

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

CAMILA MAGRI ELLER

**CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS TRAÇOS INFLUENTES NO
APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS GERADO EM
REATOR UASB NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

**VITÓRIA
2013**

CAMILA MAGI ELLER

**CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS TRAÇOS INFLUENTES NO
APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS GERADO EM
REATOR UASB NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

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 Poluição do Ar.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jane Meri Santos

Coorientadores: Dr^a. Sandra Paule Beghi,

Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves.

**VITÓRIA
2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Tecnológica,
Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

E45c Eller, Camila Magri, 1986-
Caracterização dos compostos traços influentes no aproveitamento energético do biogás gerado em reator UASB no tratamento de esgoto doméstico / Camila Magri Eller. – 2013. 81f. : il.

Orientador: Jane Meri Santos.

Coorientador: Sandra Paule Beghi, Ricardo Franci Gonçalves.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Biogás. 2. Aproveitamento energético. 3. Reator UASB. 4. Elementos traços. I. Santos, Jane Meri. II. Beghi, Sandra Paule. III. Gonçalves, Ricardo Franci. IV. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. V. Título.

CDU: 628

Dedico esse trabalho a meus
pais e a minha irmã, amores da
minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, acima de tudo, por todas as maravilhas de minha vida;

Aos meus pais, Roberto e Shirley, e minha irmã Amanda, pelo incansável e incondicional apoio nesta minha trajetória;

Aos demais familiares, por sempre me incentivarem a continuar;

A minha orientadora Jane Meri Santos, pela confiança, paciência, por todas as orientações sempre importantes e por todo carinho;

Aos meus coorientadores Sandra Paule Beghi e Ricardo Franci Gonçalves, por todos os ensinamentos;

Ao Leandro, pelos valiosos conselhos e dicas;

Aos professores Rodrigo e Neyval, pelas contribuições durante a banca de avaliação;

A minha grande amiga Aretusa, por auxiliar nas etapas de desenvolvimento da pesquisa e por todos os momentos compartilhados;

Aos meus amigos Ademir e Renata por tudo, pelas dicas sempre enriquecedoras, por toda presteza. E também pelas noites sem dormir que passamos estudando;

Ao Elson, cuja ajuda foi valiosíssima, principalmente nos problemas e nos momentos de desespero;

Aos meus amigos de sala do NQualiar: Enilene, Bruno, Edilson, Maria Clara, Milena, Harerton, que fizeram os dias serem mais prazerosos;

Aos outros amigos do NQualiAr: Taciana, Érica, Élson, Nadir, Ayres, Antônio, Fernanda, Alexandre, Melina, Rita, Pedro, Lya, Isabella e demais. Todos os amigos que fiz fez essa experiência ser ainda melhor;

A Rose, pela disponibilidade e por toda a dedicação ao programa;

Aos amigos do PPGEA, do LabSan e do LabGest, por toda a ajuda ou pela simples convivência;

A CESAN e aos seus funcionários por todo apoio: Jurandyr, que foi imprescindível para a realização dos experimentos, Oséias, Juciane, Cláudia, Vinícius, Rafael, e todos os demais. Foi muito bom trabalhar com vocês;

A ArcelorMittal, pela ajuda nas análises cromatográficas;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) e aos professores deste e de outros programas que me ajudaram de alguma forma no desenvolvimento da pesquisa;

As agencias de fomento de bolsas e de pesquisa: CNPq, FINEP e FAPES.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,
não seremos capazes de resolver os problemas causados
pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

RESUMO

Com a perspectiva de aplicação do biogás como recurso energético, verifica-se um crescente interesse em relação à sua composição química específica e às possíveis implicações a respeito de sua utilização. O presente trabalho investiga os compostos traços que influenciam o aproveitamento energético do biogás, dentre eles sulfeto de hidrogênio, siloxanos e compostos halogenados. Na literatura, os trabalhos realizados a respeito de siloxanos no biogás são provenientes de estudos em digestores de lodo, e não do biogás produzido no tratamento de esgoto em si, daí a importância dessa pesquisa. Também são investigados o potencial de aproveitamento e a validação de um modelo para estimativa do balanço de massa de DQO. Foram coletadas amostras de esgoto e de biogás do sistema de tratamento de esgoto doméstico da cidade de Piaçú/ES, composto por pré-tratamento, tratamento anaeróbio (reator UASB) e tratamento aeróbio (filtros biológicos aerados submersos). Foram realizadas análises de DQO total e filtrada, sulfato, sulfeto e sólidos nos esgotos afluente e efluente, e de sólidos e sulfeto precipitado no lodo, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). As amostras do biogás produzido no reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) foram coletadas em sacolas de Nalophan[®] de 10 litros e pré-concentradas em cartuchos adsorvedores Carbopack[™]. As concentrações de sulfeto de hidrogênio, siloxanos e halogenados, assim como as dos principais componentes gasosos (metano e outros), foram analisadas por meio de cromatografia gasosa acoplada aos detectores de condutividade térmica e espectrômetro de massas (TCD e MS). A quantidade de metano capturada no biogás foi de $19,7 \text{ Nm}^3 \text{ dia}^{-1}$ ($0,093 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ de esgoto/ $0,24 \text{ Nm}^3/\text{kgDQO}_{\text{rem}}$), cuja queima liberaria um potência de 8,2 kW na forma de calor (capaz de ser convertida em uma potência de 2,7 kW de energia elétrica). A recuperação de metano e a produção de biogás foram adequadamente estimadas pelo modelo proposto por Lobato, Chernicharo e Souza (2012). De modo geral, foram encontrados siloxanos e compostos halogenados em variedades e concentrações menores que as normalmente reportadas na literatura. A concentração média de sulfeto de hidrogênio foi consideravelmente elevada (2078 ppm), podendo representar uma limitação ao aproveitamento energético do biogás.

Palavras-chave: biogás, compostos traços, aproveitamento energético, reator UASB.

ABSTRACT

Given the perspective of biogas use as energy resource, there has been an increasing interest about the biogas's specific chemical composition and the possible implications regarding its use. This paper investigates the trace compounds which influence the energy recovery from biogas, among them hydrogen sulfide, siloxanes and halogenated compounds. In literature, the papers carried out on siloxanes in biogas come from studies in sludge digesters, and not the biogas produced in sewage treatment itself, hence the importance of this research. The potential use of biogas and validation of a model for estimating COD mass balance in a UASB reactor are also investigated. Biogas and sewage samples were collected from the wastewater treatment plant of Piaçú/ES, composed of pre-treatment, anaerobic treatment (UASB) and aerobic treatment (submerged aerated biological filters). The following analysis were performed, all tests according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005): total and filtered COD, sulfate, sulfide and solids in affluent and effluent sewage; solids and precipitated sulfide in sludge. Samples of biogas produced in the up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor were collected in 10 L Nalophan[®] bags and pre-concentrated in Carbopack[™] sorbent tubes. Concentrations of hydrogen sulfide, halogenated compounds and siloxanes, as well as the main gaseous components (methane and others) were analyzed by gas chromatography coupled to thermal conductivity detector (GC-TCD) or mass spectrometry (GC-MS). The amount of methane in the captured biogas was $19.7 \text{ Nm}^3 \text{ day}^{-1}$ ($0.093 \text{ Nm}^3/\text{m}^3 \text{ sewage} / 0.24 \text{ Nm}^3/\text{kgDQO}_{\text{rem}}$) and its combustion would liberate a power of 8.2 kW as heat, capable of being converted in a power of 2.7 kW of electricity. Methane recovery and biogas production were properly estimated using the mathematical model proposed by Lobato, Chernicharo and Souza (2012). In general, siloxanes and halogenated compounds were found in varieties and concentrations lower than those typically reported in the literature. The concentration of hydrogen sulfide (2078 ppm) was considerably high, which may represent a limitation to the energy use of biogas.

Keywords: biogas, trace compounds, energy recovery, UASB reactor.

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BF - Biofiltro

BRS – Bactérias redutoras de sulfato

CESAN – Companhia Espírito Santense de Saneamento

CFC - Clorofluorcarbonos

CG – Cromatografia gasosa

COV – Compostos orgânicos voláteis

D3 - Hexametilciclotrisiloxano

D4 – Octametilciclotetrasiloxano

D5 - Decametilciclopentasiloxano

DMS - Dimetilsulfeto

DQO – Demanda química de oxigênio

DS – Decantador secundário

EPS – Polímeros extracelulares

ES – Espírito Santo

ETE – Estação de tratamento de esgoto

FBAS – Filtro biológico aerado submerso

FID – Detector de ionização de chama

GEE – Gás do efeito estufa

HCFC – Hidrocarbonetos clorofluorcarbonos

L2 – Hexametildisiloxano

L3 – Octametiltrisiloxano

L4 –Decametiltetrasiloxano

LabSan – Laboratório de Saneamento Ambiental

MS – Espectrômetro de massa

NQualiAr – Núcleo de qualidade do ar

PET – Tereftalato de polietileno

PFPD – Detector fotométrico de chama pulsada

Ppm – Parte por milhão

PVF - Polivinilfluorido

SSF – Sólidos em suspensão fixos

SST – Sólidos em suspensão totais

SSV – Sólidos em suspensão voláteis

ST – Sólidos totais

STF – Sólidos totais fixos

STV – Sólidos totais voláteis

TCD – Detector de condutividade térmica

TMS - Trimetilsilanol

UASB – Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato.	20
Figura 3.2 - Rotas de conversão de matéria orgânica: (a) sistema aeróbio e (b) sistema anaeróbio.	24
Figura 3.3 – Desenho esquemático do reator UASB.	25
Figura 3.4- Relação entre o poder calorífico do biogás e porcentagem de metano em volume.	29
Figura 4.1- Distrito de Piaçú.	38
Figura 4.2- Município de Muniz Freire/ES.	38
Figura 4.3– Reator UASB da ETE Piaçú.	39
Figura 4.4– Filtros biológicos aerados submersos da ETE Piaçú.	39
Figura 4.5– Fluxograma do tratamento da ETE-Piaçú.	39
Figura 4.6– Corte esquemático do reator UASB mostrando os pontos de amostragem.	40
Figura 4.7– Análise de DQO (digestor HACH).	42
Figura 4.8– Absorbância no espectrofotômetro.	42
Figura 4.9– Filtrado das amostras de esgoto.	43
Figura 4.10 – Espectrofotômetro.	43
Figura 4.11– Análise de sulfeto (membranas com precipitado).	44
Figura 4.12– Análise de sulfeto (preparação da solução a ser titulada).	44
Figura 4.13- Análise de sólidos (amostra de esgoto afluente; após tratamento no reator UASB; após tratamento aeróbio).	45
Figura 4.14– Pontos de lodo no reator UASB.	45
Figura 4.15– Aparato experimental para análise de sulfeto metálico no lodo.	47
Figura 4.16– Maceração de membranas para análise do sulfeto metálico.	47
Figura 4.17– Análise de sólidos no lodo da ETE (lodo 1, 2 e 3).	47
Figura 4.18– Queimador de biogás e adaptações para a coleta.	49
Figura 4.19– Sacola de Nalophan® 10 L.	49
Figura 4.20– Cartuchos adsorvedores.	50
Figura 4.21– Amostra de biogás sendo passada para o cartucho adsorvedor.	50
Figura 4.22– Rotas de conversão de DQO e fluxos de metano em reatores UASB.	53
Figura 5.1– Balanço de massa da DQO afluente total estimada pelo modelo.	64

Figura 5.2– Balanço de massa da DQO convertida estimada pelo modelo.....	64
Figura 5.3– Cromatograma obtido no CG-MS.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Entalpia de formação padrão das substâncias envolvidas na combustão do metano.	28
Tabela 3.2- Equivalência de 1 Nm ³ de biogás em relação a outros combustíveis.	29
Tabela 3.3- Propriedades dos siloxanos típicos encontrados no biogás.	33
Tabela 4.1– Principais características do reator UASB da ETE Piaçú.....	40
Tabela 4.2– Parâmetros, metodologia, frequência e pontos amostrais das análises no meio líquido.....	41
Tabela 4.3– Parâmetros, metodologia, frequência e pontos amostrais das análises nos pontos de lodo.	46
Tabela 4.4– Compostos, metodologia, frequência e pontos amostrais das análises de biogás.....	48
Tabela 4.5- Íons alvos dos siloxanos típicos do biogás.	52
Tabela 4.6- Íons alvos dos halogenados típicos do biogás.	52
Tabela 4.7– Equações para cálculo das parcelas envolvidas no balanço de massa da DQO e do potencial de recuperação de energia.	55
Tabela 4.8– Valores e percentuais de perda de metano considerados no modelo.....	57
Tabela 5.1– Estatística descritiva dos parâmetros monitorados na fase líquida afluente, efluente após saída do reator UASB e efluente após saída do FBAS.	58
Tabela 5.2– Eficiência média de remoção de DQO e de sólidos do reator UASB, do FBAS e do sistema UASB+FBAS.	59
Tabela 5.3–Teores de sólidos nas amostras de lodo.....	60
Tabela 5.4– Concentração e taxa de emissão de CH ₄ e H ₂ S no biogás capturado no separado trifásico.	61
Tabela 5.5- Dados de entrada para aplicação do modelo à ETE Piaçú.	63
Tabela 5.6- Composição do biogás produzido na ETE - Piaçú.	65
Tabela 5.7–Concentrações médias de hidrogênio, metano, gás carbônico, oxigênio e nitrogênio no biogás de diferentes plantas de produção.....	65
Tabela 5.8- Teores de siloxanos no biogás de diferentes plantas de produção.	68
Tabela 5.9– Valores medidos no biogás comparados a especificações de algumas aplicações de utilização de biogás.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	PRODUÇÃO DE BIOGÁS NO TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ESGOTO.....	20
3.1.1	<i>Microbiologia dos processos anaeróbios</i>	20
3.1.2	<i>Tecnologias anaeróbias no tratamento de esgoto</i>	23
3.1.3	<i>Reatores UASB</i>	25
3.2	COMPOSIÇÃO E ANÁLISE DO BIOGÁS	26
3.2.1	<i>Composição do biogás</i>	26
3.2.2	<i>Poder calorífico do biogás</i>	27
3.2.3	<i>Compostos traços e seus efeitos</i>	29
3.2.4	<i>Análise do biogás</i>	33
3.3	APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS	34
3.4	OPÇÕES DE TRATAMENTO PARA O BIOGÁS	35
4	METODOLOGIA	38
4.1	LOCAL DE ESTUDO	38
4.2	ANÁLISES LABORATORIAIS E DE CAMPO DAS AMOSTRAS NA FASE LÍQUIDA.....	40
4.2.1	<i>Amostragem e preservação</i>	40
4.2.2	<i>Demanda Química de Oxigênio</i>	41
4.2.3	<i>Sulfato</i>	42
4.2.4	<i>Sulfeto total</i>	43
4.2.5	<i>Sólidos em suspensão totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV) na fase líquida</i>	44
4.3	ANÁLISES LABORATORIAIS DAS AMOSTRAS DE LODO.....	45
4.3.1	<i>Amostragem</i>	45
4.3.2	<i>Sulfeto metálico</i>	46
4.3.3	<i>Sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV)</i>	47
4.4	MEDIÇÕES QUANTITATIVAS E QUALITATIVAS DO BIOGÁS	48

4.4.1	<i>Coleta de biogás</i>	48
4.4.2	<i>Determinação da composição do biogás por cromatografia gasosa</i>	49
4.5	VALIDAÇÃO DO MODELO PROPOSTO POR LOBATO, CHERNICHARO E SOUZA (2012) PARA ESTIMATIVA DO BALANÇO DE MASSA DE DQO	52
5	RESULTADOS	58
5.1	PRODUÇÃO DE METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO EM UM REATOR UASB TRATANDO ESGOTO DOMÉSTICO	58
5.1.1	<i>Desempenho do sistema UASB+FBAS</i>	58
5.1.2	<i>Produção de CH₄ e H₂S e aproveitamento energético</i>	61
5.1.3	<i>Avaliação do modelo proposto por Lobato, Chernicharo e Souza (2012) para estimativa do balanço de massa de DQO</i>	62
5.2	COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS E COMPOSTOS TRAÇOS INFLUENTES EM SEU APROVEITAMENTO ENERGÉTICO	65
5.2.1	<i>H₂S, CH₄, CO₂, N₂ e O₂</i>	65
5.2.2	<i>Halogenados</i>	67
5.2.3	<i>Siloxanos</i>	68
5.2.4	<i>Influência dos compostos traços no aproveitamento energético e possíveis tratamentos para sua remoção</i>	71
6	CONCLUSÕES	74
7	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
8	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas aeróbios são os mais utilizados dentre os tratamentos de esgoto, entretanto, as vantagens da digestão anaeróbia tais como balanço energético favorável, menor produção de biomassa, menor necessidade de nutrientes, maior carga volumétrica e possibilidade de tratamento da maioria dos compostos orgânicos fazem com que a utilização desse sistema seja também uma opção frequente (CHERNICHARO, 2007). Ainda que, normalmente, as unidades anaeróbias de tratamento exijam um pós-tratamento aeróbio (para complementar a remoção de matéria orgânica e/ou promover a remoção de nutrientes e patógenos), sua utilização reduz significativamente a produção de lodo, o consumo energético e a exigência de área de instalação do sistema como um todo (CHERNICHARO, 2007).

