbio, definiu-se que a eficiência de nitrificação no reator UASB é nula.

Para o FBAS, assumiu-se que 80% do nitrogênio em forma de amônia é nitrificado nesta unidade. Esta taxa foi retirada dos estudos de Bauer (2003), que apreciou a mesma unidade utilizada nesta pesquisa.

Por fim, considerou-se não ocorrer nitrificação no FBdesnit.

### 2.3.8 Taxa de desnitrificação ( $\eta_{desn}$ )

A conversão do nitrato pode ocorrer através de dois processos distintos: pela desnitrificação (conversão de nitrato a nitrogênio gasoso) e pela redução dissimilativa (conversão de nitrato a amônia). No balanço de massa do presente estudo estabeleceu-se que toda remoção de nitrato ocorre via desnitrificação e, por convenção, a uma eficiência  $\eta_{desn}$  dentro do FBdesn. Van

Haandel et al. (2009) reportam que sistemas desnitrificantes bem dimensionados e operados produzem efluentes com cerca de 5 mg/L de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Esta concentração de referência foi o parâmetro norteador para a definição da eficiência da desnitrificação a ser alcançada pelo sistema modelado neste estudo.

## 2.4 BALANÇO DE MASSA

### 2.4.1 Balanço de massa em termos de DQO

Neste estudo, o balanço de massa para a DQO foi expresso em termos de carbono removido, sendo dada atenção especial ao metano produzido no processo de conversão biológica.

Para o sistema modelado, a MO foi considerada em termos de:

- DQO afluente ( $DQO_{af}^{UASB}$ ,  $DQO_{af}^{FBAS}$  e  $DQO_{af}^{BFdesn}$ ),
- DQO efluente ( $DQO_{ef}^{UASB}$ ,  $DQO_{ef}^{FBAS}$  e  $DQO_{ef}^{BFdesn}$ ),
- DQO removida ( $DQO_{rem}^{UASB}$ ,  $DQO_{rem}^{FBAS}$  e  $DQO_{rem}^{BFdesn}$ ) e
- Eficiência de remoção de DQO nas unidades ( $\eta_{DQO}^{UASB}$  e  $\eta_{DQO}^{FBAS}$ )

Assim, calcularam-se as remoções de DQO e, conseqüentemente, as concentrações de DQO's efluentes às unidades de tratamento como segue abaixo:

$$DQO_{rem}^* = DQO_{af}^* \times \eta_{DQO}^* \quad (7.9)$$

$$DQO_{ef}^* = DQO_{af}^* - DQO_{rem}^* \quad (7.10)$$

Onde:

$DQO_{rem}^*$ ,  $DQO_{af}^*$  e  $DQO_{ef}^*$  encontram-se em mg/L;

$\eta_{DQO}^*$  encontra-se em %;

\* representa a unidade de tratamento na qual ocorre a conversão da MO, ou seja, UASB, FBAS e FBdesn.

## 2.4.2 Balanço de massa em termos de nitrogênio

### 2.4.2.1 Nitrogênio Orgânico

O balanço de massa para o nitrogênio orgânico ( $N_{org}$ ) considera:

- o  $N_{org}$  que entra nas unidades ( $N_{org. af}^{UASB}$ ,  $N_{org. af}^{FBAS}$  e  $N_{org. af}^{BFdesn}$ ),
- a Taxa de amonificação ( $\eta_{am}^{UASB}$  e  $\eta_{am}^{FBAS}$ ),
- o  $N_{org}$  que é amonificado ( $N_{amonif}^{UASB}$  e  $N_{amonif}^{FBAS}$ ) e
- o  $N_{org}$  que sai da unidade pelo efluente ( $N_{org. ef}^{UASB}$ ,  $N_{org. ef}^{FBAS}$  e  $N_{org. ef}^{BFdesn}$ ).

Para fins de cálculos as seguintes expressões foram utilizadas:

$$N_{amonif}^* = N_{org. af}^* \times \eta_{am}^* \quad (7.11)$$

$$N_{org. ef}^* = N_{org. af}^* - N_{amonif}^* \quad (7.12)$$

Onde:

$N_{amonif}^*$ ,  $N_{org. af}^*$  e  $N_{org. ef}^*$  encontram-se em mg/L;

$\eta_{am}^*$  encontra-se em %;

\* representa a unidade de tratamento correspondente à informação, ou seja, UASB, FBAS e FBdesn.

### 2.4.2.2 Nitrogênio Amoniacal

O balanço de nitrogênio amoniacal nas unidades componentes do sistema modelado se deu pelo (a):

- nitrogênio amoniacal que entra nas unidades ( $N_{am. af}^{UASB}$ ,  $N_{am. af}^{FBAS}$  e  $N_{am. af}^{BFdesn}$ ),
- taxa de assimilação ( $\eta_{ass}^{UASB}$ ,  $\eta_{ass}^{FBAS}$ ,  $\eta_{ass}^{BFdesn}$ ),
- nitrogênio amoniacal assimilado ( $N_{ass}^{UASB}$ ,  $N_{ass}^{FBAS}$  e  $N_{ass}^{BFdesn}$ ),
- nitrogênio orgânico amonificado ( $N_{amonif}^{UASB}$  e  $N_{amonif}^{FBAS}$ ),
- taxa de nitrificação ( $\eta_{nit}^{FBAS}$ ),
- nitrogênio amoniacal nitrificado ( $N_{nit}^{FBAS}$ ),

- nitrogênio amoniacal que sai das unidades ( $N_{am. ef}^{UASB}$ ,  $N_{am. ef}^{FBAS}$  e  $N_{am. ef}^{BFdesn}$ ),

Logo, as seguintes expressões foram utilizadas:

$$N_{ass}^* = DQO_{rem}^* \times \eta_{ass}^* \quad (7.13)$$

$$N_{nit}^* = N_{am af}^* \times \eta_{nit}^* \quad (7.14)$$

$$N_{am. ef}^* = N_{am. af}^* + N_{amonif}^* - N_{ass}^* - N_{nit}^* \quad (7.15)$$

Onde:

$N_{ass}^*$ ,  $DQO_{rem}^*$ ,  $N_{nit}^*$ ,  $N_{am af}^*$ ,  $N_{am. ef}^*$ ,  $N_{amonif}^*$  e  $N_{nit}^*$  encontram-se em mg/L;

$\eta_{ass}^*$  e  $\eta_{nit}^*$  encontram-se em %;

\* representa a unidade de tratamento correspondente à informação, ou seja, UASB, FBAS e FBdesn.

#### 2.4.2.3 Nitrito e Nitrato

Considerando concentração nula de nitrito no esgoto bruto afluente ao sistema modelado, e que todo nitrogênio nitrificado foi convertido a nitrato, a concentração de nitrito através do sistema é nula. Já para nitrato, o balanço de massa através das unidades componentes do sistema modelado se deu pelo:

- $N\text{-NO}_3^-$  que entra nas unidades ( $N_{atoaf}^{UASB}$ ,  $N_{atoaf}^{FBAS}$  e  $N_{atoaf}^{FBdesn}$ ),
- nitrogênio amoniacal nitrificado ( $N_{nit}^{FBAS}$ ),
- $N\text{-NO}_3^-$  desnitrificado ( $N_{desn}^{FBdesn}$ ) e
- $N\text{-NO}_3^-$  que sai do sistema pelo efluente ( $N_{atoef}^{FBAS}$  e  $N_{atoef}^{BFdesn}$ ),

Logo, as seguintes expressões foram utilizadas:

$$N_{nit}^* = N_{am af}^* \times \eta_{nit}^* \quad (7.16)$$

$$N_{ato ef}^* = N_{ato af}^* + N_{nit}^* - N_{desn}^* \quad (7.17)$$

Onde:

$N_{ato\ ef}^*$ ,  $N_{ato\ af}^*$ ,  $N_{nit}^*$  e  $N_{desn}^*$  encontram-se em mg/L;

\* representa a unidade de tratamento correspondente à informação, ou seja, UASB, FBAS e FBdesn.

#### 2.4.2.4 Nitrogênio desnitrificado

O cálculo do nitrogênio desnitrificado ( $N_{total\ desn}$ ) é função:

- do nitrogênio que entra no FBdesn em forma de nitrato ( $N_{atoaf}^{BFdesn}$ )
- da eficiência da desnitrificação a qual foi convencionada de forma a se alcançar um efluente de característica pré-definida no tocante ao nitrogênio ( $\eta_{desn}$ )

Para tanto se utilizou a seguinte equação:

$$N_{total\ desn} = N_{ato\ af}^{FBdesn} \times \eta_{desn} \quad (7.18)$$

## 2.5 CÁLCULO DA SATISFAÇÃO DA DEMANDA CARBONÁCEA DA DESNITRIFICAÇÃO ACOPLADA AO USO DE METANO

A satisfação da demanda carbonácea desnitrificante, tendo o metano como único doador de elétron, será avaliada sob duas perspectivas. A princípio, será verificado se a taxa de captura de  $CH_4$  no reator anaeróbio é suficiente para satisfazer a taxa de metano requerida nos processos ME-D, frente às diferentes demandas molares relatadas na literatura especializada. Em seguida, procede-se, então, a investigação do suprimento carbonáceo, considerando a cinética de transferência de  $CH_4$  no sentido gás-líquido onde, diante da taxa molar de aporte de  $CH_4$  para a massa líquida do BFdes e da carga molar de  $N-NO_3$  afluente a ser removida, chega-se a relação molar C/N efetivamente obtida no sistema modelado. Detalhes desses cálculos são apresentados a seguir.

### 2.5.1 Cálculo da relação C/N primária

Conceitua-se como relação C/N primária a proporção molar obtida considerando todo o metano capturado a partir do reator UASB e o nitrato afluente a ser removido no processo.

A quantidade de metano capturada pode ser estimada, na forma de taxa, por meio da Equação 7.19:

$$R_{CH_4cap} = \frac{Q_{esg\ af} \times DQO_{rem}^{UASB} \times \eta_{cap.\ CH_4}}{64} \quad (7.19)$$

Onde:

$R_{CH_4cap}$  representa a taxa de metano capturada no reator UASB (mol/h);

$DQO_{rem}^{UASB}$  representa a remoção de DQO ocorrida no reator UASB (g/L);

$Q_{esg\ af}$  representa a vazão de esgoto afluyente ao sistema (L/h);

$\eta_{cap.\ CH_4}$  é o fator de relação entre a DQO removida e a DQO capturada.

O fator 1/64, baseado na estequiometria de oxidação do  $CH_4$  (64 g DQO/mol  $CH_4$ ), é inserido na equação para promover a conversão de DQO para mol de  $CH_4$  (CHERNICHARO, 1997).

A taxa de N- $NO_3$  a ser removida no BFdes pode ser estimada por:

$$R_{desn} = \frac{Q_{esg\ af} \times N_{total\ desn}}{14} \quad (7.20)$$

Onde:

$R_{desn}$  representa a taxa de N- $NO_3$  a ser removida via desnitrificação (mol/h);

$Q_{esg\ af}$  representa a vazão de esgoto afluyente ao sistema (L/h);

$N_{total\ desn}$  representa a fração do N- $NO_3$  supostamente desnitrificada (g/L), resultante da Equação 7.18.