Durante a digestão anaeróbia da matéria orgânica é formada uma mistura gasosa denominada biogás. A composição do biogás varia entre as diferentes fontes, e também ao decorrer do tempo para uma mesma fonte, devido às mudanças nas condições do processo e nas matérias primas (RASI, LANTELA e RINTALA, 2011). Segundo Noyola, Morgan-Sagastume e López-Hernández (2006), o biogás produzido em reatores anaeróbios de tratamento de esgotos domésticos apresenta composição geral de 70 a 80% de metano, 5 a 10% de dióxido de carbono e de 10 a 25% de nitrogênio (dissolvido no esgoto doméstico).

O biogás tem sido utilizado em muitos países como fonte de energia alternativa, e muitos estudos têm sido realizados a fim de verificar a viabilidade ambiental e econômica dessa utilização (TSAGARAKIS, 2007; BORGES *et al.*, 2009; PÖSCHL, WARD e OWENDE, 2010; ARTHUR, BAIDOO e ANTWI, 2011; BÖRJESSON e AHLGREN, 2012; FERREIRA, MARQUES e MALICO, 2012). Estima-se que no Brasil o potencial de produção de metano nas estações de tratamento de efluentes seja de até $7,3 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ (ZANETTE, 2009). O aproveitamento energético do biogás gerado pela digestão anaeróbia de resíduos apresenta vantagens de cunho econômico e ambiental, uma vez que constitui um recurso renovável e de baixo custo, colabora com a não dependência em relação aos combustíveis fósseis e contribui para a viabilidade econômica dos aterros sanitários e estações de tratamento de efluentes. As emissões efetivas de gases de efeito estufa provenientes da queima do biogás podem ser consideradas nulas, pois, por se tratar de um recurso renovável, o CO_2 liberado na queima havia sido previamente fixado da atmosfera, completando um ciclo, de modo geral, fechado.

Apesar das vantagens de seu aproveitamento energético, o biogás apresenta em sua constituição alguns compostos que podem interferir nesse processo. Sulfeto de hidrogênio, siloxanos e compostos halogenados têm sido referidos como os principais compostos prejudiciais ao aproveitamento do biogás, pois geram danos aos motores e materiais ao serem queimados (SCHWEIGKOFER e NIESSNER, 1999; DEWIL, APPELS e BAEYENS, 2006; ARNOLD, 2009; RASI, 2009; KYMÄLÄINEN *et al.*, 2012; PIECHOTA, IGLINSKI e BUCZKOWSKI, 2013). Durante o processo de combustão do biogás, o sulfeto de hidrogênio e os compostos halogenados formam ácidos corrosivos, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fluorídrico, os quais causam problemas de corrosão em materiais e equipamentos (DEWIL, APPELS e BAEYENS, 2006). O sulfeto de hidrogênio é geralmente encontrado em todos os tipos de biogás, enquanto que os siloxanos e os halogenados são mais encontrados em aterros sanitários e na digestão de resíduos urbanos e industriais, incluindo a digestão anaeróbia de lodos (ARNOLD, 2009).

Desde a década de 1980, os siloxanos presentes no biogás de aterro sanitário são alvos de particular interesse (SCHWEIGKOFER e NIESSNER, 1999). Os siloxanos são apontados como a classe de compostos mais prejudicial ao aproveitamento do biogás (OHANNESSIAN *et al.*, 2008; MATSUI e IMAMURA, 2010). Na combustão do biogás, os siloxanos se transformam em dióxido de silício (sílica), o qual leva ao desgaste das peças móveis de um motor formando incrustações nas superfícies expostas, e também atua como um isolante térmico e elétrico (NARROS *et al.*, 2009). Como resultado, o desempenho do motor de combustão pode ser grandemente reduzido e os catalisadores de pós-combustão podem tornar-se menos eficazes (NARROS *et al.*, 2009).

Os estudos reportados na literatura a respeito de compostos traços no biogás, com exceção do sulfeto de hidrogênio, normalmente se referem ao biogás produzido em digestores anaeróbios de lodo (e.g., RASI, VEIJANEN, RINTALA, 2007; ARNOLD e KAJOLINNA, 2010; MATSUI e IMAMURA, 2010; RASI, LEHTINEN e RINTALA, 2010; KYMÄLÄINEN *et al.*, 2012; PIECHOTA, IGLINSKI e BUCZKOWSKI, 2013) e em aterros sanitários (NARROS *et al.*, 2009; PIECHOTA, HAGMANN e BUCZKOWSKI, 2012; SEVIMOGLU e TANSEL, 2013), e não em reatores para tratamento do esgoto propriamente dito. Em países com condições favoráveis de temperatura, como o Brasil, os sistemas anaeróbios para tratamento de esgoto, em particular os reatores de manta de lodo (*Up flow Anaerobic Sludge Blanket* - UASB), passaram a ocupar uma posição de destaque (CHERNICHARO, 2007).

Nesses sistemas, a geração de biogás ocorre nos reatores anaeróbios que tratam o esgoto, podendo apresentar composição diferente do biogás proveniente da digestão do lodo e da decomposição de resíduos em aterros sanitários.

Diante do exposto, o presente estudo objetivou avaliar a produção de biogás em um reator UASB no tratamento de esgoto doméstico e analisar os compostos traços que influenciam em seu aproveitamento energético. A quantificação do biogás e a determinação de sua composição química específica são fundamentais para o planejamento da utilização mais viável do biogás. A análise de sulfeto de hidrogênio, siloxanos e halogenados é necessária para prevenir futuros danos a motores de combustão usados para geração de energia e selecionar as técnicas apropriadas para remoção dessas impurezas.

Esta dissertação se estruturou em sete capítulos, sendo que, após esta introdução, no segundo capítulo são mostrados os objetivos geral e específicos. No terceiro capítulo, é desenvolvida uma revisão bibliográfica que visa dar suporte às posteriores discussões dos resultados. No quarto capítulo, uma descrição geral do material e métodos que serviram de suporte para os objetivos específicos. No capítulo 5 são discutidos os resultados encontrados e no capítulo 6 são apresentadas as conclusões. O capítulo 7 contém as referências bibliográficas utilizadas durante o trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em quantificar o biogás produzido por um reator UASB no tratamento de esgoto doméstico e analisar os compostos traços presentes no biogás que interferem seu aproveitamento energético.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a produção de biogás, metano e sulfeto de hidrogênio no reator UASB, estimando o potencial de aproveitamento energético do biogás;
- Determinar a composição do biogás através de análise cromatográfica;
- Analisar a presença e a concentração dos compostos traços de maior interesse quanto ao aproveitamento energético e os tratamentos mais adequados;
- Avaliar a remoção de matéria orgânica e sólidos em um sistema de tratamento de esgoto doméstico constituído por um reator UASB associado em série com filtros biológicos aerados submersos, a fim de verificar as eficiências de tratamento;
- Validar o modelo proposto por Lobato, Chernicharo e Souza (2012) para estimativa do balanço de massa de DQO e recuperação de metano em reator UASB através da comparação com dados experimentais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de biogás no tratamento anaeróbio de esgoto

3.1.1 Microbiologia dos processos anaeróbios

A digestão anaeróbia é um processo biológico complexo que envolve uma série de microrganismos e reações em ausência de oxigênio molecular. Como resultado, a matéria orgânica presente no esgoto é convertida em produtos como metano, gás carbônico, sulfeto de hidrogênio, amônia, água e também utilizada no crescimento bacteriano (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). A Figura 3.1 ilustra as principais conversões que ocorrem no processo de tratamento anaeróbio.

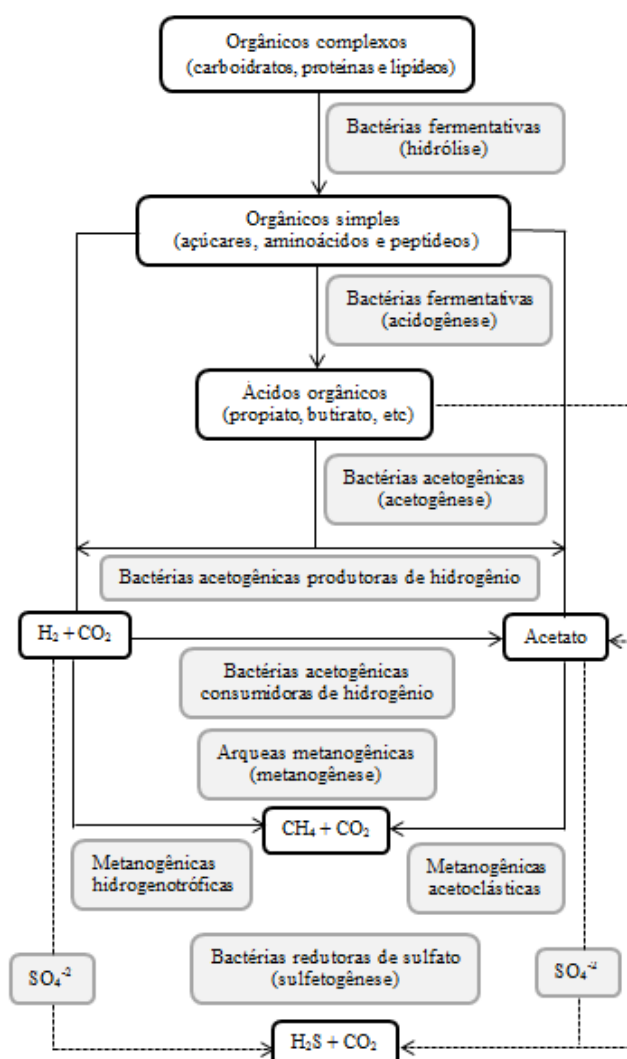


Figura 3.1 - Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato.

Fonte: Adaptado de CHERNICHARO (2007).

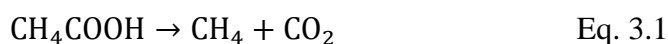
Como observado na Figura 3.1, na hidrólise, através da ação de enzimas hidrolíticas, as bactérias fermentativas transformam os polímeros (carboidratos, proteínas e lipídeos), que são compostos particulados mais complexos, em monômeros solúveis (açúcares, aminoácidos e peptídeos). Esses subprodutos são assimilados pelos microrganismos e metabolizados no interior das células (METCALF e EDDY, 2003; CHERNICHARO, 2007).

Na etapa denominada acidogênese, os compostos hidrolisados são fermentados em ácidos orgânicos (acético, propiônico, butírico), álcoois (etanol, metanol), amônia, hidrogênio e dióxido de carbono, além de novas células bacterianas. O acúmulo de ácidos voláteis pode ter um efeito extremamente desfavorável sobre a digestão anaeróbia se a capacidade de tamponamento for extrapolada e o pH descer para níveis desvantajosos (SAWYER e McCARTY, 1978). A fermentação acidogênica é realizada por um grupo diversificado de bactérias, sendo a maioria facultativa, o que é importante nos sistemas de tratamento anaeróbio de esgoto já que o oxigênio dissolvido eventualmente presente poderia se tornar uma substância tóxica.

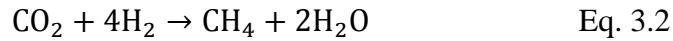
A acetogênese é a conversão dos produtos da acidogênese em compostos que formam os substratos para a produção de metano: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Aproximadamente 70% da DQO originalmente presente converte-se em ácido acético, enquanto que o restante da capacidade de doação de elétrons é concentrado no hidrogênio formado (McCARTY, 1971). Logo, a remoção de DQO da fase líquida depende, sobretudo, da conversão de acetato em metano, o que é realizado pelos organismos metanogênicos acetoclásticos (CHERNICHARO, 2007).

A metanogênese consiste na etapa final do processo global de degradação anaeróbia dos compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono. As *archeas* metanogênicas são divididas em dois grupos principais de acordo com o substrato que utilizam:

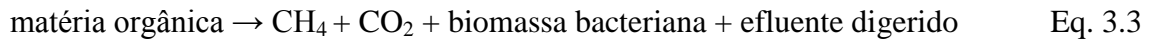
- Metanogênicas acetoclásticas, que utilizam acetato (CH_3COOH) como fonte de carbono e energia, produzindo gás carbônico (CO_2) e metano (CH_4).



- Metanogênicas hidrogenotróficas, que utilizam o gás carbônico (CO_2) como fonte de carbono e acceptor final de elétrons, e o hidrogênio (H_2) como fonte de energia (agente redutor). Parte do CO_2 reage com o H_2 para produzir CH_4 .



De um modo geral, a digestão anaeróbia pode ser sintetizada na seguinte equação:



Além dos processos descritos acima, também pode ocorrer na digestão anaeróbia uma etapa denominada sulfetogênese. Nesse processo, sulfato, sulfeto e outros compostos sulfurados presentes no esgoto são utilizados como aceptores de elétrons pelas bactérias sulforedutoras (BRS) durante a oxidação de compostos orgânicos e são convertidos em sulfeto de hidrogênio (H_2S). Essas bactérias são estritamente anaeróbias e consideradas um grupo muito versátil de microrganismos, capazes de utilizar um grande número de substratos, incluindo toda a cadeia de ácidos orgânicos voláteis, ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos. Por ser capaz de utilizar acetato e hidrogênio, esse grupo de bactérias compete pelo substrato com as metanogênicas. Com a presença de sulfato em águas residuárias, muitos dos compostos intermediários, formados através das rotas metabólicas descritas anteriormente, passam a ser utilizados pelas BRS, provocando uma alteração das rotas metabólicas no digestor anaeróbio (CHERNICHARO, 2007).

3.1.1.1 Fatores que influenciam a produção do biogás

Uma vez que a produção de biogás é realizada por bactérias, fatores interferentes nas atividades anaeróbias também afetarão a produção do biogás (CASSINI, 2003; CHERNICHARO, 2007). Os microrganismos metanogênicos são particularmente vulneráveis às mudanças nas condições ambientais. Os parâmetros considerados mais importantes e que devem ser controlados são:

- Nutrientes - É importante que o reator disponha de quantidade satisfatória dos nutrientes essenciais para as bactérias, estabelecidos de acordo com a composição química das células microbianas. Dentre eles, destacam-se nitrogênio, fósforo, potássio e enxofre. Os esgotos sanitários domésticos, ao contrário de efluentes industriais, geralmente apresentam nutrientes em concentrações adequadas, sem limitações para o processo de digestão anaeróbia. Os dejetos humanos e de animais são as principais fontes de nitrogênio no esgoto, e os demais polímeros presentes

representam a principal fonte de carbono.

- Temperatura- Os microrganismos metanogênicos são bastante sensíveis a alterações de temperatura. Apesar de existirem três faixas de temperatura nas quais as bactérias conseguem se manter, faixas psicrófila (4-15°C), mesófila (20-40°C) e termófila (45-70°C), existe uma temperatura ótima na qual o crescimento é máximo. A temperatura, além de influenciar no metabolismo das bactérias, também tem efeito na solubilidade dos compostos gasosos no efluente líquido, o que pode alterar a concentração dos compostos no biogás.
- pH- Assim como acontece com a temperatura, também existe um pH ótimo no qual a produção de metano é maior. Essa faixa varia entre pH 6,5 e 8. Entretanto, bactérias produtoras de ácidos podem operar mesmo em pH com valores abaixo de 4,5. E quando isso acontece, a metanogênese é inibida e a produção de ácidos continua, propiciando falha no sistema.

3.1.2 Tecnologias anaeróbias no tratamento de esgoto

Segundo van Haandel e Lettinga (1994), os processos de tratamento têm o objetivo de diminuir o potencial poluidor do esgoto antes que ele retorne ao meio ambiente, geralmente, pela separação dos materiais sólidos por meio de processos físicos, químicos e biológicos, existindo vários processos que se diferenciam.

A tecnologia anaeróbia de tratamento de esgotos domésticos é bastante utilizada no Brasil, devido às condições climáticas favoráveis, associado às vantagens desse sistema, como baixo custo de implantação e operação, baixa produção de lodo e baixo consumo de energia (CHERNICHARO, 2007). Pode-se observar na Figura 3.2, a diferença das rotas de conversão da matéria orgânica nos sistemas anaeróbios e aeróbios.

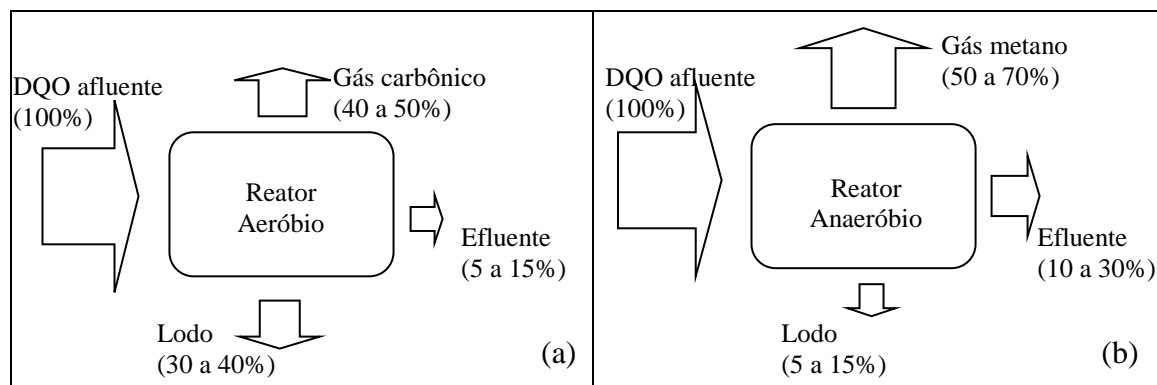


Figura 3.2 - Rotas de conversão de matéria orgânica: (a) sistema aeróbio e (b) sistema anaeróbio.

Fonte: CHERNICHARO (2007).

Observa-se que na digestão anaeróbia, do total de matéria orgânica que entra no sistema, a maior parte (50 a 70%) é convertida em metano e apenas uma pequena parcela é transformada em novas células microbianas (5 a 15%). O material não convertido em biogás ou biomassa sai do reator como material não degradado (10 a 30%). Por outro lado, os sistemas aeróbios são capazes de atingir níveis de eficiência de remoção de matéria orgânica superiores, porém, nesse tratamento, há grande produção de sólidos (30 a 40%) e o gás formado na degradação da matéria orgânica é constituído essencialmente de gás carbônico, impossibilitando seu aproveitamento energético.

O processo de remoção de DQO, anaeróbio ou aeróbio, representa um impacto no que diz respeito às emissões de gases do efeito estufa (KELLER e HARTLEY, 2003). O metano, produzido na digestão anaeróbia possui um potencial de aquecimento 21 vezes maior que o gás carbônico. Porém, esse gás, por apresentar potencial energético elevado, pode ser recuperado como fonte de energia. Quando comparado ao tratamento aeróbio, que emite um volume de CO₂ muito mais elevado e ainda utiliza energias fósseis na produção de energia necessária ao processo, os sistemas anaeróbios têm maior potencial de sustentabilidade.

Dentre os sistemas de tratamento anaeróbio existem as lagoas anaeróbias, os tanques sépticos, os filtros anaeróbios e os reatores chamados de alta taxa, capazes de receber maiores quantidades de carga orgânica por unidade volumétrica de reator. Esse é o caso dos reatores UASB (*Up flow Anaerobic Sludge Blanket*), que são sistemas de tratamento de esgoto bastante utilizados no Brasil (CHERNICHARO, 2007).

3.1.3 Reatores UASB

O reator anaeróbico de fluxo ascendente e manta de lodo, mais conhecido como reator UASB foi desenvolvido por Gatz e Lettinga, na Universidade de Wageningen, Holanda. Esse biodigestor trouxe grandes avanços para a área de tratamento de efluentes, pois passou a oferecer muitas vantagens até então desconhecidas, como baixo custo operacional, baixo consumo de energia, maior estabilidade do processo, entre outras (HIRATA, CRAVEIRO e SOARES, 1986).

Chernicharo (2007) descreve didaticamente o princípio de funcionamento do reator UASB. O processo consiste em um fluxo ascendente de esgoto passando através de uma região de lodo de elevada atividade, com um perfil de sólidos variando de mais denso no fundo do reator (leito de lodo), até um lodo mais disperso no topo do reator (manta de lodo). A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas essas zonas de lodo e a mistura do sistema é realizada pelo fluxo ascendente do efluente e das bolhas de gás. Uma inovação do reator UASB é a existência de um separador trifásico, que permite que as partículas de lodo retornem à zona de digestão, garantindo um tempo de retenção de sólidos adequada e a obtenção de altas concentrações de lodo anaeróbico no reator, além de permitir que o biogás se desprenda da fase líquida, possibilitando sua captura. A Figura 3.3 apresenta o desenho esquemático do reator UASB.

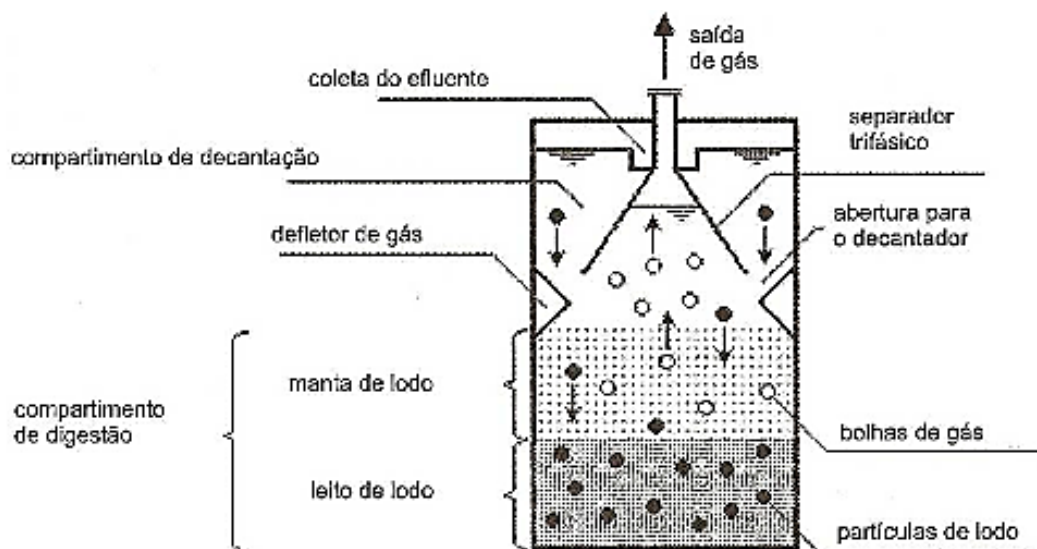


Figura 3.3 – Desenho esquemático do reator UASB.
Fonte: CHERNICHARO (2007).

A eficiência do processo de tratamento, além de depender da temperatura e acidez do meio, é altamente dependente do tempo de detenção hidráulica, ou seja, o tempo disponível para que as bactérias utilizem o substrato (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Os tratamentos anaeróbios dificilmente são capazes de remover matéria orgânica de acordo com os padrões exigidos pela legislação ambiental. Por esse motivo, é importante uma associação com um pós-tratamento aeróbio dos efluentes. Além da remoção da matéria orgânica excedente, o pós-tratamento também possibilita a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e patógenos (bactérias, vírus, protozoário e helmintos), que são pouco afetados no tratamento anaeróbio. (CHERNICHARO, 2007)

Um sistema híbrido anaeróbio/aeróbio que é utilizado no Brasil e que constitui um dos principais tratamentos de águas residuárias no estado do Espírito Santo é a associação entre reator UASB e filtro biológico aerado submerso (FBAS). Esses sistemas são capazes de manter condições operacionais estáveis, independentemente das variações da carga afluente e da recirculação do lodo aeróbio descartado do biofiltro, resultando em concentrações médias de DQO e SST no efluente final usualmente abaixo de 90 mgDQO L⁻¹ e 30 mgSST L⁻¹ (GONÇALVES *et al.*, 2000). Estudos realizados por Bastos *et al.* (2005) confirmaram o bom desempenho do sistema UASB + FBAS para o tratamento de esgotos sanitários, porém indicam a necessidade de otimização operacional em relação ao descarte de lodo a fim de se alcançar uma melhor eficiência do sistema.

3.2 Composição e análise do biogás

3.2.1 Composição do biogás

Como já mencionado, o biogás é produzido na fase metanogênica do metabolismo anaeróbio, que converte acetato e hidrogênio, produzidos em etapas anteriores da digestão anaeróbia, em metano e gás carbônico (CHERNICHARO, 2007). Produtos intermediários também são formados, incluindo sulfeto de hidrogênio e outros constituintes de menores concentrações no biogás, como compostos orgânicos voláteis (COV), siloxanos, nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂), vapor d'água, oxigênio (O₂), monóxido de carbono (CO), amônia (NH₃), argônio (Ar) e outros.

Em unidades anaeróbias de tratamento de esgoto, a composição química do biogás vai

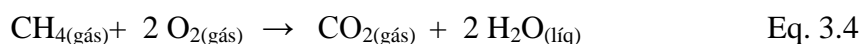
depender do tipo e da concentração da matéria orgânica a ser digerida, das condições físico-químicas dentro do digestor (temperatura, pH, alcalinidade) e da presença de ânions como sulfatos e nitratos. A presença de sulfatos, por exemplo, pode limitar a metanogênese, porque as bactérias redutoras de sulfato competem por substratos, como o hidrogênio e o acetato (CHERNICHARO, 2007). O esgoto doméstico pode gerar em seu tratamento uma mistura contendo 70-80% metano (CH₄), 10-25% nitrogênio (N₂) e 5-10% dióxido de carbono (CO₂), composição esta bastante influenciada pela temperatura de operação do reator (NOYOLA, MORGAN-SAGASTUME e LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2006).

O biogás também pode ser produzido em outros processos, como na disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários, na decomposição de resíduos agrícolas, efluentes industriais, lodo de esgoto, etc. Rasi, Veijanen e Rintala (2007) analisaram a composição do biogás em três diferentes meios de produção: digestão anaeróbia de esgoto, digestão em aterro sanitário e digestão de resíduos de fazenda, para prover informações pertinentes ao seu uso como biocombustível. Como resultado, no digestor de esgoto foi detectado a maior concentração de metano (65%) e a menor concentração de sulfeto de hidrogênio, dentre as diferentes fontes. Foram mostradas muitas diferenças com relação à presença e à concentração de cada composto nos diferentes meios. Essas diferenças devem ser levadas em consideração no planejamento da utilização do biogás, já que certos compostos podem causar problemas de saúde aos seres humanos e impactos ambientais pela sua emissão para a atmosfera e prejuízos para motores de combustão quando utilizados como fonte de energia (combustível).

3.2.2 Poder calorífico do biogás

O poder calorífico de uma substância é a quantidade de calor liberado durante a combustão de uma determinada quantidade dessa substância. O gás metano é o combustível do biogás, logo o poder calorífico do biogás está diretamente relacionado com a quantidade desse composto na mistura gasosa. Segundo Alves (2000), a presença de substâncias não combustíveis no biogás, como H₂O e CO₂, prejudica o processo de queima tornando-o menos eficiente, uma vez que, presentes na combustão, esses compostos absorvem parte da energia gerada.

A reação global da combustão do metano é:



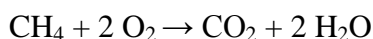
Para avaliar a quantidade de energia liberada na queima do metano, é necessária a avaliação

da entalpia de formação. A entalpia de formação padrão de uma substância (ΔH°_f , kcal mol⁻¹) é definida como o calor transferido (liberado ou absorvido) quando 1 mol de uma substância é formado a partir dos elementos envolvidos, no estado padrão, a 25°C e 1 atm. O valor final da entalpia de formação é negativo se calor é absorvido, e positivo se liberado. Com os dados da Tabela 3.1, obtém-se a entalpia de combustão (ΔH°_c) do metano.

Tabela 3.1 - Entalpia de formação padrão das substâncias envolvidas na combustão do metano.

Substância	ΔH°_f (kcal mol ⁻¹)
CH ₄ (gás)	- 17,89
O ₂ (gás)	0,00
CO ₂ (gás)	-94,05
H ₂ O(líq)	-68,32

Fonte: KUO (1986).



$$\Delta H^\circ_c = [\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H^\circ_f(\text{CH}_4) + \Delta H^\circ_f(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H^\circ_c = [(1 \times -94,05) + (2 \times -68,32)] - [(1 \times -17,89) + (2 \times 0,00)] = - 212,8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Observa-se que a combustão completa do CH₄ é altamente exotérmica, sendo o poder calorífico igual a 212,8 x 10³ cal por mol queimado, o equivalente a 35,9 MJ m⁻³. O poder calorífico do biogás se torna menor à medida que se eleva a concentração das impurezas. Visto que no biogás as concentrações de outros gases são muito pequenas quando comparadas às de metano e gás carbônico, podem-se restringir as propriedades físico-químicas do biogás a apenas esses dois componentes. Como o CO₂ é a forma mais oxidada do carbono, não podendo ser queimado, seu poder calorífico é nulo. Desse modo, a concentração de CO₂ no biogás vai influenciar diretamente em seu potencial energético. O poder calorífico do metano puro é 35,9 MJ m⁻³, já o do biogás com 60% de metano é 21,5 MJ m⁻³, correspondendo a cerca de 70% do poder calorífico do gás natural.

A Figura 3.4 apresenta a relação entre o poder calorífico do biogás (kcal m⁻³) e a porcentagem de metano presente.

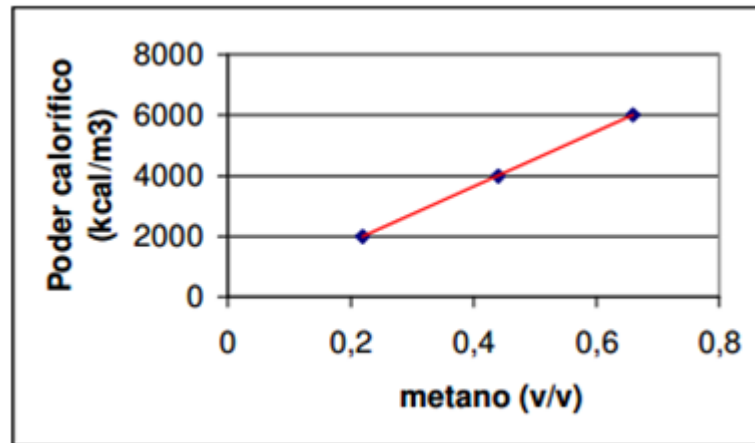


Figura 3.4- Relação entre o poder calorífico do biogás e porcentagem de metano em volume.
Fonte: Adaptado de ALVEZ (2000).

O biogás pode substituir outros combustíveis utilizados na indústria. Como pode ser verificado na Tabela 3.2, com 1 m³ de biogás obtêm-se energia equivalente à de 1,5 kg de lenha ou 0,61 L de gasolina, por exemplo. Essa equivalência energética é determinada levando em conta o poder calorífico e a eficiência média de combustão dos combustíveis.

Tabela 3.2- Equivalência de 1 Nm³ de biogás em relação a outros combustíveis.

Combustível	Volume equivalente a 1Nm³ de biogás
Carvão vegetal	0,8 kg
Lenha	1,5 kg
Óleo diesel	0,55 L
Óleo diesel	0,58 L
Gasolina	0,61 L

Fonte: Adaptado de CARDOSO FILHO (2001).

3.2.3 Compostos traços e seus efeitos

A composição do biogás varia bastante dependendo das características do esgoto tratado e do tratamento adotado, sendo que, além do metano e do dióxido de carbono, outros compostos podem ser encontrados em menores concentrações. O conhecimento dos compostos traços é importante já que muitos deles podem prejudicar a utilização energética do biogás, além de poderem causar danos à saúde humana quando liberados e também serem fontes de odor.

As principais classes de compostos que influenciam no aproveitamento energético do biogás são: compostos de enxofre, siloxanos e compostos halogenados (SCHWEIGKOFER e

NIESSNER, 1999; DEWIL, APPELS e BAEYENS, 2006; ARNOLD, 2009; RASI, 2009; KYMÄLÄINEN *et al.* (2012); PIECHOTA, IGLINSKI e BUCZKOWSKI, 2013). O sulfeto de hidrogênio é geralmente encontrado em todos os tipos de biogás, enquanto que os siloxanos e os halogenados são mais encontrados em aterros sanitários e na digestão de resíduos urbanos e industriais, incluindo a digestão anaeróbia de lodos (ARNOLD, 2009).

O sulfeto de hidrogênio representa até 90% do total de compostos sulfurados no biogás, e esse composto é gerado principalmente através da redução do sulfato devido à presença das BRS (CHERNICHARO, 2007). Outros compostos de enxofre que podem fazer parte da composição do biogás são sulfeto de carbonila, mercaptanas e dissulfetos (ARNOLD, 2009). Compostos voláteis de enxofre formados nos biorreatores são produtos de diferentes processos biológicos. O metanotiol e o dimetilsulfeto (DMS) são formados quando aminoácidos contendo enxofre são degradados. O DMS é, então, reduzido a metano e metanotiol, o qual se decompõe em metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio (RASI, VEIJANEN e RINTALA, 2007).

O biogás e o óleo lubrificante do motor sempre contêm pequenas quantidades de água. Quando dissolvidos em água, os compostos de enxofre são corrosivos e causam danos à superfície do cilindro e anéis do pistão do motor. Adicionalmente, sistemas de recirculação de gás podem aumentar a disponibilidade de umidade dentro do motor. Isso também afeta a qualidade do óleo, tornando necessário trocas mais frequentes de óleo (ARNOLD, 2009).

Os compostos halogenados são compostos orgânicos contendo pelo menos um átomo de cloro, bromo ou flúor. Os compostos clorados são originados de produtos de consumo da indústria química. Os compostos de flúor mais representativos em aterros sanitários eram os clorofluorocarbonos (CFC), utilizados como solvente, propelente (gás usado em sprays), expensor de plásticos e como refrigerante em freezers, aparelhos de ar condicionado e geladeiras. Porém, a partir da descoberta de sua toxicidade na atmosfera (estima-se que o CFC seja 15000 vezes mais nocivo à camada de ozônio que o CO₂), em 1999, com o Protocolo de Montreal, a utilização dos CFC foi proibida em diversos países. Como resultado da redução do uso de halogenados, particularmente dos hidrocarbonetos clorofluorocarbonos (HCFC), a concentração desses compostos no biogás vem diminuindo consideravelmente nos últimos anos, até mesmo em aterros sanitários.

Os compostos halogenados se decompõem no motor durante a combustão, e na fase aquosa,

formam ácidos corrosivos (HCl, HBr e HF). Além disso, a incineração de halogenados em temperaturas baixas (<400 °C) pode conduzir à formação de dioxinas. Esses compostos também se dissolvem no óleo de motor, fazendo com que sejam necessárias trocas mais frequentes de óleo (ARNOLD, 2009).