O fator 1/14, baseado na massa molar do N (g/mol), é inserido na equação para promover a conversão de g/h para mol/h.

A relação C/N correspondente (relação C/N primária) resulta diretamente da razão entre as taxas de  $CH_4$  capturado e de N- $NO_3$  a ser removido (Equação 7.21):

$$C/N_{primária} = \frac{R_{CH_4cap}}{R_{desn}} \quad (7.21)$$

### 2.5.2 Cálculo da relação C/N efetiva

Conceitua-se como relação C/N efetiva a proporção molar obtida considerando o metano efetivamente transferido para a massa líquida da coluna de transferência (que por conjectura estaria atuando como um filtro biológico desnitrificante – FBdesn) e o nitrato afluente a ser removido no processo.

Supondo ser o módulo desnitrificante composto por um número  $n$  de colunas de transferência (FBdesn) associadas em paralelo, a taxa de aplicação de biogás em cada coluna é:

$$q = \frac{Q_{biogás\ cap}}{A \cdot n} \quad (7.22)$$

Onde:

$q$  representa a taxa de aplicação de biogás em cada coluna de transferência ( $m^3/m^2 \cdot h$ )

$Q_{biogás\ cap}$  representa a vazão de biogás capturada no reator UASB ( $m^3/h$ ), calculada pela Equação 7.8.

$A$  representa a área da seção transversal da coluna de transferência ( $m^2$ ).

Baseando-se em um modelo linear obtido preliminarmente no Capítulo 6, é possível utilizar a taxa de aplicação de biogás encontrada para determinar a capacidade global de transferência de metano (STR) para uma coluna, conforme apresentado na Equação 7.23;

$$Y = 0,1035x + 0,2484 \quad (7.23)$$

Onde “y” representa a STR em g/h e “x” a taxa de aplicação de biogás ( $q$ ) injetado no reator em ( $m^3/m^2 \cdot h$ ); logo:  $STR = 0,1035q + 0,2484$

Ressalva-se aqui que abordar a transferência através da STR implica na consideração de que todo metano transferido para a fase líquida é instantaneamente consumido no processo de desnitrificação, ou seja, a concentração de metano dissolvido na fase líquida é sempre nula. Tal condição implica na manutenção do déficit máximo em relação ao metano dissolvido, e consequentemente, na velocidade máxima de transferência de massa. Essa situação pode ser aproximada em reatores operando em escala real se a transferência for projetada de forma a conciliar a velocidade de transferência de metano para a fase líquida com a velocidade de consumo de metano no reator pela biomassa metanotrófica.

A STR estimada pode ser convertida para taxa (molar) de aporte de CH<sub>4</sub> para a fase líquida, considerando-se a massa molar do CH<sub>4</sub> (16 g/mol):

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{STR}{16} \quad (7.24)$$

Sendo  $r_{\text{CH}_4}$  a taxa molar de aporte de metano para a fase líquida em uma coluna de transferência (mol/h).

A taxa de N-NO<sub>3</sub> a ser removida em cada FBdesn que constitui o módulo desnitrificante ( $r_{\text{desn}}$ , em mol/h) pode ser calculada pela Equação 7.25, considerando um total de  $n$  colunas de transferência:

$$r_{\text{desn}} = \frac{R_{\text{desn}}}{n} \quad (7.25)$$

Onde:

$R_{\text{desn}}$  representa a taxa de N-NO<sub>3</sub> a ser removida via desnitrificação (mol/h), calculada pela Equação 7.20.

Assim, para um dado número  $n$  de colunas de transferência, a relação C/N considerando a quantidade de metano efetivamente transferida para a massa líquida (relação C/N efetiva) resulta de:

$$C/N_{\text{efetiva}} = \frac{r_{\text{CH}_4}}{r_{\text{desn}}} \quad (7.26)$$

Foram simuladas configurações para o módulo desnitrificante supondo conjuntos de 8 a 25 colunas de transferência (FBdesn's), as quais resultam em taxas de aplicação de biogás que decrescem de 25,6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h a 8,20 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h, respectivamente. Esse intervalo foi escolhido de modo a ser ligeiramente mais amplo que o espectro de taxas de aplicação testadas nos ensaios experimentais de transferência de massa (22,4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h a 10,7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h), as quais deram origem à equação que modela a STR (Capítulo 7). A relação C/N efetiva que será usada para fins de comparação é a máxima encontrada dentro do intervalo simulado.

### 2.5.3 Verificação do atendimento à demanda carbonácea da desnitrificação

As relações C/N obtidas (primária e efetiva) serão comparadas às relações C/N estequiométricas e às relações reportadas na literatura, de modo a se verificar quais os casos

em que a demanda carbonácea seria atendida diante da eficiência de desnitrificação previamente estabelecida (conforme explicada no item 2.3.8).

As relações C/N estequiométricas, como o próprio nome sugere, são aquelas provenientes das reações que governam os processos de desnitrificação na presença de metano, sendo possível distinguir duas relações molares: 1,27 para a desnitrificação acoplada à oxidação aeróbia do metano - AME-D e 0,625 atribuída a desnitrificação acoplada à oxidação anaeróbia do metano - ANME-D (MODIN et al., 2007). As outras relações utilizadas na comparação são extraídas da literatura especializada, estando estas relacionadas com a configuração do reator biológico e o meio de cultura utilizado (consultar Tabela 7.1).

Nos casos em que, porventura, não forem satisfeitas as relações C/N utilizadas na comparação, são estimadas, então, as máximas taxas de desnitrificação possíveis, considerando estas mesmas relações de referência. Nesse sentido, seguindo a mesma abordagem anteriormente apresentada, serão estimadas as taxas de desnitrificação primária e efetiva, a partir da Equação 7.27 e da Equação 7.28 respectivamente:

$$R_{\text{desn-máx}} = \frac{R_{\text{CH}_4}}{C/N_*} \quad (7.27)$$

Onde:

$R_{\text{desn-máx}}$  representa a máxima taxa de desnitrificação primária (mol/h), ou seja, aquela que poderia ser alcançada caso fosse possível dispor à biomassa todo o  $\text{CH}_4$  capturado no UASB;

$R_{\text{CH}_4}$  representa a taxa de captura de  $\text{CH}_4$  (mol/h);

$C/N_*$  representa a relação C/N adotada como referência (mol/mol).

$$R'_{\text{desn-máx}} = \frac{R'_{\text{CH}_4}}{C/N_*} \quad (7.28)$$

Onde:

$R'_{\text{desn-máx}}$  representa a máxima taxa de desnitrificação efetiva (mol/h), ou seja, aquela que poderá ser alcançada considerando o metano efetivamente transferido para a massa líquida;

$R'_{\text{CH}_4}$  representa a taxa efetiva de aporte de  $\text{CH}_4$  para a fase líquida (mol/h), a qual é obtida, para o total das “n” colunas do módulo desnitrificante, pelo produto  $r_{\text{CH}_4} \times n$ , sendo  $r_{\text{CH}_4}$  calculado conforme a Equação 7.24;

$C/N_*$  representa a relação C/N adotada como referência (mol/mol).

Com isso podem ser calculadas as máximas eficiências de desnitrificação que seriam obtidas em cada caso.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **3.1 BALANÇO DE MASSA NO SISTEMA MODELADO**

Na Figura 7.2 são apresentados os valores de DQO e das formas nitrogenadas através do sistema modelado.

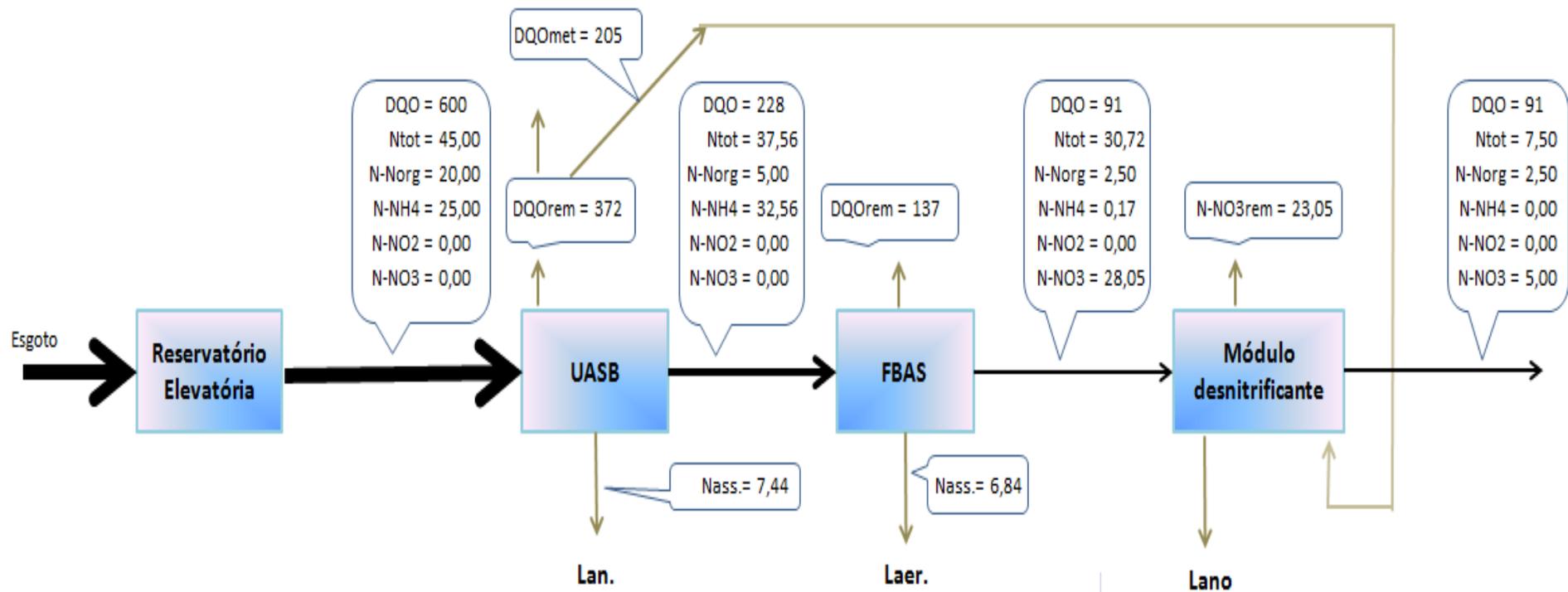


Figura 7. 2 - Balanço de massa no sistema modelado

Obs<sub>1</sub>: os valores encontram-se em mg/L.

Obs<sub>2</sub>: DQOmet representa a DQO removida no reator UASB e capturada na forma de metano.

A Tabela 7.3 resume os principais parâmetros de interesse obtidos nesse balanço.

**TABELA 7.3 - PRINCIPAIS PARÂMETROS DE INTERESSE OBTIDOS NO BALANÇO DE MASSA**

<b>Parâmetros:</b>	<b>UASB</b>	<b>FBAS</b>	<b>FBdesn</b>	<b>Unidade</b>
DQO afluente	600	228	91	mg/L
DQO removida	372	137	0,00	mg/L
Eficiência de remoção de DQO	62,00	60,00	0,00	%
DQO efluente	228	91	91	mg/L
N-NO <sub>3</sub> afluente	0,00	0,00	28,05	mg/L
N-NO <sub>3</sub> desnitrificado	0,00	0,00	23,05	mg/L
Eficiência de desnitrificação	0,00	0,00	82,17	%
N-NO <sub>3</sub> efluente	0,00	28,05	5,00	mg/L

Observa-se que, de acordo com o balanço efetuado, o efluente do FBAS (afluente ao módulo desnitrificante) apresenta uma concentração de N-NO<sub>3</sub> de 28,05 mg/L. Considerando que a remoção de nitrato no módulo desnitrificante ocorrerá estritamente por desnitrificação biológica, terão de ser removidos 23,05 mg/L de N-NO<sub>3</sub>, a fim de que o efluente do módulo desnitrificante apresente um teor de N-NO<sub>3</sub> de 5 mg/L (valor convencionado conforme explicado no item 2.3.7). Isso representa uma eficiência de desnitrificação de 82,17%.

Com uma remoção de DQO no reator UASB de 372 mg/L, e considerando a eficiência de recuperação de DQO de 55% (VERONEZ, 2001), tem-se que 205 mg/L de DQO são capturados na forma de metano. Aplicando-se as Equações 7.7 e 7.8 obtêm-se as taxas volumétricas de produção de metano e biogás, respectivamente 78,18 mL de CH<sub>4</sub>/L de efluente tratado e 111,68 mL de biogás/L de efluente tratado; isso resulta em vazões de 281 L de CH<sub>4</sub>/h e 402 L de biogás/h. Esses valores encontram-se resumidos na Tabela 7.4.

**TABELA 7.4 - CAPTURA DE CH<sub>4</sub> E BIOGÁS EM TERMOS DE VOLUME E DQO**

DQO capturada como metano	204,6	mg/L
Volume de CH <sub>4</sub> capturado	78,2	ml/L de efluente
Volume biogás capturado	111,7	ml/L de efluente
Vazão de CH <sub>4</sub> capturado	281	L/h
Vazão de biogás capturado	401	L/h

## 3.2 ESTUDO DA SATISFAÇÃO DA DEMANDA CARBONÁCEA DA DESNITRIFICAÇÃO ACOPLADA AO USO DE METANO

### 3.2.1 Relações C/N primária e efetiva obtidas

Considerando-se que o módulo desnitrificante é capaz de promover a remoção de N-NO<sub>3</sub> desejada (23,05 mg/L), a taxa de desnitrificação ( $R_{desn}$ ) correspondente (aplicação da Equação 7.20), é de 5,93 mol/h. A taxa de metano capturado ( $R_{CH_4cap}$ ), calculada pela Equação 7.19, foi de 11,51 mol/h. Com isso, obtém-se a **C/N primária**  $C/N_{primária} = 1,94$  **mol/mol** (aplicação da Equação 7.21).

Com respeito à relação C/N efetiva, a maior taxa molar de aporte de CH<sub>4</sub> para a fase líquida por coluna foi obtida na simulação considerando 25 colunas de transferência (limite da faixa simulada), correspondendo a um valor  $r_{CH_4} = 0,07$  mol/h. Considerando a taxa de remoção de N-NO<sub>3</sub> por coluna ( $r_{desn} = 0,24$  mol/h), a relação **C/N efetiva obtida foi**  $C/N_{efetiva} = 0,31$  **mol/mol** (aplicação da Equação 7.26).

### 3.2.2 Verificação do atendimento à demanda carbonácea da desnitrificação

De posse das relações C/N primária e efetiva calculadas no item anterior, procedeu-se o confronto com as relações estequiométricas e experimentais reportadas na literatura, conforme explicado no item 2.5.3. Esse confronto permite verificar se as relações molares simuladas seriam suficientes para atender a demanda de um módulo ME-D, tomando-se por base a carga de N-NO<sub>3</sub> afluyente e a qualidade do efluente que se deseja alcançar (5 mg/L de N-NO<sub>3</sub>). A Tabela 7.5 apresenta os resultados dessa verificação.

**TABELA 7. 5 - VERIFICAÇÃO DO ATENDIMENTO À DEMANDA CARBONÁCEA**

Fonte	Relação C/N reportada	Atende à demanda carbonácea?	
		C/N primária	C/N efetiva
Estequiometria da AME-D (Modin et al., 2007)	1,27	sim	não
Estequiometria da ANME-D (Modin et al., 2007)	0,625	sim	não
Werner e Kayser (1991)	12	não	não
Thalasso et al. (1997)	4	não	não
Thalasso et al. (1997)	5,9	não	não
Houbron et al. (1999)	12,7	não	não
Houbron et al. (1999)	11,3	não	não
Houbron et al. (1999)	4,2	não	não
Houbron et al. (1999)	7,7	não	não

Considerando todo o metano capturado a partir do reator UASB, observa-se que apenas as relações C/N estequiométricas são atendidas. Quando considerada a taxa de aporte de metano para a fase líquida (que resulta na relação C/N efetiva), constata-se que esta não atinge níveis que atendam quaisquer das relações C/N referenciadas, sugerindo que o sistema ME-D simulado não seria capaz de sustentar a remoção de N-NO<sub>3</sub> na taxa desejada. Há de se destacar que, nos casos em que existe carbono em quantidade suficiente, para que fossem alcançadas as relações C/N estequiométricas características da AME-D e da ANME-D, seria necessário transferir para a fase líquida 65,40% e 32,19% do metano total capturado, respectivamente, eficiências estas bem além das obtidas nos experimentos realizados.

Diante do cenário exposto no parágrafo anterior, buscou-se mensurar quais as taxas e as eficiências de remoção de N-NO<sub>3</sub> que seriam alcançadas pelo sistema, considerando as relações C/N reportadas (estequiométricas e experimentais) e os cálculos indicados no item 2.5.3 (Equações 7.27 e 7.28). Tais resultados estão apresentados na Tabela 7.6.

**TABELA 7. 6 - TAXAS E EFICIÊNCIAS DE DESNITRIFICAÇÃO PASSÍVEIS DE SEREM ALCANÇADOS NA SIMULAÇÃO**

Fonte	Relação C/N reportada	Taxa máxima de desnitrificação (mol/h)		Eficiência de desnitrificação	
		Primária	Efetiva	Primária	Efetiva
Estequiometria AME-D	1,27	9,06	1,44	100 %	19,94 %
Estequiometria ANME-D	0,625	18,41	2,92	100 %	40,51 %
Werner e Kayser (1991)	12	0,96	0,15	13,30 %	2,11 %
Thalasso et al. (1997)	4	2,88	0,46	39,89 %	6,33 %
Thalasso et al. (1997)	5,9	1,95	0,31	27,05 %	4,29 %
Houbron et al. (1999)	12,7	0,91	0,14	12,56 %	1,99 %
Houbron et al. (1999)	11,3	1,02	0,16	14,12 %	2,24 %
Houbron et al. (1999)	4,2	2,74	0,43	37,99 %	6,03 %
Houbron et al. (1999)	7,7	1,49	0,24	20,72 %	3,29 %

Exceto para as relações C/N estequiométricas, as máximas taxas de desnitrificação supostamente encontradas, tanto primárias quanto efetivas, foram relativamente baixas, resultando em eficiências sempre inferiores a 50%. Nesse contexto, os pontos críticos se delineiam em torno de duas questões centrais:

- “1) o sistema permite a captura de carbono na forma de CH<sub>4</sub> em quantidade suficiente para o suprimento da demanda carbonácea requerida nos processos ME-D’s?  
2) a taxa com que esse carbono é transferido para a fase líquida é capaz de sustentar as taxas de desnitrificação almejadas?”

Em relação à primeira questão, os resultados até então apresentados e discutidos indicam que, se as relações C/N experimentais tiverem de ser atendidas buscando-se razoável remoção de N-NO<sub>3</sub>, um módulo desnitrificante semelhante ao simulado neste estudo não poderá contar com o CH<sub>4</sub> produzido no reator UASB como sendo sua única fonte de carbono. No entanto, ressalta-se que este carbono pode ser utilizado conjuntamente com outras fontes de elétrons, reduzindo assim os gastos inerentes à suplementação carbonácea (usualmente realizada utilizando-se metanol ou etanol). Além disso, pode-se buscar pelo desenvolvimento de sistemas e/ou comunidades microbianas que exijam relações C/N mais próximas das

estequiométricas, de modo a reduzir o déficit de carbono, otimizando assim o processo como um todo.

No tocante à segunda questão levantada, observa-se uma grande disparidade entre as taxas de remoção de N-NO<sub>3</sub> primária e efetiva. Tal disparidade é resultante da baixa taxa de aporte de CH<sub>4</sub> para a fase líquida, devida às limitações de transferência de massa. Como já apontado, isso denota que mesmo com a produção/captura de CH<sub>4</sub> em quantidade suficiente, ele não necessariamente será transferido para a massa líquida em uma taxa capaz de sustentar a remoção de N-NO<sub>3</sub> desejada. Nesse sentido, supondo a viabilização de sistemas capazes de operar com taxas C/N próximas às estequiométricas, uma solução seria ampliar a capacidade de transferência de CH<sub>4</sub> para a massa líquida dos reatores. Na prática, isso seria auxiliado pelo aumento da turbulência do reator, aumento na pressão de forma a maximizar a concentração de saturação, ou pelo aumento da capacidade volumétrica do reator sem, no entanto, aumentar a carga de N-NO<sub>3</sub> afluyente. Além disso, poderiam ser avaliadas outras soluções, como mecanismos de recirculação de biogás (tendo em vista que o biogás de saída do reator desnitrificante ainda apresentaria um alto teor de metano) e/ou aumento da produção/captura de metano no reator UASB.

#### **4. CONCLUSÕES**

Quando almejada a produção de efluentes com baixo teor de N-NO<sub>3</sub> residual (aqui sendo considerada uma concentração final de 5 mg/L), a quantidade de metano hipoteticamente capturada no reator UASB seria capaz de sustentar o fornecimento de carbono para o módulo desnitrificante apenas quando se supõem demandas carbonáceas para a ME-D correspondentes àquelas requeridas estequiometricamente. Contudo, ainda nesses casos, seria necessária a ausência de limitações de transferência de massa no sentido gás-líquido, o que não foi observado experimentalmente.

Quando consideradas as relações C/N experimentais reportadas na literatura, verificou-se que o carbono capturado na forma de metano não seria capaz de atender às demandas carbonáceas para a desnitrificação em nenhum dos casos analisados. Adicionalmente, diante da perspectiva de limitações de transferência de massa, constatou-se que a quantidade de metano que seria efetivamente aportada à fase líquida do módulo desnitrificante não atenderia à demanda carbonácea necessária à viabilização da desnitrificação em níveis tidos como razoáveis, nem mesmo quando consideradas as relações C/N estequiométricas. No contexto de projetos de

sistemas desnitrificantes baseados na tecnologia ME-D, é fundamental que especial atenção seja dada a essa importante limitação, considerando, inclusive, estratégias para otimizar o aporte de metano para a fase líquida.

Dentre tais estratégias podem-se destacar a busca por sistemas biológicos que requeiram relações C/N as mais próximas possíveis às estequiométricas e medidas que aumentem a produção/captura de metano, bem como incremento a capacidade de transferência desse composto para fase líquida dos reatores.