Siloxanos são compostos de silício semi-voláteis, lineares ou cíclicos, que contêm uma ligação Si-O, e um radical orgânico ligado ao silício. Todos os siloxanos têm origem antropogênica e sua utilização vem aumentando ao passar dos anos (DEWIL, APPELS e BAEYENS, 2006). Uma das razões da elevada aplicação desses compostos é que eles não são incluídos nas legislações de restrição de emissões de compostos orgânicos voláteis, portanto não são considerados prejudiciais à saúde humana (RASI, LEHTINEN e RINTALA, 2010). Os siloxanos são usados numa série de aplicações industriais e em produtos de consumo, como biofarmacêuticos, produtos de higiene, cosméticos e detergentes (ARNOLD e KAJOLINNA, 2010).

Os siloxanos são apontados como a classe de compostos mais prejudicial ao aproveitamento do biogás (OHANNESSIAN *et al.*, 2008; MATSUI e IMAMURA, 2010). Durante a combustão do biogás, os siloxanos são oxidados a sílica, um resíduo com propriedades químicas e físicas similares ao vidro (RASI, LEHTINEN e RINTALA, 2010). O dióxido de silício (SiO₂) se agrega e se deposita em válvulas, paredes dos cilindros e revestimentos, causando abrasão e bloqueio dos pistões, cabeças de cilindros e válvulas (RASI, LEHTINEN e RINTALA, 2010). Em turbinas a gás, depósitos de siloxano geralmente causam erosão das pás da turbina e, posteriormente, diminuem a eficiência operacional (TOWER, 2003). Além disso, os resíduos vítreos podem desativar a superfície sistema de catálise para controle de emissão (HAGMANN, HEIMBRAND e HENTSCHEL, 1999; SCHWEIGKOFER e NIESSNER, 1999). Essas camadas de incrustação que se formam não são facilmente removidas (HAGMANN, HEIMBRAND e HENTSCHEL, 1999). Como resultado, o desempenho do motor de combustão pode ser grandemente reduzido e os catalisadores de pós-combustão se tornarem menos eficazes (NARROS *et al.*, 2009). Tower (2003) aponta correlação entre o aumento da emissão de CO e a ocorrência de depósitos de silicatos provenientes da combustão de siloxanos em motores. O limite de siloxanos tolerado por muitos fabricantes de motores é de 15 mg por metro cúbico de gás (DEWIL, APPELS e BAEYENS, 2006).

Os siloxanos estão entre os compostos traços mais difíceis de controlar no biogás (NARROS

et al.,2009). Há muitas técnicas de remoção de siloxanos em desenvolvimento, sendo o uso de carvão ativado a mais comum (DEWIL, APPELS e BAEYENS, 2006). Estudos apontam que alguns siloxanos são capazes de interferir na atividade hormonal humana (NORDISKA MINISTERRÅDET, 2005) e, quando inalados, causam efeitos adversos no sistema nervoso de ratos (HE *et al.*, 2003). Entretanto, Arnold e Kajolinna (2010) afirmam que os siloxanos no biogás não são um risco significativo ao meio ambiente, e os investimentos nas técnicas de purificação são feitos unicamente para fins econômicos e de eficiência energética. Os custos de investimento variam entre 0,1 e 1 centavo de euro por m³ de biogás tratado, dependendo da concentração de contaminantes no biogás e do tipo de tratamento.

A quantidade relativa dos siloxanos depende da procedência do esgoto, ou seja, das atividades industriais e do uso geral dos produtos de consumo contendo siloxanos (como cosméticos, detergentes, xampus e cremes de barbear) (ARNOLD e KAJOLINNA, 2010; XU, SHI e CAI, 2013). A produção mundial de siloxanos foi estimada em mais de um milhão de toneladas anuais (RASI, LEHTINEN e RINTALA, 2010), sendo que aproximadamente 10% desse total chegam ao esgoto (UK EA, 2009a,b). Esses compostos são praticamente insolúveis em água e possuem um elevado potencial de adsorção. Os siloxanos entram no sistema de esgoto e preferencialmente se adsorvem em polímeros extracelulares (EPS) dos flocos de lodo, fazendo com que a concentração de siloxanos no lodo seja consideravelmente maior em relação à do esgoto (DEWIL, APPELS e BAEYENS, 2006). Durante a digestão anaeróbica do lodo, onde a temperatura atinge aproximadamente 60 °C, os siloxanos volatilizam e são transportados com o biogás (DEWIL, APPELS e BAEYENS, 2006).

A Tabela 3.3 lista os siloxanos típicos encontrados no biogás e suas propriedades. Dentre os listados se encontra o trimetilsilanol, composto instável o qual não se classifica rigorosamente como siloxano, mas que facilmente se condensa em siloxano (GRUMPING e HIRNER, 1999).

Tabela 3.3- Propriedades dos siloxanos típicos encontrados no biogás.

Compostos	Abreviação	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹) 25°C
Hexametildisiloxano	L2	162	106,9	0,93
Hexametilciclotrisiloxano	D3	223	135,2	1,56
Octametiltrisiloxano	L3	237	153	0,034
Octametilciclotetrasiloxano	D4	297	175,7	0,056
Decametiltetrasiloxano	L4	311	194	0,00674
Decametilciclopentasiloxano	D5	371	211,2	0,017
Trimetilsilanol	TMS	90	99	4,26E+4

Fonte: Adaptado de ARNOLD (2009).

Os siloxanos cíclicos, particularmente octametilciclotetrasiloxano (D4) e decametilciclopentasiloxano (D5), são os mais encontrados no biogás de tratamento de esgoto, podendo representar mais de 90% do total de siloxanos (RASI, LEHTINEN e RINTALA, 2010). Entretanto, os estudos de siloxanos reportados na literatura normalmente se referem ao biogás produzido em digestores anaeróbios de lodo (e.g., RASI, VEIJANEN e RINTALA, 2007; ARNOLD e KAJOLINNA, 2010; MATSUI e IMAMURA, 2010; RASI, LEHTINEN e RINTALA, 2010), e não em reatores para tratamento do esgoto propriamente dito. Nesses casos, o esgoto é tratado por sistemas aeróbios, como o de lodo ativado, e o lodo gerado é processado em digestores anaeróbios.

3.2.4 Análise do biogás

A composição do biogás é determinada através de cromatografia gasosa. A cromatografia é um método físico-químico de separação, fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura devido a diferentes interações entre duas fases imiscíveis: a fase estacionária e a fase móvel. O método consiste primeiramente na introdução da amostra a ser analisada em uma corrente de gás inerte, normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio, que atua como gás de arraste. O fluxo de gás passa por uma coluna, através da qual os componentes da amostra se deslocam a velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil. As substâncias que têm maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo e, portanto, separadas daquelas de menor interação. As substâncias saem da coluna, passam por um detector, que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material separado. Existem diversos tipos de detectores, cada

um mais apropriado para determinada substância a ser quantificada. Atualmente, não existe um método padrão para análise do biogás, porém, muitos estudos utilizam a cromatografia gasosa com espectrômetro de massas (CG-MS) na análise de siloxanos no biogás (SCHWEIGKOFER e NIESSNER, 1999; ARNOLD, 2009; NARROS *et al.*, 2009; RASI, LEHTINEN e RINTALA, 2010; XU, SHI e CAI, 2013) e a cromatografia gasosa acoplada ao detector de condução térmica (CG-TCD), que identifica compostos como metano, monóxido de carbono e nitrogênio (MESCIA *et al.*, 2011). Para a identificação de compostos de enxofre, a análise com maior sensibilidade é a cromatográfica gasosa acoplada ao detector fotométrico de chama pulsada (CG-PFPD) (KIM, 2005).

3.3 Aproveitamento energético do biogás

O biogás produzido em digestão anaeróbia pode ser utilizado para diversos propósitos: uso direto do gás em caldeiras ou dispositivos de aquecimento; combustível para motores acoplados a geradores de energia; cogeração de calor e eletricidade; modificação e purificação do biogás para obtenção das especificações do gás natural, para ser utilizado em veículos ou abastecer uma rede de gás local (NOYOLA, MORGAN-SAGASTUME e LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2006). Como combustível para veículos, o biogás emite menor quantidade de hidrocarbonetos, óxido de nitrogênio, e monóxido de carbono que os motores à gasolina ou diesel (RASI, VEIJANEN e RINTALA, 2007). No meio rural, o biogás é utilizado, principalmente, para cocção, iluminação, refrigeração de alimentos e aquecimento de água (LOBATO, 2011). Também tem utilidade em processos térmicos para secagem de materiais. Neste último caso, o biogás gerado em estações de tratamento de esgoto doméstico e efluentes industriais pode ser utilizado para secagem e higienização do lodo da própria estação.

Quando o biogás é utilizado na secagem e higienização térmica do lodo excedente do reator UASB, alguns benefícios podem ser obtidos, como redução do volume de lodo e dos custos de transporte e disposição final; higienização do lodo, possibilitando maior controle sanitário no transporte e na disposição final, além do próprio uso na agricultura; redução das emissões de CO₂, decorrente da menor queima de combustíveis fósseis no transporte do lodo e possibilidade de fomento da agricultura familiar (LOBATO, 2011).

Cada fonte de biogás precisa ser analisada para verificar a melhor utilização do biogás

produzido. A utilização como combustível, por exemplo, é viável em digestores de esgoto de grande escala, que geram grandes quantidades de biogás. Muitas vezes, estações de tratamento de esgotos municipais de pequena escala não geram biogás suficiente para que seja viável financeiramente o seu aproveitamento energético. Porém, mesmo que não usado, o biogás produzido em reatores anaeróbios deve ser queimado e tratado de modo a evitar sua emissão para a atmosfera, já que o metano é um gás do efeito estufa (GEE) de grande potencial de aquecimento.

Além dos benefícios energéticos que a utilização do biogás pode gerar para as empresas, com a utilização do biogás, gases do efeito estufa deixam de ser emitidos para a atmosfera e essa redução de emissão pode ser aproveitada na geração de créditos de carbono, como estabelecido no Protocolo de Kyoto. Rosso e Stenstrom (2008) mostram os potenciais benefícios do sequestro do carbono de águas residuárias e também o quanto esse sequestro contribui na mitigação do aquecimento global. Show e Lee (2008) ressaltam que olhando para as perspectivas do comércio de carbono, tem-se uma expectativa razoável de que no futuro, o tratamento de águas residuárias irá experimentar uma mudança global voltada para o emprego de reatores anaeróbios de alta eficiência, que maximize a produção de energia através da utilização do biogás e reduza a emissão de gases do efeito estufa.

3.4 Opções de tratamento para o biogás

Dependendo de sua composição e de seu futuro uso, o biogás precisa passar por tratamento, com o objetivo de melhorar a eficiência do processo e/ou reduzir danos aos equipamentos. Sendo o metano o principal componente combustível do biogás, quanto maior o teor de metano, maior será o poder calorífico do gás resultante. Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren (2011) investigaram técnicas para melhoria da qualidade do biogás, onde primeiro ocorre a retirada dos compostos traços, e depois ocorre um processo de concentração de metano, para ajustar seu poder calorífico. O objetivo é obter um gás contendo 95–97% de CH₄ e 1-3% de CO₂, que possa ser usado como uma alternativa ao gás natural. Os autores apresentaram os possíveis impactos de cada composto traço presente no biogás e as técnicas disponíveis para retirá-los. Muitos métodos são utilizados, diferindo no funcionamento, nas condições necessárias da qualidade do gás de entrada, na eficiência da operação, etc. A água, por exemplo, pode causar corrosão de compressores, tanques de armazenamento do gás e outros

equipamentos, através das reações envolvendo H_2S , NH_3 ou CO_2 que formam ácidos. A água pode ainda se acumular nas tubulações e condensar e/ou congelar em altas pressões. Geralmente, os métodos para remoção da água são baseados na separação física por condensação ou secagem química, em elevadas pressões. Cada um desses métodos apresenta vantagens e desvantagens.

Os compostos de enxofre devem ser removidos do biogás, já que sua presença torna o biogás corrosivo e sua queima gera emissões de dióxido de enxofre (SO_2), gás nocivo à saúde humana e ao meio ambiente. Segundo Mescia *et al.* (2011), a adsorção por carbono-ativado é o processo mais utilizado para remoção de compostos de enxofre. É uma tecnologia bastante eficiente, porém muito cara, sendo interessante sua utilização quando baixas concentrações de H_2S estiverem presentes. Outra tecnologia que pode ser utilizada em conjunto com o carbono-ativado, para tornar o processo mais barato, é a “torre de lavagem química” (*chemical gás scrubbing*), onde o gás a ser tratado entra em contato com agentes químicos, os quais irão reagir com o H_2S . Segundo Osorio e Torres (2009), esse sistema é, em geral, a tecnologia química de melhor custo-benefício para purificar grandes quantidades de biogás, com elevadas concentrações de compostos de enxofre. A solução de lavagem utilizada comumente é hidróxido de sódio (NaOH) ou hipoclorito de sódio (NaClO). Quando há muito amônio (NH_4) na amostra, proveniente da degradação de material nitrogenado, é comum utilizar solução de lavagem com baixo pH, geralmente constituído de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Osorio e Torres (2009) testaram diferentes torres e diferentes modos de operação, com o gás passando após a lavagem química por um leito de adsorção com um filtro de carbono ativado. O melhor resultado na remoção de H_2S foi obtido na etapa em que foi utilizada uma torre básica (tendo NaOH como solução de lavagem), com pH variando entre 10,5 e 11. O resultado obtido foi um biogás com concentração de H_2S menor que 1ppm e valores indetectáveis para outros 58 elementos traços. Os autores concluíram que a dessulfurização química é uma técnica efetiva para remoção de sulfeto de hidrogênio.

Depois da remoção de H_2S , compostos como siloxanos, halogenados, hidrocarbonetos, amônia, oxigênio, monóxido de carbono e nitrogênio podem ser retirados por técnicas adicionais, caso não tenham sido removidos pelos tratamentos anteriores. O CO_2 , por exemplo, precisa ser removido quando se deseja que o biogás tenha qualidade igual ao do gás natural. O combustível para veículos requer uma concentração de CO_2 entre 1,5 e 4,5%. O tipo de técnica a ser implementada depende das questões econômicas e ambientais, do custo

de implantação, operação e manutenção, etc. É importante notar que cada método possui vantagens e desvantagens, e necessita de condições peculiares para que ocorra com eficiência (RYCKEBOSCH, DROUILLON e VERVAEREN, 2011).

Matsui e Imamura (2010) afirmam que os compostos de enxofre, especialmente o H₂S podem ser facilmente removidos do biogás. Por outro lado, os compostos mais difíceis de controlar são os siloxanos (NARROS *et al.*, 2009; MATSUI e IMAMURA, 2010). Os métodos mais utilizados para remoção de siloxanos são os de adsorção, porém, a adsorção não é uma técnica de boa seletividade. Uma vez que o biogás contém uma ampla gama de compostos (H₂S, siloxanos, COV) com concentrações que cobrem várias ordens de magnitude, a adsorção competitiva entre os siloxanos e a variedade de compostos traços deve ser considerada (DEWIL, APPELS e BAEYENS, 2006; ARNOLD, 2009). Deste modo, capacidades de adsorção amplas para os compostos de silício alvos são essenciais para os materiais adsorventes utilizados no pré-tratamento de biogás (SCHWEIGKOFLE e NIESSNER, 2001). Schweigkofler e Niessner (2001) analisaram a capacidade de adsorção do Tenax TA, Carbo-pack, carbono ativado, XAD II, gel de sílica, e peneira molecular 13X para diversos tipos de siloxanos. Foi reportado que o carbono ativado e o gel de sílica apresentaram maior desempenho que os demais. Matsui e Imamura (2010) avaliaram a eficiência de remoção de vinte e dois tipos de carbono ativado, dois tipos de peneira molecular e dois de gel de sílica. Dois tipos de carbono ativado apresentaram ótimos resultados, removendo todos os compostos de siloxanos do biogás com longa duração. Dewil, Appels e Baeyens (2006) também afirmam que o carbono ativado é o material mais utilizado na remoção de siloxanos. Porém, cabe ressaltar que os siloxanos são difíceis de desorver do material, logo os leitos de adsorção não podem ser regenerados e têm que ser trocados regularmente, o que torna o custo do tratamento bastante elevado.

De um modo geral, Noyola, Morgan-Sagastume e López-Hernández (2006) afirmam que a escolha de uma tecnologia de tratamento em particular deve levar em consideração os fatores técnicos e econômicos, assim como os aspectos ambientais e de segurança. De um ponto de vista técnico, variáveis como vazão, temperatura, umidade, composição do biogás e concentração de cada constituinte, reatividade, solubilidade e biodegradabilidade devem ser avaliadas.

4 METODOLOGIA

4.1 Local de estudo

O distrito de Piaçú (Figura 4.1) está localizado no município de Muniz Freire/ES (Figura 4.2), a 172 km da capital estadual, Vitória. A ETE Piaçú, sob responsabilidade da Companhia Espírito Santense de Saneamento, é a única estação de tratamento de esgoto do distrito e foi projetada para atender uma população de 2000 habitantes e para atingir uma eficiência de remoção de matéria orgânica superior a 90% (SANEVIX, 2011). A ETE começou a operar em novembro de 2011 e atualmente está ligada à rede de esgoto de aproximadamente 400 residências, atendendo aproximadamente 1800 habitantes.



Figura 4.1- Distrito de Piaçú.



Figura 4.2- Município de Muniz Freire/ES.