Por fim, ainda que o carbono capturado na forma de metano não sustente, por si só, a demanda carbonácea da desnitrificação do sistema em estudo, convém destacar, por outro lado, que ele pode ser utilizado em conjunto com outras fontes de elétrons. Essa seria uma forma de reduzir a quantidade de suplemento requerido, resultando, assim, em menores custos de processo.

**CONCLUSÕES INTEGRADAS E RECOMENDAÇÕES****1. CONCLUSÕES INTEGRADAS**

A primeira etapa deste trabalho se propôs a estudar um sistema de armazenamento e depuração de biogás, capaz de viabilizar sua obtenção em quantidade e qualidade suficientes para que o mesmo pudesse ser empregado nos ensaios posteriores de transferência de massa. O acompanhamento realizado indicou que o sistema estudado permitiu a preservação do volume do biogás armazenado, bem como promoveu a diminuição dos teores de  $\text{CO}_2$  e a eliminação do  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente gasosa, de modo a assegurar a integridade dos componentes do aparato experimental utilizado.

Verificada a possibilidade de aquisição de biogás em condições satisfatórias do ponto de vista quali-quantitativo, a segunda etapa da pesquisa voltou sua atenção para os ensaios de transferência de massa, os quais tiveram por objetivo primordial o estudo do comportamento da cinética de aporte de metano para a fase líquida, sendo a altura de coluna d'água e as taxas de aplicação de biogás as variáveis contempladas no estudo. Verificou-se que a altura de coluna d'água (mais especificamente, a posição do ponto de amostragem na coluna do reator) tem influência na resposta dos parâmetros cinéticos em relação às variações na taxa de aplicação de biogás. Essa influência foi relacionada à dinâmica das bolhas em ascensão, em especial à coalescência destas. Essa constatação tem implicações práticas no projeto e/ou na avaliação das condições operacionais de reatores concebidos para a desnitrificação metano dependente.

Tomando por base a análise do reator como um todo, o aumento da taxa de aplicação acarretou no aumento dos valores do  $K_{La}$  e da capacidade global de transferência (STR), reduzindo, no entanto, a eficiência de transferência (STE). A  $C_s$  não mostrou tendência conclusiva de comportamento com respeito à variação na taxa de aplicação, assumindo, de modo geral, valores relativamente próximos à concentração de saturação teórica. Diante desta última afirmação, sugere-se que o uso da Lei de Henry constitui uma abordagem razoável para a estimativa da  $C_s$  de reatores concebidos para a desnitrificação metano dependente.

Como resultado do processamento dos dados advindos dos testes de transferência de massa, foi possível modelar, com bom ajuste, a STR como uma função linear da taxa de aplicação de biogás, para o intervalo de vazões estudadas. Esse modelo foi aplicado na etapa subsequente de simulação de um módulo desnitrificante acoplado ao uso de metano como fonte de elétrons.

A última etapa da pesquisa consistiu em simular um sistema que retratasse uma estação de tratamento de esgoto sanitário, operando a nível terciário, contando com um módulo desnitrificante alimentado apenas com o carbono (na forma de metano) produzido pela própria estação. Quando avaliada a capacidade desse sistema sustentar uma taxa de desnitrificação que produzisse um efluente com teores de nitrogênio tidos como satisfatórios, foi constatado que a quantidade de carbono capturada na forma de metano só seria suficiente para suprir a demanda carbonácea pautada nas relações C/N próximas às estequiométricas. No entanto, quando se observa a dinâmica de aporte de metano para a fase líquida, verifica-se que, mesmo nos casos em que se captura carbono em quantidade suficiente, as limitações relativas à cinética de transferência impossibilitam a manutenção de taxas de desnitrificação em níveis tidos como satisfatórios.

Por fim, ressalta-se que as pesquisas que se propõe estudar o uso de metano como fonte alternativa de carbono para a desnitrificação têm se engajado, na maioria dos casos, na busca de respostas a cerca de questões de base do processo como comunidades microbiológicas envolvidas e rotas metabólicas utilizadas, negligenciando, portanto o estudo da viabilidade de sistemas que estariam operando em escala real. Em atendimento a esta lacuna, o presente trabalho mostra que, dentro de determinadas condições – que consideram parâmetros experimentais de transferência de massa e uma configuração razoavelmente típica de sistemas de tratamento de efluentes –, limitações referentes à produção de metano e, mais ainda, à transferência desse composto no sentido gás-líquido, podem ser decisivas na auto sustentabilidade do sistema. Sendo assim, chama-se a atenção para a necessidade de pesquisas que, em complementação às até então normalmente realizadas, se dediquem ao estudo das fragilidades práticas dos sistemas ME-D's, como às aqui levantadas.

## 2. RECOMENDAÇÕES

- Investigar mais taxas de aplicação de biogás no sistema, de forma a obter uma resposta mais representativa da influência desta variável nos parâmetros de transferência de massa;
- Estudar a transferência de metano para efluente secundário, visto que as características da fase líquida podem interferir nos parâmetros cinéticos de transferência;
- Realizar a transferência de massa em condições ambientais controladas, de modo a elucidar os efeitos da temperatura;
- Estudar o reflexo de variações de geometria e escala de reatores no comportamento dos parâmetros cinéticos de transferência;
- Simular e testar experimentalmente sistemas contemplando a recirculação do biogás injetado;
- Avaliar a injeção conjunta de biogás e ar atmosférico na coluna de transferência, de modo a estudar a sinergia do metano e oxigênio no que se refere à transferência destes para a fase líquida, uma vez que essa interação estará presente nos processos ME-D's baseados na oxidação aeróbia do metano (processos AME-D's);
- Realizar experimentos em coluna com biomassa desnitrificante ativa, de forma a considerar a velocidade de consumo do metano na cinética da transferência desse composto para a fase líquida, bem como estudar os efeitos de cisalhamento do biofilme em função da taxa de aplicação de biogás;
- Simular e testar experimentalmente sistemas de suplementação carbonácea nos quais o metano proveniente do biogás seja utilizado em conjunto com outras fontes de carbono, atentando-se para aspectos práticos e econômicos de processo.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. ABREU, L. M. Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación e desnitrificación. In: Taller y Seminario Latino-Americano de Tratamiento Anaeróbico de Águas Residuales, 3, 1994, Montevideo. **Anais...** Montevideo: Universidad de la República, 1994. p. 55-63.
2. AISSE, M. M.; LOBATO, M. B.; BONA, A.; GARBOSSA, L. H. P.; ALEM SOBRINHO, P. Avaliação de sistema reator UASB e Filtro Biológico Aerado Submerso para o tratamento de esgoto sanitário. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2001.
3. ALBERTO, M. C. R.; ARAH, J. R. M.; NEUE, H. U.; WASSMANN, R.; LANTIN, R. S.; ADUNA, J. B.; BRONSON, K. F. A sampling technique for the determination of dissolved methane in soil solution. **Chemosphere - Global Change Science**, v.2, n. 1, p.57-63, jan. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1465997299000446>>.
4. ALÉM SOBRINHO, P.; JORDÃO, E. P. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios – uma análise crítica. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: [s.n] PROSAB, 2001. cap. 9, p. 491-513.
5. ALVES, J.W.S. **Diagnóstico Técnico Institucional da Recuperação e Uso Energético do Biogás Gerado Pela Digestão Anaeróbica de Resíduos**. 2000. 165 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/mudancasclimaticas/biogas/file/docs/artigos\\_dissertacoes/alves.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/mudancasclimaticas/biogas/file/docs/artigos_dissertacoes/alves.pdf)>.
6. APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: DC: APHA, 2005.
7. ARAÚJO, V. L. **Estudo do desempenho de um Biofiltro Aerado Submerso na Oxidação da Matéria Orgânica e Nitrificação Secundária de Esgoto Sanitário da Região Metropolitana de Vitória (ES)**. 1996. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 1996.
8. BANDIPI, A. M.; ELLIOT, D. J. Groundwater denitrification with alternative carbon sources. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 6, p. 237-243, 1998.
9. BAUER, D. G. **Nitrificação do efluente de um reator anaeróbico do tipo UASB e um decantador primário em biofiltros aerados submersos**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 2003.

10. BOF, V. S.; CASTRO, M. S. M.; GONÇALVES, R. F. ETE UASB + Biofiltro Aerado Submerso: Desempenho Operacional com Retorno do Lodo Aeróbio para o UASB. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20, 1999, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 487-497.
11. BOF, V. S.; SANT ANA, T. D. ; WANKE, R. ; SILVA, G. M. ; SALIM, F. P. C. ; NARDOTTO, J. I. O. ; SUZART NETTO, E. ; PEGORETTI, J. M. ETES compactas associando Reatores Anaeróbios e Aeróbios ampliam a cobertura do saneamento no estado do Espírito Santo. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2001.
12. CAMPOS, J. R.; PAGLIUSO, J. D. Tratamento de gases gerados em reatores anaeróbios. In: CAMPOS, J. R. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, PROSAB, 1999. cap. 10, p. 249-270.
13. CCE. Centro para a Conservação de Energia. **Guia Técnico de Biogás**. Algés, Portugal, 2000. 117 p.
14. CHACON, Olga Rojas. Aplicacion de tecnologias de tratamiento anaeróbio para la depuración de águas residuales – experiências em Colômbia. Taller y Seminario Latino-Americano de Tratamiento Anaeróbio de Águas Residuales, 3, 1994, Montevideo. **Anais...** Montevideo: Universidad de la República, 1994.
15. CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 246 p (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 5).
16. CHERNICHARO, C. A. L.; van HAANDEL, A. C.; FORESTI, E.; CYBIS, F. Introdução. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: [s.n] PROSAB, 2001. cap. 1, p. 19-34.
17. CHOI, E.; LEE, H. S.; LEE, J. W.; OA, S. W. Another carbon source for BNR system. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 1-2, p. 363-369, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0273122396005252>>.
18. CODAS, B. V. B. **Avaliação da Transferência de Oxigênio**. 2001. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
19. CODAS, B. V. B; SCHMIDELL, W.; ALÉM SOBRINHO, P. Avaliação da Transferência de Oxigênio em um biorreator aerado submerso com enchimento. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28, Cancun. **Anais...** 2002. Disponível em: <[www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico](http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico)>.
20. COSTA, C.; DIJKEMA, C.; FRIEDRICH, M.; GARCIA-ENCINA, P.; FERNANDEZ-POLANCO, F.; STAMS, A. J. M. Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Heidelberg, v. 53, n. 6, p. 754-762, 2000.