A estação adota um sistema do tipo híbrido anaeróbio/aeróbio, constituído por reator UASB (Figura 4.3) seguido de dois filtros biológicos aerados submersos em paralelo (Figura 4.4), com recirculação do lodo de lavagem dos biofiltros para o reator UASB. O esgoto é bombeado para a estação alternadamente por duas bombas de maneira intermitente, a uma vazão de $6,55 \text{ L s}^{-1}$. Através de um horímetro (marca Danfoss) é possível saber quantas horas as bombas trabalham durante o dia. Somados os tempos de funcionamento das duas bombas, a média observada foi de 9 h por dia, o que significa um total médio de $212,22 \text{ m}^3$ de esgoto tratados por dia na ETE. O sistema de pré-tratamento compreende uma etapa de gradeamento, cujo objetivo é proteger a bomba da estação elevatória de materiais grosseiros que possam vir

junto com o esgoto bruto, e uma etapa de desarenação. Os grãos de areia, devido às suas maiores dimensões e densidade, sedimentam no fundo da caixa de areia, enquanto a matéria orgânica permanece em suspensão, seguindo para as unidades de tratamento posteriores. A Figura 4.5 apresenta o fluxograma de tratamento da estação.



Figura 4.3– Reator UASB da ETE Piaçú.



Figura 4.4– Filtros biológicos aerados submersos da ETE Piaçú.

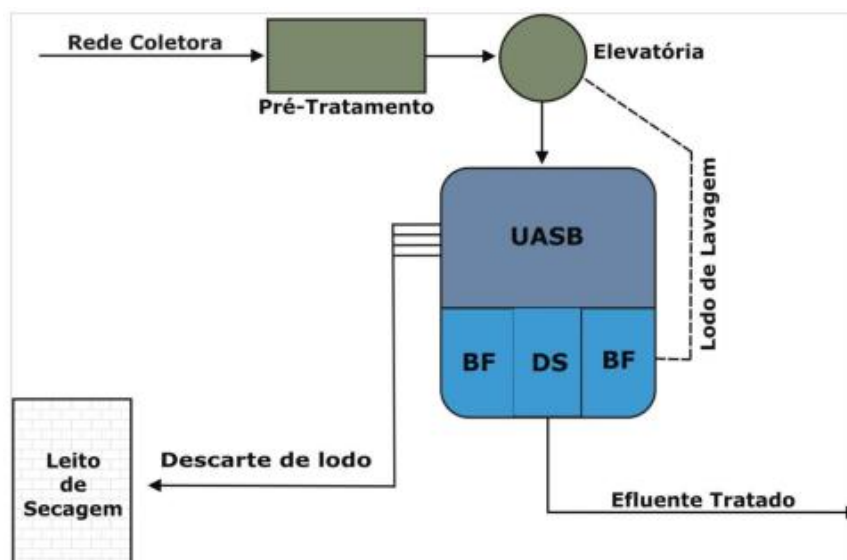


Figura 4.5– Fluxograma do tratamento da ETE-Piaçú.

* BF: biofiltro; DS: decantador secundário. Fonte: SANEVIX (2011).

Apesar de a ETE Piaçú ser composta por sistema anaeróbio e aeróbio de tratamento, o foco do trabalho foi principalmente o reator UASB, já que o biogás é produzido apenas na digestão anaeróbia. A Figura 4.6 apresenta um esquema do reator UASB e os pontos amostrais do estudo. As principais características do reator UASB são mostradas na Tabela 4.1.

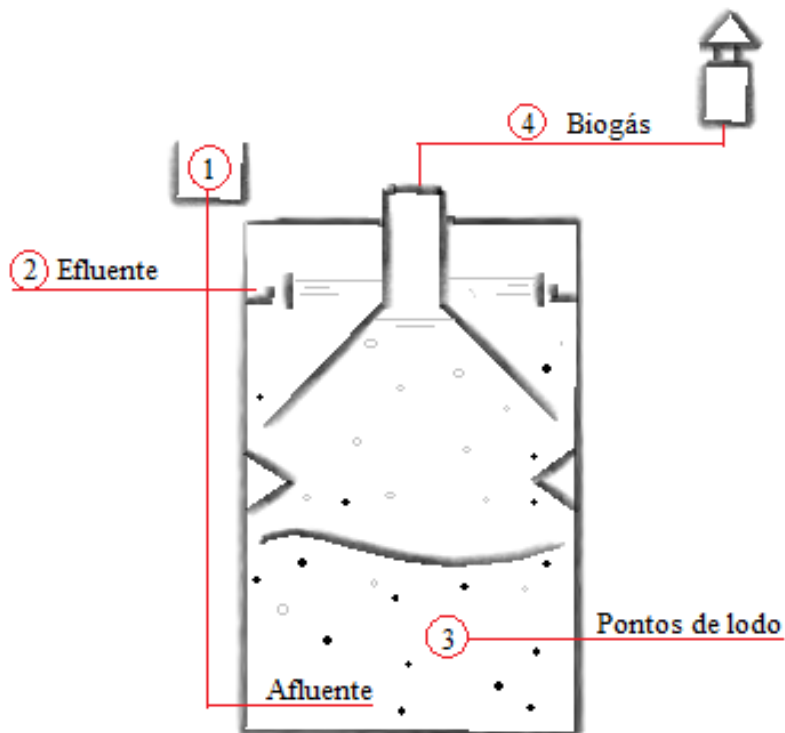


Figura 4.6– Corte esquemático do reator UASB mostrando os pontos de amostragem.

Tabela 4.1– Principais características do reator UASB da ETE Piaçú.

Características	Reator UASB
Superfície total (m ²)	20,95
Altura útil total (m)	5,50
Volume (m ³)	115,20

4.2 Análises laboratoriais e de campo das amostras na fase líquida

4.2.1 Amostragem e preservação

Foi utilizado um pHmetro portátil Combo Tester (modelo HI 98129, Hanna Instruments) para a medição *in loco* do pH, da condutividade e da temperatura do esgoto durante todos os dias

das coletas. As demais análises foram realizadas em laboratório, sendo as amostras armazenadas e conservadas de acordo com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) até o momento da análise.

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros medidos na fase líquida do esgoto, assim como a metodologia adotada, a frequência e a localização da amostragem. Além dos pontos de amostragem na entrada e saída do reator UASB (identificados de acordo com a nomenclatura apresentada na Figura 4.6), as análises também foram realizadas em amostras do esgoto efluente na saída da estação, após ter passado pelo tratamento aeróbio, a fim de conhecer a eficiência desses dois tipos de tratamento (anaeróbio e aeróbio) dentro do sistema. Os ensaios experimentais foram realizados no laboratório de saneamento da Universidade Federal do Espírito Santo (LABSAN). A seguir são descritas as metodologias de análise, todas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2005).

Tabela 4.2– Parâmetros, metodologia, frequência e pontos amostrais das análises no meio líquido.

Parâmetro	Metodologia	Frequência	Pontos de amostragem
DQO total e filtrada	Colorimétrico(5220D)	3 vezes por semana	1, 2 e saída da estação
SST, SSV, SSF	Gravimétrico (2540B; 2540E)	3 vezes por semana	1, 2 e saída da estação
Sulfato	Turbidimétrico (4500 SO ₄ ²⁻ E)	3 vezes por semana	1, 2 e saída da estação
Sulfeto total	Iodométrico (4500S ²⁻ F)	3 vezes por semana	1, 2 e saída da estação

4.2.2 Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica suscetível a ser quimicamente oxidada em um meio líquido. Sendo assim, a DQO é uma medida indireta da quantidade de compostos orgânicos presentes nas águas residuárias. A análise colorimétrica consiste em reagir a amostra de esgoto com a solução digestora de dicromato de potássio e ácido argênico no bloco digestor de DQO (marca Hach, no caso do presente trabalho), durante 2 h a 150 °C (Figura 4.7). O íon dicromato é um agente oxidante

muito potente em meio ácido. Após a digestão, depois que as cubetas estiverem em temperatura ambiente, a absorbância é lida em espectrofotômetro no comprimento de onda de 600 nm (Figura 4.8), e a DQO resultante é obtida através da curva de calibração previamente preparada. A DQO é expressa em mg de O₂ consumido por litro de amostra. Para a análise da DQO filtrada, adota-se o mesmo procedimento, porém as amostras são filtradas em membranas de fibra de vidro de porosidade 0,45µm. As análises de DQO foram realizadas até sete dias após a coleta. Para conservação das amostras, foi utilizado o método descrito no procedimento de preservação de amostras do *Standard Methods*, que orienta adicionar HCl às amostras até obter pH < 2, e mantê-las refrigeradas a 4 °C.



Figura 4.7– Análise de DQO (digestor HACH).



Figura 4.8– Absorbância no espectrofotômetro.

4.2.3 Sulfato

Para conservação das amostras da coleta até a análise, as amostras foram mantidas refrigeradas a 4 °C. No método turbidimétrico, as amostras a serem analisadas são filtradas em membranas de fibra de vidro (0,45µm), e no *erlenmeyer* são adicionados 10 mL da solução tampão A (cloreto de magnésio, acetato de sódio, nitrato de potássio e ácido acético). A mistura é agitada e a absorbância é lida no espectrofotômetro (Figura 4.10) em um comprimento de onda de 420 nm. Adiciona-se cloreto de bário à mistura após a primeira leitura e o procedimento é repetido. Nessa segunda etapa, os íons sulfato presentes na amostra reagem com cloreto de bário e formam sulfeto de bário, sendo que a turbidez gerada é medida no espectrofotômetro. A diferença entre as duas leituras corresponde à concentração de

sulfato na amostra, resultado esse que é obtido em mg L^{-1} após uma comparação com a curva padrão antecipadamente preparada e armazenada na memória do espectrofotômetro.



Figura 4.9– Filtrado das amostras de esgoto.



Figura 4.10 – Espectrofotômetro.

4.2.4 Sulfeto total

O sulfeto total foi determinado através do método iodométrico. Para preservação das amostras, no momento da coleta adicionavam-se a um frasco âmbar (para evitar fotodegradação) gotas de acetato de zinco 2N e gotas de hidróxido de sódio 6N até atingir um $\text{pH} > 9$. Esse pré-tratamento tem a finalidade de remover as substâncias interferentes (4500-C, método recomendado por APHA (2005)). O enxofre é precipitado na forma de sulfato de zinco. O precipitado é filtrado em membranas de fibra de vidro ($0,45 \mu\text{m}$), com a ajuda de bomba de vácuo e, após a filtração, o precipitado obtido juntamente com a membrana são macerados (Figura 4.11) e transferidos para um erlenmeyer com uma quantidade pré-estabelecida de água destilada, iodo e ácido clorídrico (Figura 4.12). A solução resultante é titulada com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). A concentração de sulfeto total na amostra é determinada pela seguinte equação:

$$S_T = \frac{(V_{\text{iodo}} C_{\text{iodo}} - V_{\text{tio}} C_{\text{tio}})}{V_{\text{amostra}}} \times 16000 \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde S_T é a concentração de sulfeto total (mg L^{-1}); V_{iodo} é o volume gasto de solução de iodo (mL); C_{iodo} é a normalidade do iodo (N); V_{tio} é o volume gasto da solução de tiosulfato de sódio (mL); C_{tio} é a normalidade de tiosulfato (N); V_{amostra} é o volume da amostra (mL).



Figura 4.11– Análise de sulfeto (membranas com precipitado).



Figura 4.12– Análise de sulfeto (preparação da solução a ser titulada).

4.2.5 Sólidos em suspensão totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV) na fase líquida

Os cadinhos utilizados juntamente com as membranas eram previamente calcinados na mufla a uma temperatura de 550 °C. Posteriormente, filtrava-se certa quantidade de água destilada nas membranas e estas eram postas para secar em estufa a uma temperatura de 150 °C. Os cadinhos e membranas eram pesados sem amostras (P_1). Após esse processo, as amostras de esgoto eram filtradas nas membranas pesadas e levadas dentro dos cadinhos para a estufa. Depois da secagem, o conjunto cadinho + membrana + amostra (Figura 4.13) ficava no dessecador até atingir a temperatura ambiente, então, era pesado (P_2). A diferença entre P_2 e P_1 resulta nos sólidos suspensos totais (SST). Depois de pesados, eram levados à mufla a uma temperatura de 550 °C e pesados novamente (P_3). O peso resultante ($P_3 - P_1$) é o valor dos sólidos em suspensão fixos (SSF). Para encontrar o valor de sólidos em suspensão voláteis (SSV), faz-se a diferença entre P_2 e P_3 . Após as pesagens, a determinação da concentração de sólidos na amostra (para os três casos) é feita através da equação:

$$C_{SST,SSF,SSV}(\text{mg/L}) = \frac{m(\text{g}) \times 1000}{V(\text{mL})} \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde C é a concentração de sólidos em miligramas por litro (mg L^{-1}); m é a massa de sólidos da amostra em gramas (g); V é o volume de amostra filtrada em mililitros (mL).

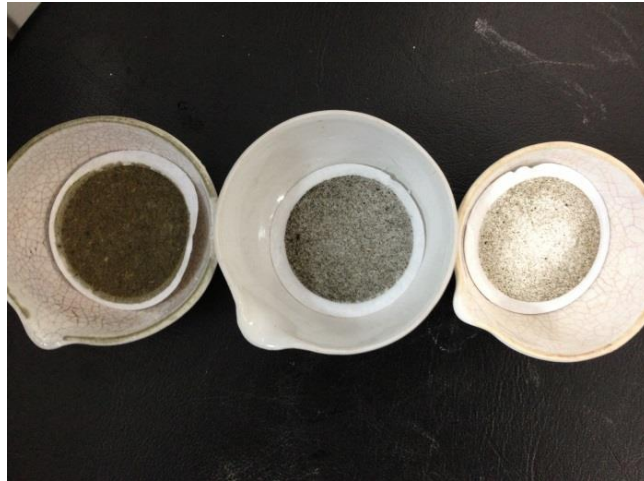


Figura 4.13- Análise de sólidos (amostra de esgoto afluyente; após tratamento no reator UASB; após tratamento aeróbio).

4.3 Análises laboratoriais das amostras de lodo

4.3.1 Amostragem

O lodo do reator UASB foi amostrado em três alturas distintas, pontos 1, 2 e 3 (Figura 4.14), compreendendo as regiões do leito e da manta de lodo (0,60 m, 1,20 m e 3,0 m acima do fundo do reator). A tomada 4 localiza-se em uma altura que o lodo não deve atingir. As análises foram realizadas uma vez por semana, de acordo com o apresentado na Tabela 4.3.



Figura 4.14– Pontos de lodo no reator UASB.

Tabela 4.3– Parâmetros, metodologia, frequência e pontos amostrais das análises nos pontos de lodo.

Parâmetro	Metodologia	Frequência	Pontos de amostragem
Sulfeto metálico	Acid-Volatile Sulfide (4500 S ² -J)	1 vez por semana	3
ST, STV, STF	Gravimétrico (2540 B; 2540 E)	1 vez por semana	3

* ST = sólidos totais; STV = sólidos totais voláteis; STF = sólidos totais fixos.

4.3.2 Sulfeto metálico

A concentração de sulfeto metálico presente nas amostras de lodo do reator UASB foi mensurada através do método 4500-J-S²- (APHA, 2005), no mesmo dia das coletas, para evitar a oxidação do sedimento. Em um balão com três saídas, é adicionada uma massa conhecida de lodo fresco (mistura dos três pontos de lodo) e também uma solução de cloreto de estanho e ácido clorídrico. O sulfeto metálico reage com HCl e libera H₂S, o qual é arrastado por um fluxo de nitrogênio molecular ultra puro, durante 3 horas, e capturado em dois *traps* com solução de NaOH. (Figura 4.15). Nos *traps*, o H₂S é precipitado na forma de sulfato de zinco, que é então filtrado com membranas de fibra de vidro (0,45 µm). As membranas são maceradas e, junto com o precipitado resultante, são transferidas para um erlenmeyer onde é acrescentada uma quantidade pré-estabelecida de água destilada (Figura 4.16). Então, é realizado o método iodométrico de acordo com a seção 4.2.3. A concentração de sulfeto total na amostra é determinada pela seguinte equação:

$$S_M = \frac{(V_{\text{iodo}} C_{\text{iodo}} - V_{\text{tio}} C_{\text{tio}})}{m_{\text{amostra}}} \times 16000 \quad \text{Eq. 4.3}$$

onde S_M é a concentração de sulfeto metálico na amostra de lodo (mg kg⁻¹); V_{iodo} é o volume da solução de iodo adicionado ao *erlenmeyer* (mL); C_{iodo} é a normalidade da solução de iodo (N); V_{tio} é o volume gasto da solução de tiosulfato de sódio (mL); C_{tio} é a normalidade da solução de tiosulfato (N); m_{amostra} é a massa da amostra (g).



Figura 4.15– Aparato experimental para análise de sulfeto metálico no lodo.

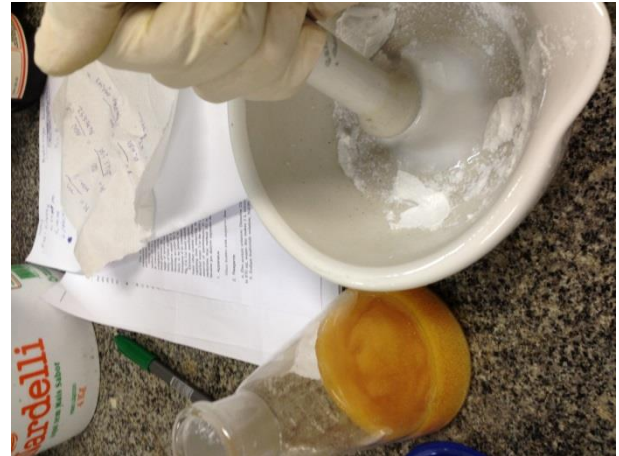


Figura 4.16– Maceração de membranas para análise do sulfeto metálico.