21. CUBA, R. M. F. **Avaliação do Potencial de Uso do Metano como Doador de Elétrons para a Desnitrificação em Reator Anóxico Horizontal de Leito Fixo**. 2005.75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.
22. CUBA, R., M., F. **Utilização do metano como doador de elétrons para remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação em reator operando em bateladas sequenciais**. 2008. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-23102008-093240/pt-br.php>>.
23. CUBA, R., M., F.; DUARTE I., C.; SAAVEDRA, N., K.; VARESCHE, M., B., A. and FORESTI, E. Denitrification coupled with methane anoxic oxidation and microbial community involved identification. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 1, p. 173-182, fev. 2011. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S151689132011000100022&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S151689132011000100022&lng=en&nrm=iso)>.
24. DELAZARE, T. **Desnitrificação de esgoto sanitário tratado a nível secundário através de biofiltros submersos utilizando comparativamente metanol e metano como fonte de carbono**. 2004. 174 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.
25. EISENTRAEGER, A.; KLAG, P.; VANSBOTTER, B.; HEYMAN, E.; DOTT, W. Denitrification of groundwater with methane as sole hydrogen donor. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2261-2267, 2001.
26. FAZOLO, A.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Estimativa dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa em um reator aeróbio de leito fixo utilizado no pós-tratamento de efluente anaeróbio. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**: coletânea de trabalhos técnicos. Belo Horizonte: [s.n] PROSAB, 2001. cap. 22, p. 203-218.
27. FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. Correlações para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás. *Acta Science Technology*, v. 28, n. 1, p. 29-37, 2006. Disponível em: <<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/1282/715>>.
28. GARBOSSA, L. H. P. **Avaliação de sistemas anaeróbio-aeróbio com biomassa imobilizada para remoção de matéria carbonácea e nitrogênio de esgoto sanitário e uso de biogás na desnitrificação**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-23112006-214314/pt-br.php>> .
29. GONÇALVES, R. F. e CHERNICHARO, C. L. Associação em série de reatores UASB e biofiltros aerados submersos para o tratamento secundário de esgoto sanitário. In: Simpósio Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental - ANDIS / ABES / AIDIS, 1997, Ravello. **Anais...** 1997.

30. GONÇALVES, R. F.; ARAÚJO, V. L.; BOF, V. S. Combining upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors and submerged aerated biofilters for secondary domestic wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 71-79, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122399006113>>.
31. GONÇALVES, R. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; NETO, C. O. A., SOBRINHO, P. A.; KATO M. T., COSTA, R. H. R., AISSE, M. M.; ZAIAT, M. Pós-tratamento de reatores anaeróbios por reatores com biofilme. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: [s.n] PROSAB, 2001. cap. 4, p. 171-278.
32. HARTLEY, K.; LANT, P. Eliminating non-renewable CO<sub>2</sub> emissions from sewage treatment: an anaerobic migrating bed reactor pilot plant study. **Biotechnology and Bioengineering**, v.95, n.3, p.384-398, out. 2006.
33. HER, J. J.; HUANG, J. S. (1995). Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. **Bioresource Technology**, v. 54, n. 1, p. 45-51, 1995. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0960852495001131>>.
34. HENZE, M.; HARREMOËS, P.; JANSEN, J. L. C.; ARVIN, E. **Wastewater treatment: biological and chemical processes**. 2. ed. Berlim: Springer-Verlag, 1997, 383 p.
35. HOUBRON, E.; TORRIJOS, M.; CAPDEVILLES, B. An alternative use of biogas applied at the water denitrification. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 115-122, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122399006162>>.
36. HUDSON, N.; AYOKO, G. A. Odour sampling 1: Physical chemistry considerations. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3982-3992. 2008. Disponível em: < <http://eprints.qut.edu.au/9835/1/9835a.pdf>>.
37. ISAACS, S. H.; HENZE, M. (1995). Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. **Water Research**, v. 29, n. 1, p. 77-89, 1995.
38. ISLAS-LIMA, S.; THALASSO, F.; GÓMEZ-HERNANDEZ, J. Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification. **Water Research**, v. 38, n. 1, p. 13-16, jan.2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403004858>>.
39. LETTINGA, G. A good life environment for all through conceptual, technological and social innovations. **Water Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 1-9, 2006.
40. LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of gas absorption. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 1215-1220, dez. 1924. Disponível em: <<http://chemeng.iisc.ernet.in/courses/CH204/crepapers/iec24.pdf>>.

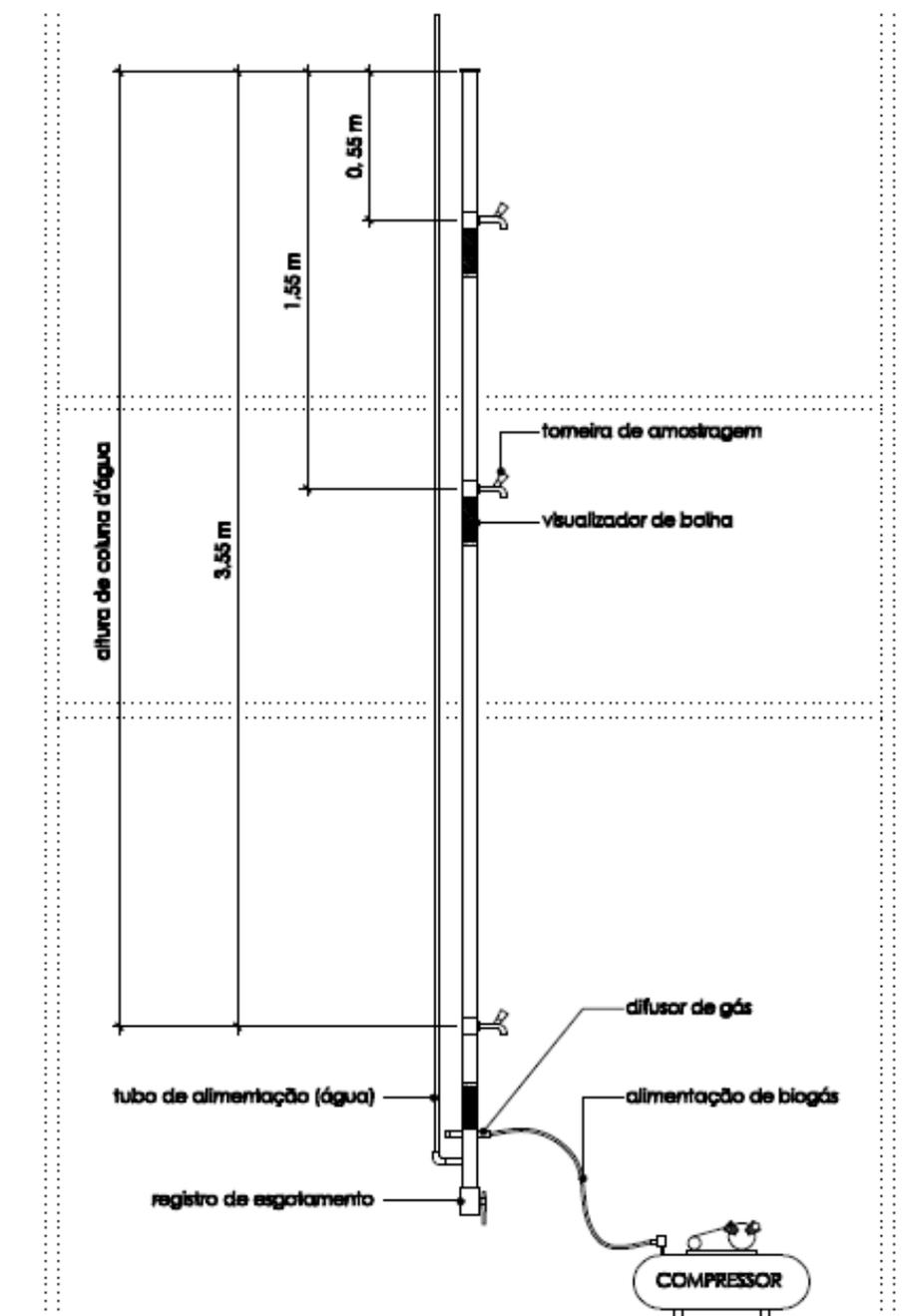
41. MAGALHÃES, E. A.; SOUZA, S. N. M.; AFONSO, A. D. L.; SILVA, J. N. Desenvolvimento e avaliação de um sistema de purificação de biogás: influência da pressão e razão líquido/gás na absorção de CO<sub>2</sub>. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 14, n. 4, p. 226-237, 2006. Disponível em: < <http://br.monografias.com/trabalhos-pdf900/sistema-purificacao-biogas/sistema-purificacao-biogas.pdf>>.
42. McCULLOUGH, B. D.; WILSON, B. On the accuracy of statistical procedures in Microsoft Excel 2003. **Computational Statistics and Data Analysis**, v. 49, p. 1244-1252, 2005. Disponível em: < <http://www.pages.drexel.edu/~bdm25/excel2003.pdf>>.
43. MESCHNER, K. L.; HAMER, G. Denitrification by methanotrophic/methylotrophic bacterial associations in aquatic environments. In: GOLTERMANN, H. L. (Ed.). **Denitrification in the Nitrogen Cycle**. Plenum Press: New York, 1985, p. 257-271.
44. METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. Nova York: McGraw Hill, 2003. 1819 p.
45. MODIN, O.; FUKUSHI, K.; YAMAMOTO, K. Denitrification with methane as external carbon source. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2726-2738, jun. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407001716>>.
46. NADAIS, H.; CAPELA, I.; ARROJA, L.; DUARTE, A. Effects of organic, hydraulic and fat shocks on the performance of UASB reactors with intermittent operation. **Water Science Technology**, v. 44, n. 4, p. 49-56, 2001.
47. PAUSS, A.; ANDRE, G.; PERRIER, M.; GUIOT, S. R. Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process. **Applied and Environmental Microbiology**, v.56, n.6, p.1636-1643, 1990.
48. POPEL, H. J.; WAGNER, M. Modelling of oxygen transfer in deep diffused aeration tanks and comparison with full scale plant data. **Water Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 71-80, 1994.
49. RAGHOEBARSING, A. A.; POL, A.; van de PAS-SCHOONEN, K. T.; SMOLDERS, A. J. P.; ETTWIG, K. F.; RIJPSTRA, I. C.; SCHOUTEN, S.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; OP DEN CAMP, H. J. M.; JETTEN, M. S. M.; STROUS, M. A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification. **Nature**, n. 440, p. 918-921, fev. 2006.
50. RAJAPAKSE, J.P.; SCUTT, J.E. Denitrification with natural gas and various new growth media. **Water Research**, v. 33, n. 18, p. 3723-3734, dez. 1999. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499000883>>.
51. RUIZ, I. et al. Tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas a temperatura ambiente em digestores UASB de laboratorio y planta piloto. In: Seminário Latino Americano de Digestão Anaeróbia, 4, 2000, Recife. **Anais...** Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2000.

52. SÁ, Leandro Melo de. **Modelagem matemática da formação e emissão do gás sulfídrico no tratamento de esgotos domésticos**. 2011. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.
53. SANTOS, S.G.; VARESCHE, M.B.A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Comparison of methanol, ethanol and methane as electron donors of denitrification. **Environmental Engineering Science**, v. 21, n. 3, p. 313-320, 2004.
54. SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotechnologia industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001, v. 2, p. 277-331.
55. SCHMIDELL, W.; SOARES, H.; ETCHEBEHERE, C.; MENES, R. J.; BERTOLA N.; CONTRERAS, E. **Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. Florianópolis: Tribo da Ilha, 2007, 720 p.
56. SCHMIDT, I.; SLIEKERS, O.; SCHMIDT, M.; BOCK, E.; FUERST, J.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S.; STROUS, M. New concepts of microbial treatment process for the nitrogen removal in wastewater. **FEMS Microbiology Reviews** , v. 27, n. 4, p. 481-492, out. 2003.
57. SOUZA, G. S. **Introdução aos modelos de regressão linear e não-linear**. Brasília: EMBRAPA-SPI/EMBRAPA-SEA, 1998. 489 p.
58. SOUZA, C., L. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB**. 2010. 127 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
59. SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. **Bioresource Technology**, v. 61, n. 2, p. 151-157, ago. 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852497000345>>.
60. THALASSO, F.; VALLECILLO, A.; GARCÍA-ENCINA, P.; FDZ-POLANCO, F. The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification. **Water Research**, v. 31, n. 1, p. 55-60, jan. 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313549600228X>>.
61. van HAANDEL, A.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgoto. Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: EPGRAF, 1994, 240 p.
62. van HAANDEL, A.; KATO, M.; von SPERLING, M. Remoção Biológica de Nitrogênio: Aplicações para o Sistema de Lodo Ativado. In: MOTA, S. B.; von SPERLING (Coord). **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. Rio de Janeiro: PROSAB, 2009. cap. 6, p. 174-226.
63. van HAANDEL, A. C. e MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para projetos e operações**. Campina Grande: Epgraf, 1999.

64. VERONEZ, F. A. **Desempenho de um reator UASB tratando esgoto sanitário e realizando concomitantemente o adensamento e a digestão do lodo de descarte de biofiltros aerados submersos.** 2001. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2001.
65. VICTORIA, J. A. R. **Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB.** 2006. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
66. von SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais. 1996, 211 p.
67. von SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. In: **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. v.1, 452 p.
68. WAKI, M.; SUZUKI, K.; OSADA, T.; TANAKA, Y.; IKE, M.; FUJITA, M. Microbiological activities contributing to nitrogen removal with methane: effects of methyl fluoride and tungstate. **Bioresource Technology**, v. 94, n. 3, p. 339–343, set. 2004.
69. WAKI, M.; SUZUKI, K.; OSADA, T.; TANAKA, Y.; 2005. Methane-dependent denitrification by a semi-partitioned reactor supplied separately with methane and oxygen. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 8, p. 921–927, mai. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852404003074>>.
70. WERNER, M.; KAYSER, R. Denitrification with biogas as external carbon source. **Water Science Technology**, v. 23, n. 4-6, p. 701–708, 1991.
71. ZAIAT, M. **Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias.** 1996. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

## Capítulo 10

### APÊNDICE A: Vista da coluna de transferência e de seus componentes

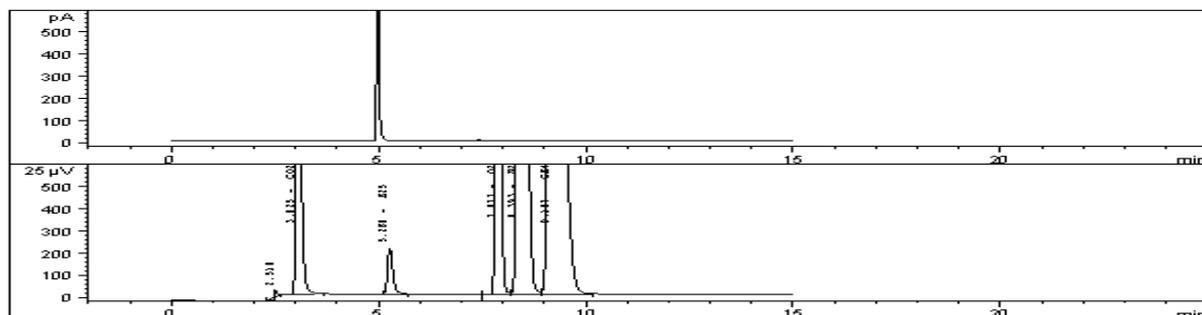


VISTA DA COLUNA DE TRANSFERÊNCIA  
ESCALA 1:25

## APÊNDICE B: Laudos de caracterização do biogás bruto e tratado

Coment: AMOSTRA BIOGAS BRUTO UFES

1



Signal Description : FID1 A, Front Signal

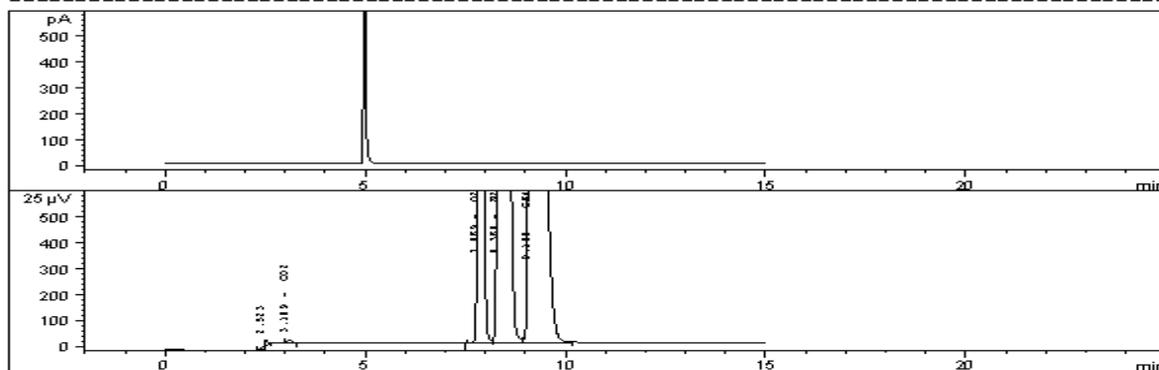
Meas.	Pe	Response	Height	Area	Amount	Compound Na
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	N-C4H10
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C5H12
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C6H6
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C7H8
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C8H10

Signal Description : TCD2 B, Back Signal

Meas.	Pe	Response	Height	Area	Amount	Compound Na
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	H2
3.025	BB	0.000	2144.739	1.634e4	7.0755	CO2
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H4
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H6
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H2
5.268	BB	0.000	206.642	1864.661	1.0193	H2S
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C3H8
7.877	BV	0.000	2459.901	1.900e4	6.0515	O2
8.393	VV	0.000	6273.872	7.586e4	31.8297	N2
9.157	VB	0.001	5081.283	9.564e4	54.0241	CH4
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	CO

Coment: AMOSTRA BIOGAS TRATADO UFES

1



Signal Description : FID1 A, Front Signal

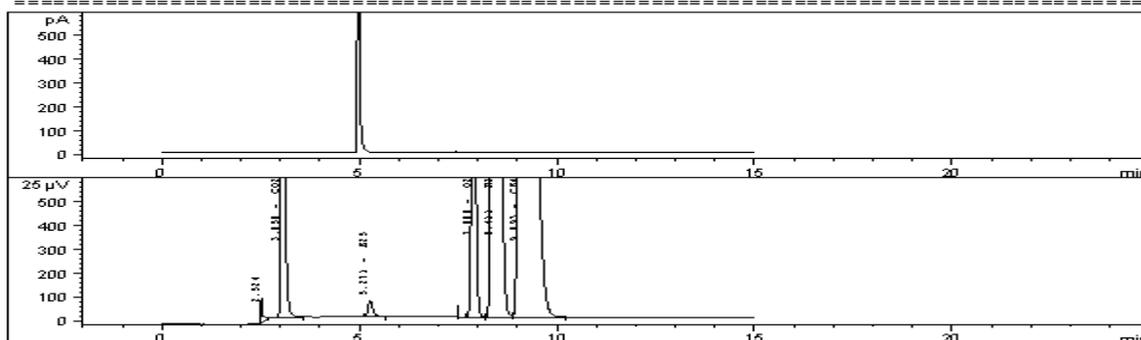
Meas.	Pe	Response	Height	Area	Amount	Compound Na
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	N-C4H10
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C5H12
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C6H6
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C7H8
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C8H10

Signal Description : TCD2 B, Back Signal

Meas.	Pe	Response	Height	Area	Amount	Compound Na
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	H2
3.109	BB	0.000	12.840	85.981	0.0377	CO2
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H4
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H6
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H2
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	H2S
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C3H8
7.869	BV	0.000	2782.389	2.188e4	7.0568	O2
8.360	VV	0.000	7965.237	1.011e5	42.9246	N2
9.180	VB	0.001	4706.207	18.741e4	49.9809	CH4
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	CO

BIOGAS UFES REF 22/07/2011 - GAS BRUTO

1



Signal Description : FID1 A, Front Signal

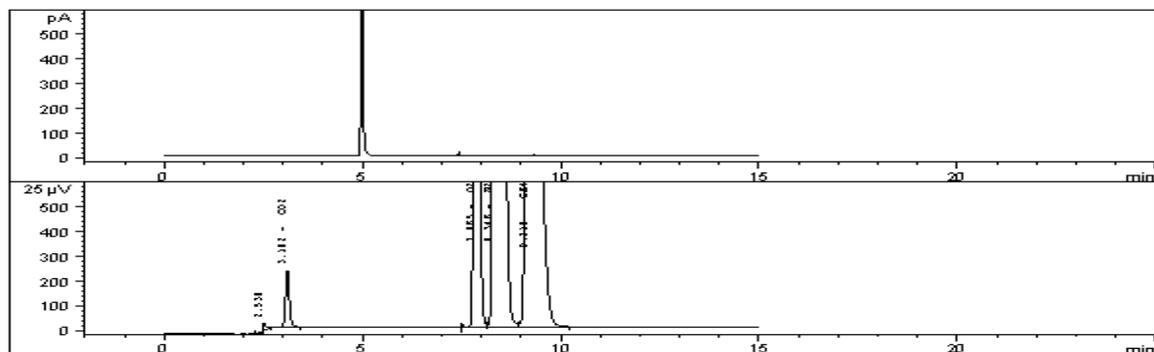
Meas.	Pe	Response	Height	Area	Amount	Compound Na
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	N-C4H10
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C5H12
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C6H6
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C7H8
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C8H10

Signal Description : TCD2 B, Back Signal

Meas.	Pe	Response	Height	Area	Amount	Compound Na
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	H2
3.050	BB	0.000	1205.256	8568.107	3.6800	CO2
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H4
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H6
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H2
5.271	BB	0.000	65.957	601.177	0.3230	H2S
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C3H8
7.888	BV	0.000	1272.400	9521.826	2.9743	O2
8.411	VV	0.000	4951.094	5.749e4	23.9485	N2
9.093	VB	0.001	6242.720	1.235e5	69.0741	CH4
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	CO

BIOGAS UFES REF 22/07/2011 - GAS TRATADO

1



Signal Description : FID1 A, Front Signal

Meas.	Pe	Response	Height	Area	Amount	Compound Na
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	N-C4H10
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C5H12
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C6H6
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C7H8
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C8H10

Signal Description : TCD2 B, Back Signal

Meas.	Pe	Response	Height	Area	Amount	Compound Na
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	H2
3.102	BB	0.000	228.381	1556.171	0.6968	CO2
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H4
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H6
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C2H2
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	H2S
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	C3H8
7.865	BV	0.000	3235.636	2.590e4	8.4347	O2
8.346	VV	0.000	8515.844	1.093e5	47.4807	N2
9.210	VB	0.001	4074.863	7.439e4	43.3877	CH4
0.000		0.000	0.000	0.000	0.0000	CO