4.3.3 Sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV)

A análise de sólidos no lodo se procede da mesma maneira que nas amostras líquidas. Porém, enquanto que no esgoto as amostras precisam ser filtradas (sólidos em suspensão totais), no lodo as amostras são diretamente dispostas em cápsulas de porcelana, sem uma etapa prévia de filtração. A figura 4.17 mostra os cadinhos com amostras de lodo das tomadas 1, 2 e 3 após secarem na estufa.



Figura 4. 17– Análise de sólidos no lodo da ETE (lodo 1, 2 e 3)

Após as pesagens, a determinação da concentração de sólidos na amostra (para os três casos) é feita através da equação:

$$C_{ST,SF,SV}(\text{mg/L}) = \frac{m(\text{g}) \times 1000}{V(\text{L})} \quad \text{Eq. 4.4}$$

Onde C é a concentração de sólidos em miligramas por litro (mg L^{-1}); m é a massa pesada da amostra em gramas (g); V é o volume de amostra filtrada em mililitros (mL).

4.4 Medições quantitativas e qualitativas do biogás

As amostras de biogás bruto oriundo do separador trifásico do reator UASB foram coletadas semanalmente de janeiro a junho de 2013. No total, foram coletadas e analisadas 25 amostras de biogás. A produção do biogás foi acompanhada através de um medidor de gás G 0,6 LAO, instalado na tubulação anterior ao queimador de gás. Todos os compostos do biogás foram analisados por cromatografia gasosa, porém identificados por detectores diferentes, de acordo com suas propriedades específicas (Tabela 4.4).

Tabela 4.4– Compostos, metodologia, frequência e pontos amostrais das análises de biogás.

Compostos	Metodologia	Frequência	Pontos amostrais
CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S, O ₂ , N ₂	CG-TCD	1 vez por semana	4
Siloxanos e compostos halogenados	CG-MS	1 vez por semana	4

4.4.1 Coleta de biogás

O biogás produzido no reator UASB foi coletado através de uma adaptação na saída do selo hídrico na tubulação do queimador de gás (Figura 4.18). Ao entrar em contato com as paredes da câmara de gás do separador trifásico, a umidade no biogás é removida por condensação, o que é desejável, uma vez que a umidade é prejudicial à operação do CG-MS. De acordo com Arnold e Kajolinna (2010), quanto maior o volume do amostrador, menores são as perdas e mais representativas as amostras. Por essa razão, foram utilizadas *bags* de Nalophan[®] de grande volume (Figura 4.19), 10 litros, com conexões de polipropileno e septo de cortiça. Atualmente, não existe metodologia padrão para amostragem de biogás (RASI, LANTELA e RINTALA, 2011), mas sacolas (*bags*) são bastante utilizadas devido à sua praticidade e baixo custo. As sacolas Tedlar[®], apesar de serem mais espessas que as de Nalophan[®], gerando menos perda de compostos, causam maior contaminação das amostras pelos compostos emitidos pelo filme

(PVF – polivinilfluorido) (BEGHI e GUILLOT, 2008). As sacolas de Nalophan[®] são feitas de material quimicamente inerte (PET – tereftalato de polietileno), e sua utilização para a coleta de biogás tem sido mostrada em estudos anteriores (e.g. RASI, 2009). Como forma de minimizar as perdas pelas condições ambientais, as amostras eram conservadas em caixas térmicas durante todo o trajeto entre o local de amostragem e o laboratório (BEGHI e GUILLOT, 2008).



Figura 4.18– Queimador de biogás e adaptações para a coleta.



Figura 4.19– Sacola de Nalophan[®] 10 L.

4.4.2 Determinação da composição do biogás por cromatografia gasosa

Para verificar a composição química do biogás e a quantidade de cada composto na amostra é utilizado o cromatógrafo acoplado a um detector, específico para cada grupo de substâncias que se deseja identificar. O detector é um dispositivo que indica os componentes separados pela coluna cromatográfica. Quando qualquer substância diferente do gás de arraste passa pelo detector, este envia um sinal elétrico ao registrador, compondo o cromatograma.

4.4.2.1 Análise de H_2S , CH_4 , CO_2 , N_2 e O_2

As análises desses compostos foram realizadas nos mesmos dias das coletas, por injeção direta das amostras contidas nas sacolas de Nalophan[®] em cromatógrafo gasoso modelo Agilent 7890, localizado no laboratório químico da coqueria da ArcelorMittal. A injeção das amostras foi realizada por sistema de válvulas com *loop*, direcionando a amostra para as colunas empacotadas Porapak N e Molecular Sieve 5A. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 70 a 120 °C, com gás de arraste hélio de altíssima pureza (99,9999 %). A

amostra eluída na coluna empacotada foi caracterizada no detector de condutividade térmica (TCD), onde os compostos H_2S , CH_4 , CO_2 , N_2 e O_2 foram quantificados. Esse detector baseia-se no princípio de que a taxa de perda de calor por um corpo aquecido depende da composição dos gases que o rodeiam.

4.4.2.2 *Análise de siloxanos e halogenados*

Preparação dos cartuchos

Foram utilizados cartuchos adsorvedores (Figura 4.20) para concentrar as amostras de biogás. Os cartuchos foram inicialmente preenchidos com um leito composto pelos materiais adsorventes Carbopack™ C, Carbopack™ B e Carbopack™ X, nas respectivas massas de 100 mg, 200 mg e 100 mg. O objetivo foi obter um *range* específico para compostos de carbono C_4 a C_{20} . Foi utilizada uma bomba GilAir 5 da Sensodyne (Figura 4.21), que possibilitou a passagem do biogás presente nas sacolas de Nalophan para os cartuchos, em um fluxo de 175 mL min^{-1} . Para cada amostra, a bomba ficou ligada durante 10 minutos, passando assim 1,75 L de biogás pelo cartucho. Esse procedimento foi realizado no dia de cada coleta, para evitar o máximo de perdas. Para preservação das amostras, os cartuchos foram mantidos refrigerados a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ até análise no CG-MS. Após as análises, os cartuchos eram recondicionados em uma unidade de dessorção térmica modelo Turbo Matrix 300 (PerkinElmer), aplicando um fluxo de gás hélio (70 mL min^{-1}) a uma temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 40 min.



Figura 4.20– Cartuchos adsorvedores.



Figura 4.21– Amostra de biogás sendo passada para o cartucho adsorvedor.

Análise cromatográfica

As análises foram feitas em um cromatógrafo gasoso Clarus 680 (PerkinElmer) acoplado a um espectrômetro de massas Clarus 600 T (PerkinElmer), sendo o processo de dessorção das amostras realizado em um dessorvedor térmico (TD) modelo Turbo Matrix 300 (Perkin Elmer), localizados no laboratório do NQualiAR, na UFES. A metodologia utilizada foi a mesma adotada nos trabalhos realizados por Rasi, Lehtinen e Rintala (2010) e Narros *et al.* (2009), porém com adaptações propícias à coluna utilizada e às características específicas do cromatógrafo. A dessorção foi realizada a 250 °C por 10 min. Durante a dessorção, os compostos foram pré-concentrados em um *trap* a -20 °C. Após esse processo, a temperatura do *trap* foi elevada a uma taxa de 99 °C seg⁻¹ até 250 °C, passando os compostos para a coluna cromatográfica. A coluna utilizada foi Elite 5MS de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura da fase estacionária. A temperatura inicial do forno do CG foi de 50 °C, após 1 min a temperatura foi elevada a uma taxa de 9 °C/min até 160°C. Ao atingir essa temperatura, a taxa subiu para 16 °Cmin⁻¹ até atingir 220°C, e permaneceu nesta temperatura por 3 min. A vazão do gás de arraste (gás hélio) foi de 1 mL min⁻¹. O gás hélio foi utilizado em todos os ensaios cromatográficos com alto grau de pureza, 99,9999%, para que gerasse o mínimo de interferência nas análises. Foi utilizado o modo SCAN, com varredura de massa/carga (m/z) de 35 a 400. Após a análise das amostras, os cromatogramas gerados foram interpretados para identificação dos compostos a partir de íons alvos selecionados para cada composto (Tabelas 4.5 e 4.6). A quantificação dos compostos foi realizada utilizando-se padrão *Indoor Air Standard, 50 component* (1000 mg/mL em H₂O:CH₃OH), da Sigma-Aldrich. Para a quantificação de compostos não contidos no padrão de referência, foi utilizado o fator de resposta de mesma classe dos compostos. O fator de resposta (FR) é a razão entre a área obtida no cromatograma, dividida pela concentração, multiplicada pelo número de carbonos do composto em questão, conforme a Equação.

$$FR = \frac{A_{pico}}{C \times n_C} \quad \text{Eq. 4.5}$$

onde FR é o fator de resposta, A_{pico} é a área do pico no cromatograma, C é a concentração obtida do analito e n_C é o número de carbonos do analito.

Tabela 4.5- Íons alvos dos siloxanos típicos do biogás.

Compostos	Íons alvos m/z
Hexametildisiloxano (L2)	147 e 148
Hexametilciclotrisiloxano (D3)	207 e 208
Octametiltrisiloxano (L3)	221 e 73
Octametilciclotetrasiloxano (D4)	281 e 282
Decametiltetrasiloxano (L4)	207 e 131
Decametilciclopentasiloxano (D5)	267 e 73
Trimetilsilanol (TMS)	75 e 45

Tabela 4.6- Íons alvos dos halogenados típicos do biogás.

Compostos	Íons alvos m/z	Compostos	Íons alvos m/z
Cloroetano	64 e 280	Dicloroetano	62
Diclorofluormetano	67 e 69	1,2-Dicloroetano	61 e 64
Triclorofluormetano	101 e 103	Dicloropropano	63 e 62
Clorotrifluormetano	69 e 85	Tetracloroeto de carbono	117 e 119
Triclorometano	83 e 85	Clorobenzeno	112 e 77
Tetracloroetano	83 e 85	1,4-Diclorobenzeno	146 e 148
Tricloroetano	97 e 83	Tetracloroetileno	166 e 164
Diclorometano	49 e 84	Cloroetano	27 e 62

4.5 Validação do modelo proposto por Lobato, Chernicharo e Souza (2012) para estimativa do balanço de massa de DQO

Modelos matemáticos podem ser utilizados para estimar a produção de metano em reatores anaeróbios de tratamento de esgoto. Uma das abordagens utilizadas para estimativa é a realização de um balanço de massa, baseando-se no princípio da conservação de massa da matéria orgânica. Esse balanço de massa pode ser realizado de modo indireto, utilizando-se como indicativo a DQO. Em sua essência, a DQO traduz a quantidade total de ligações químicas nos compostos presentes na amostra que potencialmente estão disponíveis para reação com o oxigênio (ou para oxidação, de um modo geral). Para um determinado sistema de controle, as variações nessas ligações químicas disponíveis para oxidação se traduzirão como conversões de DQO, de modo que a conservação da massa dos substratos orgânicos

pode ser representada por um balanço de massa de DQO.

Lobato, Chernicharo e Souza (2012) desenvolveram um modelo para o balanço de massa da DQO e do potencial de recuperação de energia em reatores UASB utilizados para o tratamento de esgoto doméstico. Esse modelo foi aplicado ao reator UASB da estação de tratamento de esgoto de Piaçú e comparado com dados experimentais, de modo a verificar a aplicabilidade do modelo a esta estação.

O modelo proposto por Lobato, Chernicharo e Souza (2012) foi estruturado de acordo com as rotas de conversão de DQO e fluxos de metano em reatores UASB conforme representado na Figura 4.21.

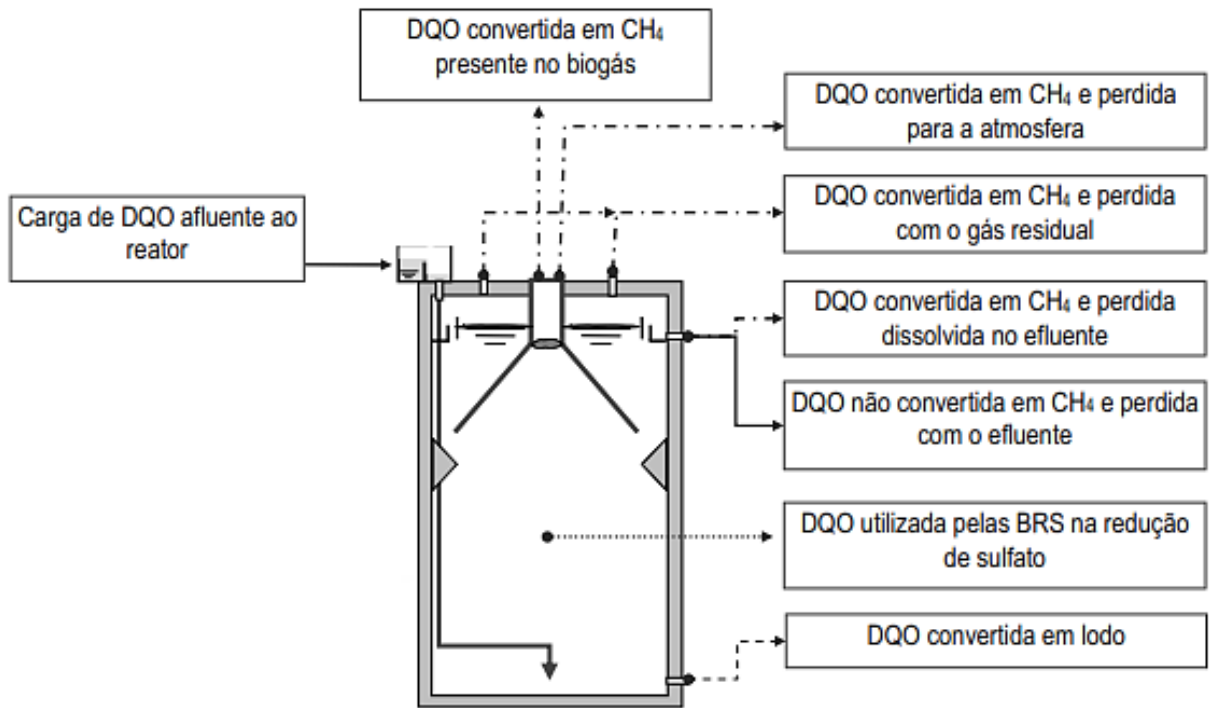


Figura 4.22– Rotas de conversão de DQO e fluxos de metano em reatores UASB.
Fonte: Lobato (2011)

O balanço de massa do reator UASB pode ser representado na seguinte equação:

$$R_{DQO}^{afl-total} = R_{DQO}^{efl-filt} + R_{DQO}^{lodo} + R_{DQO}^{SO_4} + R_{DQO}^{CH_4} + R_{DQO}^{CH_4-L} + R_{DQO}^{CH_4-w} + R_{DQO}^{CH_4-O} \quad \text{Eq. 4.6}$$

onde, $R_{DQO}^{afl-total}$ é a carga diária (kg dia⁻¹) de DQO afluyente ao reator, $R_{DQO}^{efl-filt}$ é a carga diária (kg dia⁻¹) de DQO que não sofre conversão e sai dissolvida no efluente, R_{DQO}^{lodo} é a

cargadiária (kg dia^{-1}) de DQO convertida em lodo, $R_{DQO}^{SO_4}$ é a carga diária (kg dia^{-1}) de DQO utilizada pelas BRS (bactérias redutoras de sulfato) na redução de sulfato, $R_{DQO}^{CH_4}$ é a cargadiária (kg dia^{-1}) de DQO convertida em metano presente no biogás, $R_{DQO}^{CH_4-L}$ é a cargadiária (kg dia^{-1}) de DQO convertida em metano e perda dissolvida no efluente, $R_{DQO}^{CH_4-w}$ é a carga diária (kg dia^{-1}) de DQO convertida em metano e perda com o gás residual e $R_{DQO}^{CH_4-O}$ é a carga diária (kg dia^{-1}) de DQO convertida em metano e perda para a atmosfera ou em outras perdas.

O modelo matemático foi desenvolvido considerando três situações diferentes que conduzem a recuperação de metano: pior situação, situação típica e melhor situação. A pior situação representa sistemas operando com esgoto mais diluído, concentrações de sulfato maiores, menor eficiência de remoção de DQO e maiores índices de perda de metano. A melhor situação, onde o potencial energético é maior, refere-se a sistemas operando com esgoto mais concentrado, menores concentrações de sulfato, maior eficiência de remoção de DQO e menores índices de perda de metano. Para a situação típica são utilizados valores intermediários para os dados de entrada.

O modelo tem como dados de entrada as seguintes variáveis: população contribuinte (Pop); contribuição *per capita* de esgoto (QPC); contribuição *per capita* de DQO (QPC_{DQO}); eficiência de remoção de DQO (E_{DQO}); concentração de sulfato no afluente (C_{SO_4}); eficiência de redução de sulfato (E_{SO_4}); temperatura operacional do reator (T); percentual de CH_4 no biogás (C_{CH_4}). Foi utilizada a população real contribuinte da ETE Piaçú (1800 habitantes) e a temperatura operacional do reator foi a média observada durante o período de realização dos experimentos ($24,2\text{ }^\circ\text{C}$). As demais variáveis de entrada foram calculadas com base nos dados da estação e nos resultados das análises físico-químicas.

A Tabela 4.7 apresenta as equações utilizadas no cálculo das parcelas envolvidas no balanço de massa da DQO e do potencial de recuperação de energia.