## Relatório de Resultado de Análises

Laboratório da Coqueria

04/08/2011 09:45:31

**Identificador:** 2011/8-301  
**Material Identificado:**  
**Área do Produto:** Vendas de Serviços **Material:** Gás  
**Local de Amostragem:** UFES **Tipo de Material:** Extra  
**Data do Registro:** 04/08/2011 09:08:58

**Amostra:** 1

**Comentário:** Bio Gás Bruto - 03/08/2011

**Via Analítica:** Cromatografo

H2	0
CO2	2,88
C2H4	0
C2H6	0
H2S	0,34
C3H8	0
N-C4H10	0
N-C5H12	0
C6H6 em Gás	0
C7H8 em Gás	0
C8H10 em Gás	0
O2	8,2
N2	44,43
CH4	44,14
CO	0
C2H2	0



## Relatório de Resultado de Análises

Laboratório da Coqueria

04/08/2011 09:45:31

**Identificador:** 2011/8-302  
**Material Identificado:**  
**Área do Produto:** Vendas de Serviços **Material:** Gás  
**Local de Amostragem:** UFES **Tipo de Material:** Extra  
**Data do Registro:** 04/08/2011 09:09:57

**Amostra:** 1

**Comentário:** Bio Gás Tratado - 03/08/2011

**Via Analítica:** Cromatografo

H2	0
CO2	2,05
C2H4	0
C2H6	0
H2S	0
C3H8	0
N-C4H10	0
N-C5H12	0
C6H6 em Gás	0
C7H8 em Gás	0
C8H10 em Gás	0
O2	5,45
N2	31,23
CH4	61,21
CO	0
C2H2	0

 <b>Relatório de Resultado de Análises</b> Laboratório da Coqueria		15/08/2011 10:12:38
<b>Identificador:</b> 2011/8-958	<b>Material Identificado:</b>	
<b>Área do Produto:</b> Vendas de Serviços	<b>Material:</b> Gás	
<b>Local de Amostragem:</b> UFES	<b>Tipo de Material:</b> Extra	
<b>Data do Registro:</b> 12/08/2011 16:33:08		
<b>Amostra:</b> 1		
<b>Comentário:</b> Biogás Bruto - 12/08/2011		
<b>Via Analítica:</b> Cromatografo		
CO2	6,63	
H2S	0,66	
O2	3,37	
N2	17,85	
CH4	71,49	

 <b>Relatório de Resultado de Análises</b> Laboratório da Coqueria		15/08/2011 10:12:38
<b>Identificador:</b> 2011/8-959	<b>Material Identificado:</b>	
<b>Área do Produto:</b> Vendas de Serviços	<b>Material:</b> Gás	
<b>Local de Amostragem:</b> UFES	<b>Tipo de Material:</b> Extra	
<b>Data do Registro:</b> 12/08/2011 16:33:47		
<b>Amostra:</b> 1		
<b>Comentário:</b> Biogás Tratado - 12/08/2011		
<b>Via Analítica:</b> Cromatografo		
CO2	0,06	
O2	3,18	
N2	20,57	
CH4	76,19	



## Relatório de Resultado de Análises

Laboratório da Coqueria

24/08/2011 09:10:26

**Identificador:** 2011/8-1947  
**Material Identificado:**  
**Área do Produto:** Vendas de Serviços **Material:** Gás  
**Local de Amostragem:** UFES **Tipo de Material:** Extra  
**Data do Registro:** 24/08/2011 09:07:41

**Amostra:** 1

**Comentário:** Amostra Biogás Bruto UFES - 23/08/2011

**Via Analítica:** Cromatografo

CO2	8,48
H2S	0,74
O2	0,33
N2	3,26
CH4	87,19



## Relatório de Resultado de Análises

Laboratório da Coqueria

24/08/2011 09:10:26

**Identificador:** 2011/8-1948  
**Material Identificado:**  
**Área do Produto:** Vendas de Serviços **Material:** Gás  
**Local de Amostragem:** UFES **Tipo de Material:** Extra  
**Data do Registro:** 24/08/2011 09:08:49

**Amostra:** 1

**Comentário:** Amostra Biogás Tratado UFES - 23/08/2011

**Via Analítica:** Cromatografo

CO2	0,01
O2	4,01
N2	24,42
CH4	71,56



## Relatório de Resultado de Análises

Laboratório da Coqueria

12/09/2011 09:53:07

**Identificador:** 2011/9-947  
**Área do Produto:** Vendas de Serviços  
**Local de Amostragem:** UFES  
**Data do Registro:** 12/09/2011 09:40:57

**Material Identificado:**  
**Material:** Gás  
**Tipo de Material:** Extra

**Amostra:** 1

**Comentário:** BIOGÁS BRUTO - 06/09/2011

**Via Analítica:** Cromatograto

O2	1,12
N2	10,9
CH4	87,98



## Relatório de Resultado de Análises

Laboratório da Coqueria

12/09/2011 09:53:07

**Identificador:** 2011/9-948  
**Área do Produto:** Vendas de Serviços  
**Local de Amostragem:** UFES  
**Data do Registro:** 12/09/2011 09:42:02

**Material Identificado:**  
**Material:** Gás  
**Tipo de Material:** Extra

**Amostra:** 1

**Comentário:** BIOGÁS TRATADO - 06/09/2011

**Via Analítica:** Cromatograto

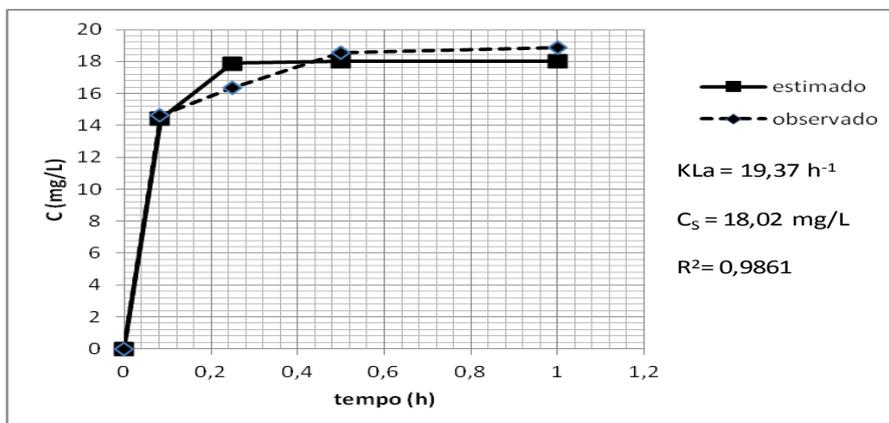
CO2	0,03
O2	5,15
N2	28,56
CH4	66,25

## APÊNDICE C: Resultados dos ensaios de transferência em triplicatas para as três vazões de biogás experimentadas

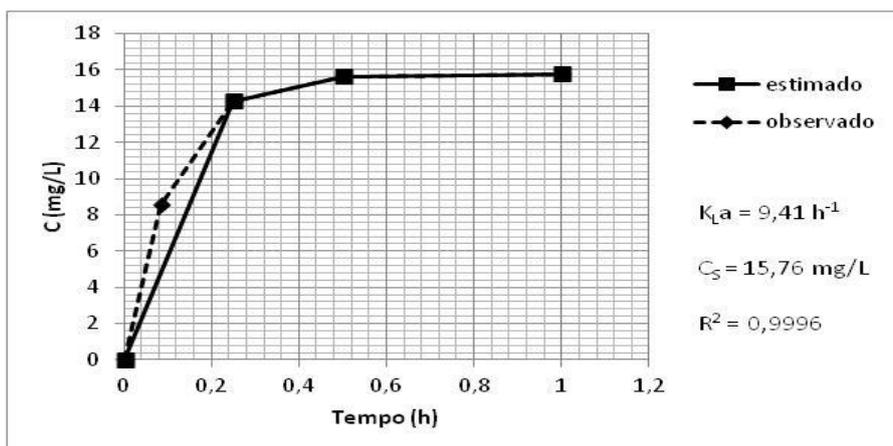
Vazão / taxa de aplicação de biogás		0,35L/min 10,7m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h					0,50L/min 15,3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h					0,80L/min 22,4 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h				
		EXP. A	EXP. B	EXP. C	MÉDIA (mg/L)	DESV. PAD	EXP. A	EXP. B	EXP. C	MÉDIA (mg/L)	DESV. PAD	EXP. A	EXP. B	EXP. C	MÉDIA (mg/L)	DESV. PAD
1 (3,55m)	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	-	11,98	17,27	14,62	3,74	-	12,05	16,64	14,35	3,25	-	14,05	20,11	17,08	4,29
	15	10,35	18,75	19,95	16,35	5,23	16,26	12,66	18,59	15,84	2,99	16,93	15,59	20,55	17,69	2,56
	30	14,31	22,57	18,79	18,55	4,13	16,10	16,90	17,74	16,92	0,82	17,17	16,53	19,95	17,88	1,82
	60	15,71	20,07	20,86	18,88	2,77	16,61	17,29	18,54	17,48	0,98	16,72	16,75	20,96	18,14	2,44
2 (1,55m)	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	-	15,22	16,18	15,70	0,68	-	14,25	13,19	13,72	0,75	12,91	13,23	15,96	14,04	1,67
	15	9,94	16,59	16,38	14,30	3,78	12,82	16,90	21,65	17,12	4,42	15,70	13,76	23,22	17,56	5,00
	30	11,60	17,52	17,22	15,44	3,33	14,31	18,09	20,40	17,60	3,07	16,83	16,33	21,39	18,19	2,79
	60	14,95	16,29	16,49	15,91	0,84	14,87	14,94	-	-	-	25,16	12,39	40,32	25,16	-
3 (0,55m)	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	-	13,78	18,01	13,78	-	-	10,36	10,14	10,25	0,16	16,79	12,71	14,07	13,39	0,96
	15	16,67	14,97	15,95	15,82	1,20	11,96	13,57	13,74	13,09	0,98	14,09	25,98	15,76	20,87	7,23
	30	27,84	24,53	-	26,19	2,34	26,22	14,77	19,06	20,02	5,79	13,96	32,17	16,07	24,12	11,38
	60	26,37	15,93	15,34	26,37	-	27,91	14,54	-	21,23	9,45	13,81	13,84	16,83	16,83	1,73

**Obs.:** As células sinalizadas referem-se aos valores descartados no cálculo das concentrações médias de metano dissolvido, ou dos valores médios de metano dissolvido descartados no cálculo dos parâmetros de transferência, seja por problemas na amostragem ou da consecução das análises, fatores estes que culminaram na falta de resultados ou em resultados significativamente afetados (resultados anômalos).

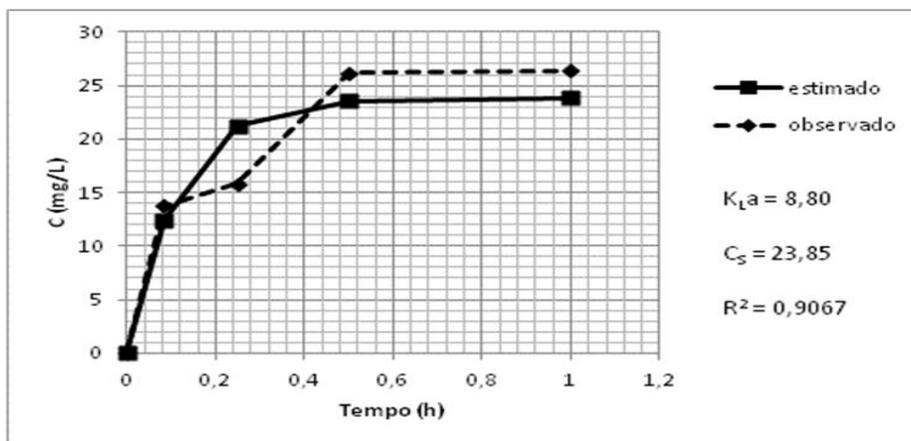
**APÊNDICE D: AJUSTE DE CURVAS DOS PARÂMETROS  $C_S$  E  $K_{LA}$  PARA CADA TORNEIRA E TAXA DE APLICAÇÃO DE BIOGÁS INVESTIGADA**



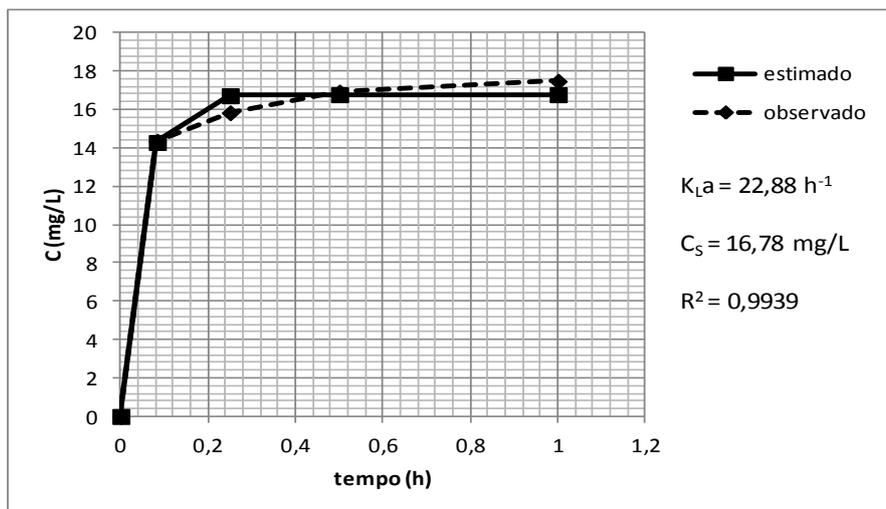
**Ajuste do  $K_{La}$  e  $C_S$  para a taxa de aplicação  $10,7 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$   
Torneira 1 (3,55 metros de coluna d'água)**



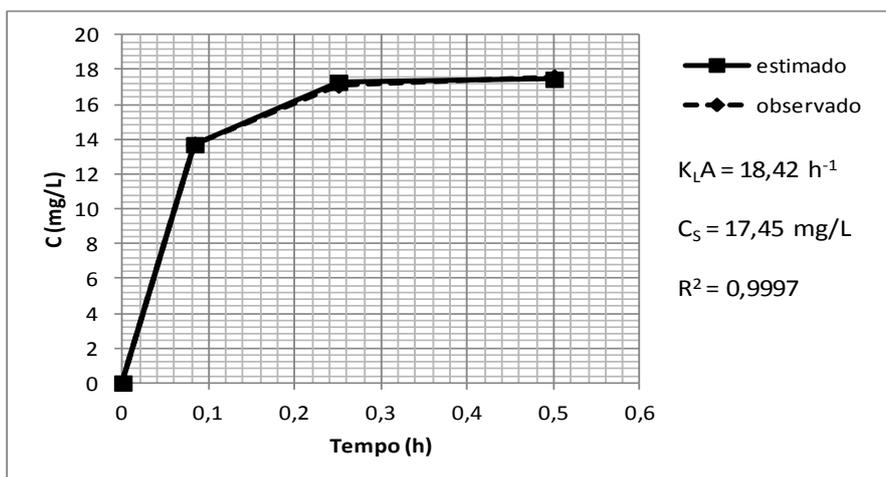
**Ajuste do  $K_{La}$  e  $C_S$  para a taxa de aplicação  $10,7 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$   
Torneira 2 (1,55 metros de coluna d'água)**



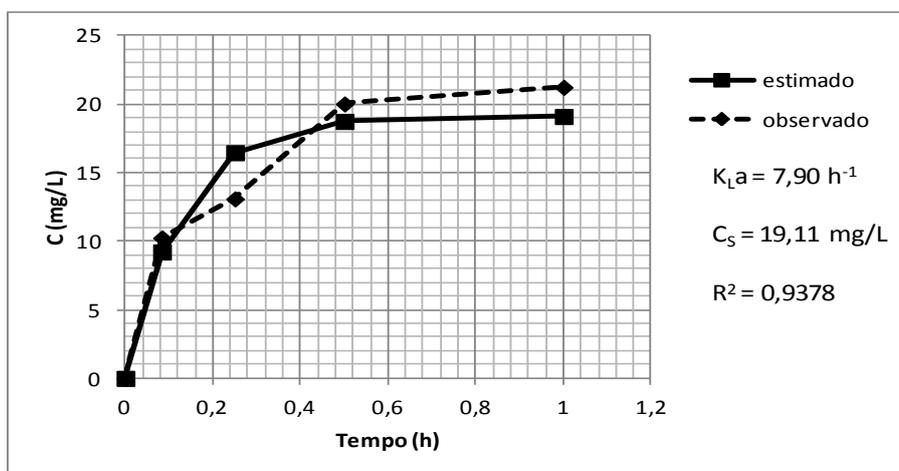
**Ajuste do  $K_{La}$  e  $C_S$  para a taxa de aplicação  $10,7 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$   
Torneira 3 (0,55 metros de coluna d'água)**



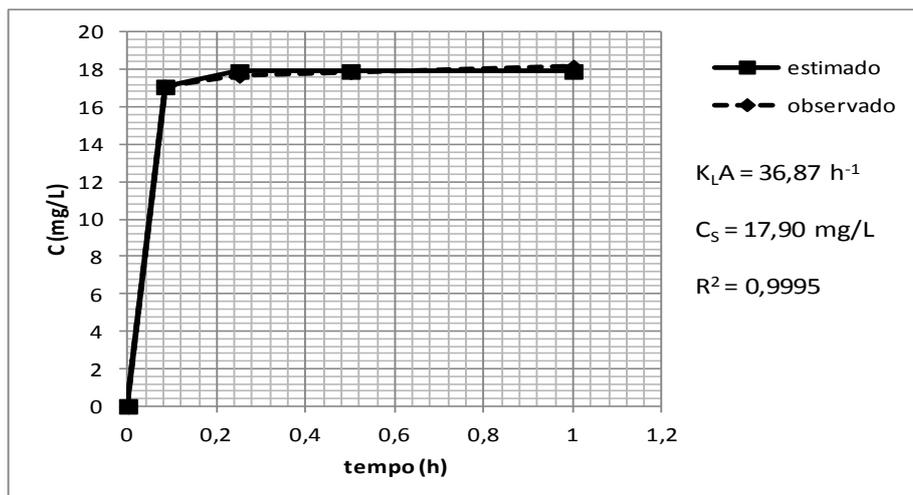
**Ajuste do  $K_{L,a}$  e  $C_S$  para a taxa de aplicação  $15,3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$   
Torneira 1 (3,55 metros de coluna d'água)**



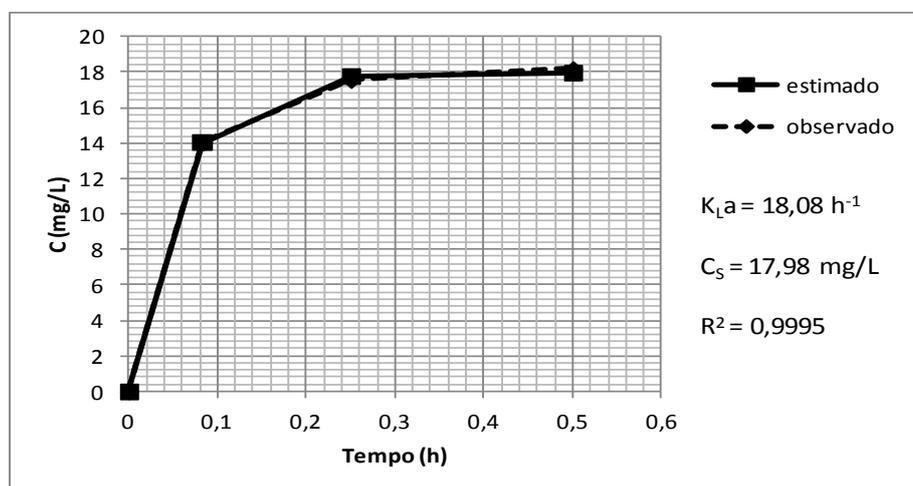
**Ajuste do  $K_{L,a}$  e  $C_S$  para a taxa de aplicação  $15,3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$   
Torneira 2 (1,55 metros de coluna d'água)**



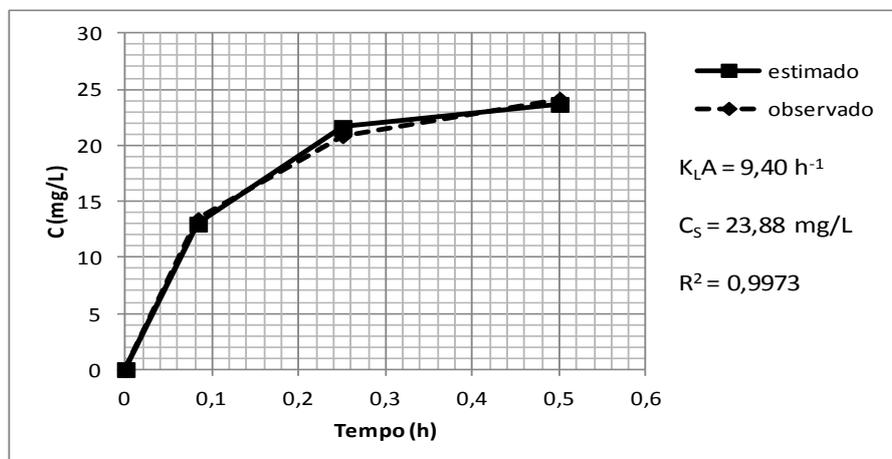
**Ajuste do  $K_{L,a}$  e  $C_S$  para a taxa de aplicação  $15,3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$   
Torneira 3 (0,55 metros de coluna d'água)**



**Ajuste do  $K_{LA}$  e  $C_S$  para a taxa de aplicação  $22,4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$   
Torneira 1 (3,55 metros de coluna d'água)**



**Ajuste do  $K_{LA}$  e  $C_S$  para a taxa de aplicação  $22,4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$   
Torneira 2 (1,55 metros de coluna d'água)**



**Ajuste do  $K_{LA}$  e  $C_S$  para a taxa de aplicação  $22,4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$   
Torneira 3 (0,55 metros de coluna d'água)**