Tabela 4.7– Equações para cálculo das parcelas envolvidas no balanço de massa da DQO e do potencial de recuperação de energia.

Parcelas	Equações	Nomenclatura
Estimativa da massa diária de DQO removida no sistema	$R_{DQO}^{rem} = Pop \times QPC_{DQO} \times \frac{E_{DQO}}{100}$	R_{DQO}^{rem} = carga diária de DQO removida no sistema (kgDQO dia ⁻¹) Pop= população (hab.) QPC _{DQO} = contribuição per capita de DQO (g hab ⁻¹ dia ⁻¹) E _{DQO} = eficiência de remoção de DQO (%)
Estimativa da massa diária de DQO utilizada pela biomassa	$R_{DQO}^{lodo} = R_{DQO}^{rem} \times Y \times K_{sólidos}$	R_{DQO}^{lodo} = carga diária de DQO convertida em biomassa (kgDQO _{lodo} dia ⁻¹) Y= coeficiente de produção de sólidos no sistema (kgSTV/kgDQO _{rem}) K _{sólidos} = fator de conversão de STV em DQO (kgDQO _{lodo} /kgSTV)
Estimativa da carga de sulfato convertida em sulfeto	$R_{SO_4}^{con} = Q_{méd} \times C_{SO_4} \times \frac{E_{SO_4}}{100}$	$R_{SO_4}^{con}$ = carga de SO ₄ convertida em sulfeto (kgSO ₄ dia ⁻¹) CSO ₄ = concentração média de SO ₄ no afluente (kgSO ₄ dia ⁻¹) E _{SO₄} = eficiência de redução de sulfato (%)
Estimativa da massa diária de DQO utilizada na redução de sulfato	$R_{DQO}^{SO_4} = R_{SO_4}^{con} \times K_{DQO}^{SO_4}$	$R_{DQO}^{SO_4}$ = DQO utilizada pelas BRS na redução de sulfato (kgDQO _{SO₄} dia ⁻¹) K _{DQO} ^{SO₄} = DQO consumida na redução de sulfato (0,667 kgDQO/kgSO ₄ convertido)
Estimativa da massa diária de DQO convertida em metano	$R_{DQO}^{CH_4} = R_{DQO}^{rem} - R_{DQO}^{lodo} - R_{DQO}^{con SO_4}$	$R_{DQO}^{CH_4}$ = carga diária de DQO convertida em metano (kgDQO _{CH₄} dia ⁻¹)
Estimativa da quantidade diária de metano produzida	$Q_{CH_4} = \frac{R_{DQO}^{CH_4} \times R \times (273 + T)}{P \times K_{DQO}}$	Q _{CH₄} = produção volumétrica teórica de metano (kgDQO _{CH₄} dia ⁻¹) R= constante dos gases (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹) T= temperatura operacional do reator (°C) P= pressão atmosférica (1atm = 101325 Pa) K _{DQO} = DQO correspondente a um mol de CH ₄ (64 gDQOmol ⁻¹)

Fonte: Adaptado de Lobato, Chernicharo e Souza (2012).

Tabela 4.7 – Equações para cálculo das parcelas envolvidas no balanço de massa da DQO e do potencial de recuperação de energia.

Parcelas	Equações	Nomenclatura
Estimativa das perdas de metano na fase gasosa, como gás residual	$Q_{CH_4}^W = Q_{CH_4} \times p_w$	$Q_{CH_4}^W$ = perda de metano na fase gasosa, com o gás residual ($m^3 \text{ dia}^{-1}$) Q_{CH_4} = produção volumétrica teórica de metano ($kgDQO_{CH_4} \text{ dia}^{-1}$) p_w = percentual de perda de metano na fase gasosa, com o gás residual (%)
Estimativa de outras perdas de metano na fase gasosa (vazamentos, purgas de condensado, etc)	$Q_{CH_4}^O = Q_{CH_4} \times p_o$	$Q_{CH_4}^O$ = outras perdas de metano na fase gasosa ($m^3 \text{ dia}^{-1}$) p_o = percentual de outras perdas de metano na fase gasosa (%)
Estimativa das perdas de metano na fase líquida, dissolvido no efluente	$Q_{CH_4}^L = Q_{méd} \times p_L \times f_{CH_4} \times \left(\frac{R \times (273 + T)}{P \times K_{DQO}} \right)$	$Q_{CH_4}^L$ = perda de metano na fase líquida, dissolvido no efluente ($m^3 \text{ dia}^{-1}$) p_L = perda de metano na fase líquida, dissolvido no efluente ($kg \text{ m}^{-3}$) f_{CH_4} = fator de conversão de massa de metano em massa de DQO – coeficiente estequiométrico ($4kgDQO/kgCH_4$)
Estimativa da produção real de metano	$Q_{CH_4}^{Real} = Q_{CH_4} - Q_{CH_4}^W - Q_{CH_4}^O - Q_{CH_4}^L$	$Q_{CH_4}^{Real}$ = produção real de metano disponível para recuperação de energia ($m^3 \text{ dia}^{-1}$)
Estimativa da produção de biogás capturado	$Q_{biogás} = \frac{Q_{CH_4}^{Real}}{C_{CH_4}} \times 100$	$Q_{biogás}$ = produção de biogás capturado ($m^3 \text{ dia}^{-1}$) C_{CH_4} = concentração de metano no biogás (%)
Estimativa do potencial energético disponível	$PE_{CH_4}^{Real} = Q_{CH_4}^{N-Real} \times E_{CH_4}$	$PE_{CH_4}^{Real}$ = potencial energético disponível ($MJ \text{ dia}^{-1}$) $Q_{CH_4}^{N-Real}$ = produção real normalizada de metano ($Nm^3 \text{ dia}^{-1}$) E_{CH_4} = energia calorífica decorrente da combustão do metano ($35,9 \text{ MJ/Nm}^3$)

Fonte: Adaptado de Lobato, Chernicharo e Souza (2012).

Para utilização no modelo, a eficiência de remoção de DQO (E_{DQO}) é calculada com base na DQO efluente filtrada, ou seja:

$$E_{DQO} = \frac{DQO_{afl-tot} - DQO_{efl-fil}}{DQO_{afl-tot}} \quad \text{Eq. 4.7}$$

onde E_{DQO} é a eficiência de remoção de DQO (%), $DQO_{afl-tot}$ é a DQO total afluyente (mg L^{-1}) e $DQO_{efl-fil}$ é a DQO filtrada efluente (mg L^{-1}).

O coeficiente de produção de sólidos no sistema ($Y = 0,15 \text{ kgSTV/kgDQO}_{rem}$) e o fator de conversão de STV em DQO ($K_{sólidos} = 1,42 \text{ kgDQO}_{lodo}/\text{kgSTV}$) foram os mesmos utilizados por Lobato, Chernicharo e Souza (2012). Esse valor de Y é condizente com o cálculo de remoção de DQO referido acima (considerando a DQO efluente filtrada) e engloba tanto o lodo produzido que fica retido no reator quanto o lodo que sai na forma de sólidos em suspensão no efluente.

Os fatores p_w , p_o e p_L foram tomados considerando as três situações propostas por Lobato, Chernicharo e Souza (2012) para representar as diferentes realidades encontradas nas estações de tratamento de esgoto, de acordo com a Tabela 4.8.

Tabela 4.8– Valores e percentuais de perda de metano considerados no modelo.

Tipo de perda de metano	Unidade	Situação		
		Melhor	Típica	Pior
Perda com o gás residual (p_w)	%	2,5	5,0	7,5
Outras perdas (p_o)	%	2,5	5,0	7,5
Perda com o efluente (p_L)	mg L^{-1}	15	20	25

Fonte: Lobato, Chernicharo e Souza(2012).

5 RESULTADOS

O presente capítulo de resultados está dividido em duas sessões. A primeira seção tem foco no tratamento de esgoto, produção de biogás e potencial de aproveitamento energético deste subproduto. A segunda seção mostra os resultados obtidos das análises cromatográficas do biogás, com foco para os compostos traços prejudiciais ao seu aproveitamento.

5.1 Produção de metano e sulfeto de hidrogênio em um reator UASB tratando esgoto doméstico

5.1.1 Desempenho do sistema UASB+FBAS

O esgoto afluyente à estação apresentou, em média, pH próximo à neutralidade ($6,92 \pm 0,7$) e temperatura de $24,2 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2,3 \text{ }^\circ\text{C}$ (mínima de $19,8 \text{ }^\circ\text{C}$ e máxima de $29,0 \text{ }^\circ\text{C}$). A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos das análises na fase líquida do esgoto afluyente, efluente do reator UASB e efluente dos filtros biológicos aerados submersos (FBAS).

Tabela 5.1– Estatística descritiva dos parâmetros monitorados na fase líquida afluyente, efluente após saída do reator UASB e efluente após saída do FBAS.

Parâmetro	Afluyente	Saída UASB	Saída FBAS (UASB + FBAS)
	Média	Média	Média
DQO _{total} (mg L ⁻¹)	569 ± 50	181 ± 11	101 ± 11
DQO _{filtrada} (mg L ⁻¹)	221 ± 22	50 ± 4	33 ± 5
SST (mg L ⁻¹)	257 ± 17	138 ± 9	45 ± 5
SSV (mg L ⁻¹)	244 ± 17	126 ± 7	39 ± 2
SSF (mg L ⁻¹)	14 ± 1	12 ± 4	6 ± 2
Sulfato (mg L ⁻¹)	38,5 ± 5	14,7 ± 1	27,0 ± 2
Sulfeto (mg L ⁻¹)	6,9 ± 1	15,0 ± 2	6,6 ± 1

* n=67; intervalo de confiança de 95%.

Os valores encontrados estão dentro da faixa reportada na literatura referente ao esgoto doméstico (METCALF e EDDY, 2003) e similar a valores encontrados em outros estudos (e.g., SÁ, 2011). A parcela de sulfato decresceu de $38,5 \text{ mg L}^{-1}$ no esgoto afluyente para $14,7$

mg L⁻¹ após digestão no reator UASB, já o sulfeto aumentou de 6,9 mg L⁻¹ na entrada para 15,0 mg L⁻¹ na saída do reator. Essa mudança ocorre provavelmente devido à redução de sulfato pela ação das bactérias redutoras de sulfato. Como já apresentado, essas bactérias competem com as metanogênicas pelo substrato. A relação média DQO/sulfato observada no afluente do reator UASB foi de 14,78, considerada apropriada para evitar formação excessiva de H₂S. Uma inibição mais acentuada das metanogênicas só ocorre quando a relação DQO/sulfato é inferior a 7 (CHERNICHARO, 2007).

A Tabela 5.2 mostra as eficiências médias de remoção de DQO e de sólidos pelo reator UASB, pelos filtros biológicos e pelo sistema UASB + FBAS.

Tabela 5.2– Eficiência média de remoção de DQO e de sólidos do reator UASB, do FBAS e do sistema UASB+FBAS.

Parâmetro	Eficiência de remoção (%)		
	UASB	FBAS	UASB+FBAS
DQO _{total}	68,3	44,8	82,3
DQO _{filtrada}	77,1	35,5	85,3
SST	46,3	67,4	82,5
SSV	48,4	68,9	83,9
SSF	11,8	51,7	57,4

A eficiência de remoção de DQO pelo reator UASB apresentou-se de acordo com o indicado na literatura para esse tipo de tratamento. Chernicharo (2007) indica que essa eficiência pode variar de 40 a 80%. Bastos *et al.* (2005) observaram uma remoção de DQO de 71,4 % em estudo com reator de porte semelhante ao estudado nesta pesquisa. Veronez (2001) encontrou uma remoção de DQO de 60% para condições de operação similares às do presente trabalho, e Bof *et al.* (2001), de 79%. Pode-se observar que a remoção de matéria orgânica ocorreu, em sua maior parte, no sistema anaeróbio.

O sistema UASB+FBAS apresentou uma DQO final média de 100,96 mg L⁻¹, apenas um pouco acima do esperado para esse tipo de tratamento (inferior a 90 mg L⁻¹, segundo GONÇALVES *et al.*, 2000). Embora a ETE tenha sido projetada para atingir uma eficiência de remoção de matéria orgânica superior a 90% (SANEVIX, 2011), a eficiência média global encontrada (82,3%) é condizente com os resultados de outros sistemas similares. Veronez (2001), em seu estudo, obteve uma eficiência global de remoção de DQO variando entre 78 e

84%. O mesmo sistema híbrido anaeróbio/aeróbio resultou numa eficiência de 68,4% no estudo de Bastos *et al.* (2005), e de 86% no de Bof *et al.* (2001).

Em relação à remoção de sólidos suspensos, observa-se uma eficiência relativamente baixa por parte do reator UASB. Verificou-se, por outro lado, uma remoção de sólidos satisfatória por parte do FBAS, de modo que a eficiência global não foi discrepante dos valores encontrados em outros trabalhos. Bof *et al.* (2001) reportaram remoção de sólidos de 86% pelo reator UASB e 93% pelo sistema UASB+BFAS. No trabalho de Veronez (2001), a remoção de sólidos foi de 66% no reator UASB e de 82 a 86% no sistema como um todo.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados das análises de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (STV) e sólidos fixos (STF) nas amostras dos três pontos de coleta de lodo da ETE Piaçú.

Tabela 5.3–Teores de sólidos nas amostras de lodo.

Parâmetro	Ponto 1 (0,6 m)	Ponto 2 (1,2 m)	Ponto 3 (3,0 m)
	Média	Média	Média
ST (mg L ⁻¹)	34978 ± 4415	22573 ± 2645	19540 ± 1204
STV (mg L ⁻¹)	16798 ± 2105	12704 ± 1447	11269 ± 701
STF (mg L ⁻¹)	18180 ± 2962	10083 ± 1385	8270 ± 796
STV/ST (%)	48,19 ± 4	56,11 ± 2	58,50 ± 5

* n = 16; intervalo de confiança = 95%.

Observa-se que o teor de sólidos da região do leito de lodo (ponto 1) apresentou uma concentração média de sólidos totais ligeiramente inferior à faixa típica indicada por Chernicharo (2007) para essa região, 4 - 10%. A região da manta de lodo (pontos 2 e 3), no entanto, apresentou valores médios dentro do esperado (1,5 - 3%, de acordo com Chernicharo, 2007). Os valores da relação STV/ST indicam um lodo relativamente estabilizado. Verifica-se também uma tendência de aumento da relação STV/ST para as amostras retiradas de alturas superiores, refletindo o fato de que as frações mais estabilizadas do lodo são as que se localizam mais próximas do fundo do reator. A concentração média de sulfeto metálico precipitado no lodo foi de 456,50 mg kg⁻¹, não apresentando variação significativa ao longo do tempo. Esse valor é condizente com a faixa encontrada no estudo de Sá (2011).

5.1.2 Produção de CH₄ e H₂S e aproveitamento energético

Os resultados obtidos através da análise de metano e sulfeto de hidrogênio no biogás produzido na ETE Piaçú estão apresentados na Tabela 5.4. As taxas de emissão foram obtidas relacionando a concentração desses componentes no gás e a vazão média produzida (27,7 m³ dia⁻¹ biogás).

Tabela 5.4– Concentração e taxa de emissão de CH₄ e H₂S no biogás capturado no separado trifásico.

	CH ₄		H ₂ S	
	Concentração (%)	Taxa de emissão (g s ⁻¹)	Concentração (ppm)	Taxa de emissão (µg s ⁻¹)
Média	77,56	0,652	2078	928
Desvio Padrão	4,71	0,396	1564	699
Mediana	76,96	0,647	1596	713
Mínimo	70,02	0,589	131	59
Máximo	82,45	0,693	4010	1792

* n =12.

Considerando a vazão de esgoto de 212,2 m³ dia⁻¹, tem-se uma produção de biogás de 25,4 Nm³ dia⁻¹ (0,120 Nm³/m³ de esgoto), produção de metano de 19,7 Nm³ dia⁻¹ (0,093 Nm³/m³ de esgoto) e produção de sulfeto de hidrogênio de 80,2 g dia⁻¹ (0,378 g/m³ de esgoto). De acordo com os resultados da fase líquida apresentados na seção 5.1.1, a remoção de DQO no reator UASB ocorre a uma taxa média de 82,3 kgDQO dia⁻¹, o que resulta em uma produção de metano de 0,24 Nm³/kgDQO_{rem}. Esse valor é superior à faixa de 0,18 Nm³/kgDQO_{REM} indicada por Noyola, Capdeville e Roques (1988).

Convém destacar que os valores acima dizem respeito ao biogás efetivamente capturado na saída da tubulação de gases e, portanto, disponível para aproveitamento energético. Considerando o poder calorífico do metano (35,9 MJ Nm⁻³) e a taxa de captura de metano acima referida, a queima de todo o biogás capturado forneceria uma potência de 8,2 kW. No caso de motores de combustão interna, a eficiência de geração de energia elétrica varia numa faixa entre 33 e 36% (de acordo com levantamento realizado por Lobato, 2011), o que geraria uma potência elétrica efetiva de 2,7 kW. Em outro caso, levando em conta a potência disponível para aproveitamento em sistema de cogeração (considerando o aproveitamento da energia na forma de energia elétrica e calor), a eficiência de sistemas empregando motores de

combustão interna está entre 75 e 76% (LOBATO, 2011). Nessas condições, a queima do biogás produzido na ETE Piaçú disponibilizaria uma potência efetiva total de 6,2 kW para aproveitamento conjunto na geração de energia elétrica e calor.

A energia gerada a partir do biogás produzido na unidade de tratamento anaeróbia pode ser utilizada na própria estação de tratamento de esgoto, auxiliando, por exemplo, no suprimento das demandas de consumo energético para aeração dos filtros biológicos e/ou da estação elevatória.

A título de exemplificação, pode-se considerar a demanda energética do compressor de ar utilizado no processo de aeração da unidade aeróbia (FBAS). O compressor atualmente empregado na ETE Piaçú consome uma potência de 1,5 HP (aproximadamente, 1,125 kW). A energia elétrica potencialmente gerada a partir do biogás (2,7 kW) seria capaz de suprir satisfatoriamente essa demanda. O restante da energia produzida ainda poderia ser destinado ao suprimento de outros gastos energéticos da estação, como iluminação, alimentação de dispositivos eletrônicos, entre outros. Deve ser considerada, também, a possibilidade de aplicação do biogás em sistemas de cogeração de energia elétrica e energia térmica, esta última sendo aproveitada para secagem térmica do lodo de descarte da estação.

Ainda, para fins de comparação, o aproveitamento do biogás seria capaz de gerar um total de 1944 kWh por mês, consideravelmente superior ao consumo normal de uma residência (aproximadamente, 200 kWh por mês, segundo ESCELSA, 2013).

5.1.3 Avaliação do modelo proposto por Lobato, Chernicharo e Souza (2012) para estimativa do balanço de massa de DQO

Lobato, Chernicharo e Souza (2012) desenvolveram um modelo para estimativa da recuperação de DQO na forma de metano no biogás. Utilizando-se os dados da estação de Piaçú e os resultados das análises físico-químicas reportados no item 5.1.1, foi verificada a aplicabilidade do modelo de Lobato, Chernicharo e Souza (2012) na ETE Piaçú. Os dados de entrada do modelo são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5- Dados de entrada para aplicação do modelo à ETE Piaçú.

Dados de entrada	Valores
População contribuinte	1800 hab
Contribuição <i>per capita</i> de esgoto (QPC)	117,89 Lhab ⁻¹ dia ⁻¹
Contribuição <i>per capita</i> de DQO (QPC _{DQO})	0,067 kg DQO hab ⁻¹ dia ⁻¹
Eficiência de remoção de DQO (E _{DQO})*	91,21%
Concentração de sulfato no afluente (C _{SO4})	0,039 kg SO ₄ m ⁻³
Eficiência de redução de sulfato (E _{SO4})	61,52%
Temperatura operacional do reator (T)	24,2 °C (297,35K)
Percentual de CH ₄ no biogás (C _{CH4})	77,56%

* A eficiência de remoção de DQO considerada foi calculada com base na DQO efluente filtrada.

De acordo com as equações apresentadas na Tabela 4.7, foram calculadas as rotas de conversão de DQO no reator UASB: DQO convertida em lodo, DQO utilizada na redução de sulfato, DQO perdida como metano no gás residual, DQO convertida em metano e emitido para a atmosfera ou em outras perdas, DQO convertida em metano e perdido dissolvido no efluente, e, por fim, DQO recuperada na forma de metano no biogás.

De posse do valor da parcela de DQO recuperada na forma de CH₄ no biogás, estimou-se a produção de biogás que é capturada na saída da tubulação. A produção foi estimada considerando os índices de perda de metano relativos às três situações propostas por Lobato (2011), resultando em um mínimo de 24,4 m³ dia⁻¹ (pior cenário) e um máximo de 32,7 m³ dia⁻¹ (melhor cenário). O valor da produção real de biogás (27,7 m³ dia⁻¹) encontra-se dentro dessa faixa e muito próximo da produção estimada para a situação típica (28,5 m³ dia⁻¹), indicando uma significativa adequação do modelo à ETE estudada. É importante destacar que os dados de entrada são derivados dos resultados reais do desempenho da ETE, e isto, portanto, contribui para o bom resultado das estimativas.

Sendo considerada adequada a validação do modelo para o reator UASB em estudo, o modelo pode ser utilizado para fazer estimativas acerca das rotas de conversão e consumo de DQO no reator. A Figura 5.1 apresenta o balanço de massa considerando as parcelas da DQO afluente ao reator. Pode-se observar que, da DQO total afluente, 91% é convertida no tratamento anaeróbio e 9% permanece dissolvida no efluente.

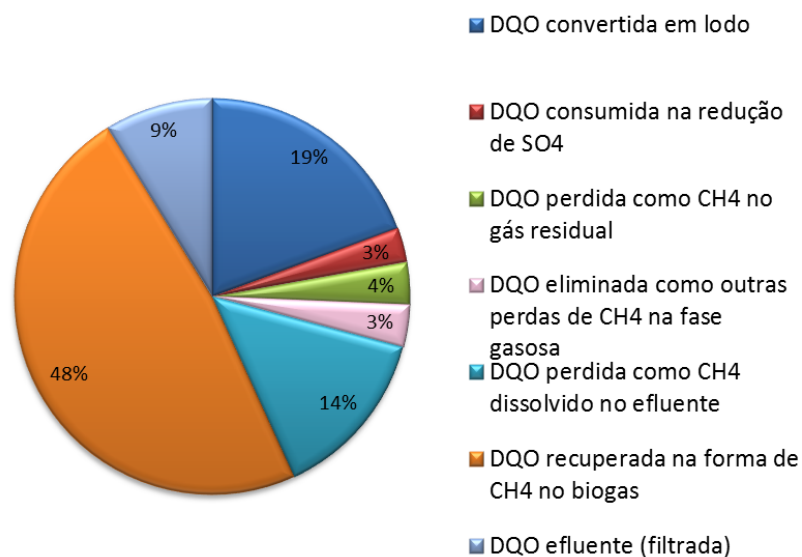


Figura 5.1– Balanço de massa da DQO afluente total estimada pelo modelo.

A Figura 5.2 mostra as parcelas correspondentes ao total de DQO removida do sistema. O modelo estima que 53% da DQO removida no processo anaeróbico é recuperada na forma de CH₄ no biogás, 21% da DQO é convertida em lodo (retido no reator e liberado como sólidos em suspensão no efluente), 15% da DQO é perdida como CH₄ dissolvido no efluente, 4% da DQO é perdida como CH₄ no gás residual, 4% da DQO é eliminada como outras perdas de CH₄ na fase gasosa e 3% da DQO é utilizada pelas BRS na redução de sulfato a sulfeto. Em concordância com as indicações de Souza (2010) e Lobato (2011), as maiores perdas de metano do sistema se referem ao metano dissolvido no efluente.

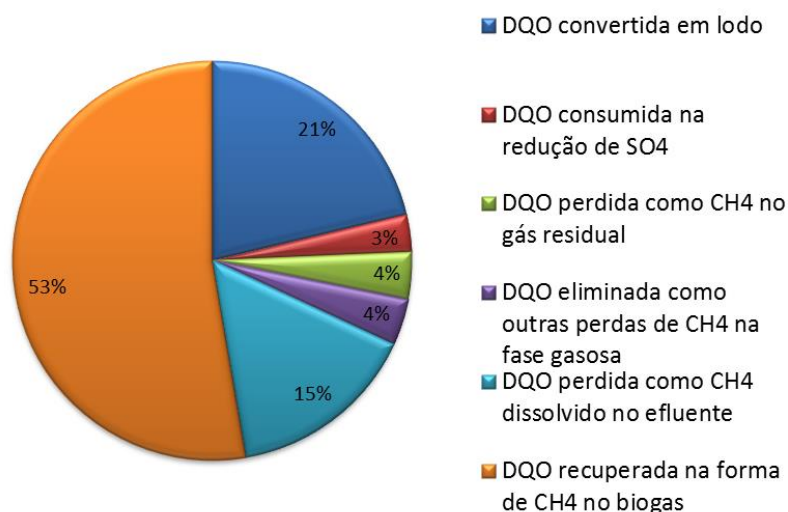


Figura 5.2– Balanço de massa da DQO convertida estimada pelo modelo.

5.2 Composição do biogás e compostos traços influentes em seu aproveitamento energético

5.2.1 H₂S, CH₄, CO₂, N₂ e O₂

A Tabela 5.6 apresenta a estatística descritiva dos resultados da caracterização do biogás na ETE de Piaçú analisados pelo CG-TCD, e a Tabela 5.7 mostra a comparação desses resultados com outros obtidos em estudos anteriores.

Tabela 5.6- Composição do biogás produzido na ETE - Piaçú.

Biogás Bruto (%)					
	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Média	0,21	77,56	9,99	0,47	9,50
Desvio Padrão	0,16	4,71	1,86	0,23	6,41
Mediana	0,16	76,96	9,67	0,52	7,55
Mínimo	0,01	70,02	6,46	0,09	1,76
Máximo	0,40	82,45	11,95	0,80	19,78

* n=11

Tabela 5.7–Concentrações médias de hidrogênio, metano, gás carbônico, oxigênio e nitrogênio no biogás de diferentes plantas de produção.

Biogás	H₂S (ppm)	CH₄ (%)	CO₂ (%)	O₂ (%)	N₂ (%)	Referência
Tratamento anaeróbico de esgoto doméstico (UASB)	2078	77,56	9,99	0,47	9,50	Presente estudo
Tratamento anaeróbico de esgoto doméstico	-	70-80	5-10	-	10-25	NOYOLA, MORGAN-SAGASTUME E LÓPEZ-HERNÁNDEZ (2006)
Tratamento de esgoto doméstico	5500	68,98	4,79	3,67	22,04	FONTANA (2012)
Digestor de lodo	a.l.d..	61-65	36-38	< 1	< 2	RASI, VEIJANEN e RINTALA (2007)
Digestor de lodo	21.57	65	29	-	-	ARNOLD (2009)

* a.l.d. – abaixo do limite de detecção (0,1 ppm)

Conforme esperado, o CH₄ é o principal constituinte do biogás, numa concentração média de 77,56%. A variação de sua concentração entre as análises pode ocorrer devido a alguns fatores dentre os quais se destacam a carga orgânica aplicada ao reator (CHERNICHARO, 2007), 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 através da zona de sedimentação do reator e/ou da linha de condução do gás (van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

A concentração relativamente baixa de CO₂ é devido à grande solubilidade deste composto gasoso no meio líquido, permanecendo no esgoto como íons bicarbonato (van HAANDEL e LETTINGA, 1994). De acordo com a utilização planejada do biogás, por exemplo, como combustível para veículos, o CO₂ precisa ser eliminado para aumentar o poder calorífico do gás (ARRHENIUS e JOHANSSON, 2012). É comum que se recomende uma concentração abaixo de 2-6% (RASI, LANTELA e RINTALA, 2011).

A concentração de sulfeto de hidrogênio variou de 131 ppm a 4010 ppm. A alta concentração de H₂S no biogás pode ser consequência da elevada entrada de sulfato no afluente da estação (38,5 mg L⁻¹), que, após atuar como aceptor de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos no reator, é reduzido a H₂S (RASI, LANTELA e RINTALA, 2011).

A presença de nitrogênio e oxigênio nas amostras de biogás se deve ao fato desses compostos estarem dissolvidos no esgoto. A concentração de O₂ é menor pelo fato de ser um composto passível de participar de muitas reações dentro do reator. A presença de nitrogênio e oxigênio nas amostras pode indicar, também, uma possível incursão do ar ambiente no sistema de coleta de gás. Estudos feitos por Ajhar *et al.* (2010) indicam que durante o armazenamento, o ar ambiente penetra as sacolas de amostragem. De qualquer maneira, O₂ e N₂ não influenciam diretamente nos processos de utilização do biogás, porém têm um efeito de diluição do gás e consequente redução do potencial energético.

Assim como O₂ e N₂ são passíveis de permear sacolas de amostragem, ainda mais rápida é a passagem de CO₂ e CH₄ para o ambiente externo (AJHAR *et al.*, 2010). Este efeito leva a uma diminuição no volume da amostra com o tempo e, se perdas de siloxanos não forem assumidas, sinais superiores de siloxanos seriam registrados. Esta tendência foi observada utilizando-se sacolas Tedlar[®] (AJHAR *et al.*, 2010). Porém, estudos demonstram que sacolas de Nalophan[®] também são permeáveis a metano, sulfeto de hidrogênio e outros compostos

(GUILLOT e BEGHI, 2008; CAPELLI *et al.*, 2013).

As amostras de biogás encontravam-se livres de vapor d'água, provavelmente devido ao fato de o biogás ter sofrido um processo de remoção de umidade por condensação nas paredes da câmara de gás do separador trifásico. Caso contrário, seria necessário analisar sua concentração, pois a maioria dos processos de utilização do biogás requer um gás relativamente seco. O vapor d'água pode condensar-se em água ou gelo devido à diminuição de pressão, podendo resultar em problemas de corrosão e entupimento do regulador de pressão no sistema condutor do gás (BC MINISTRY OF ENVIRONMENT, 2010). Além disso, a presença de umidade reduz a eficácia das técnicas de purificação do biogás, como exemplo, adsorção em carbono ativado (ARNOLD, 2009).

5.2.2 Halogenados

A Figura 5.3 mostra o cromatograma obtido através da análise de uma amostra em CG-MS. Nesse cromatograma podem ser detectados e analisados os siloxanos e halogenados simultaneamente.

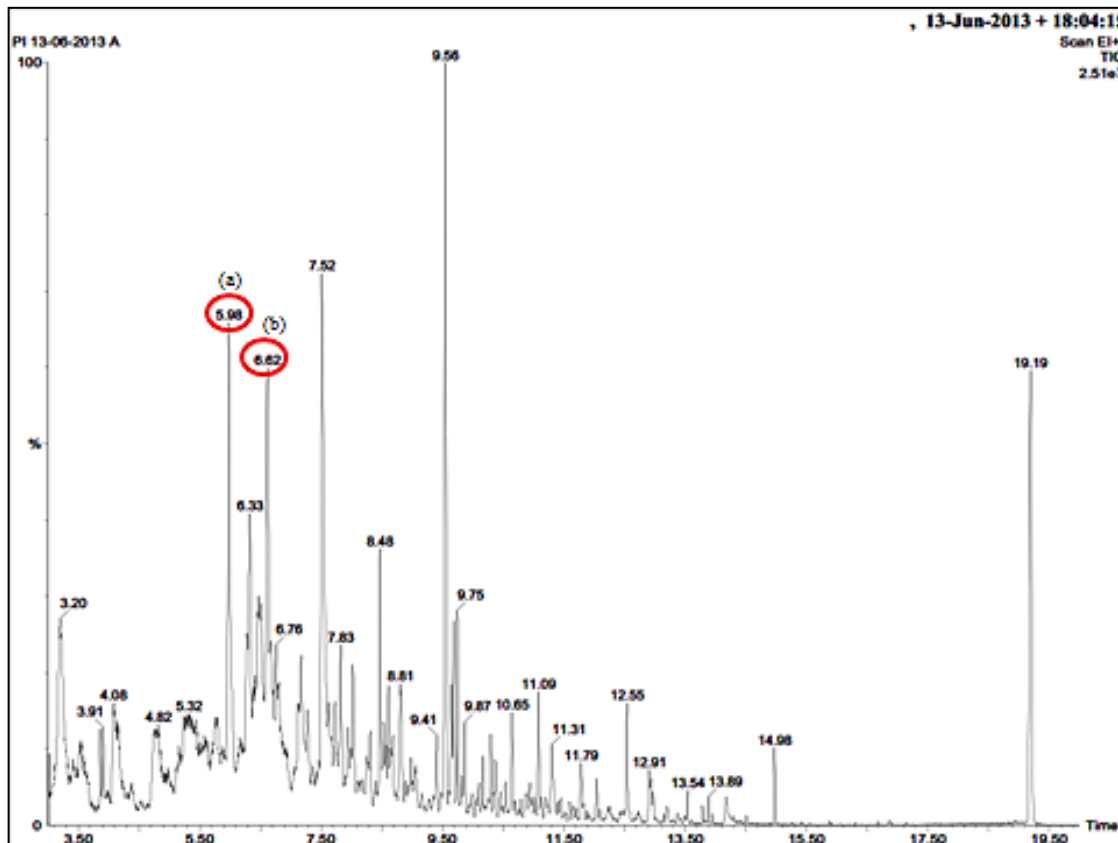


Figura 5.3– Cromatograma obtido no CG-MS

* (a)- Octametilciclotetrasiloxano(D4), tempo de retenção = 5,98 min

(b)- 1,4-Diclorobenzeno, tempo de retenção = 6,62 min

Nas amostras analisadas foram encontrados dois compostos halogenados: clorobenzeno, presente em três amostras, e 1,4-diclorobenzeno, presente em todas as amostras analisadas.

O 1,4-diclorobenzeno teve um tempo de retenção de 6,62 min, e sua concentração variou entre 0,35 e 7,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ nas 25 amostras, com uma média de 2,2 $\mu\text{g m}^{-3}$. Esse composto é utilizado como desodorizante para banheiros e contentores de lixos, fumegante para controle de traça, fungo e mofo, produção de resinas de sulfureto de polifenileno, na produção de 2,5-dicloroanilina e de produtos farmacêuticos.

O clorobenzeno é uma substância utilizada como solvente em agrotóxicos, desengordurante para peças de automóveis, além de intermediário na produção de outros compostos químicos. Seu tempo de retenção foi de 4,22 min, e sua concentração média nas amostras foi de 0,92 $\mu\text{g m}^{-3}$.

A literatura afirma que os compostos halogenados são mais encontrados em biogás de aterro sanitário, logo já era esperada uma concentração baixa desses constituintes (RASI, LANTELA e RINTALA, 2011).

5.2.3 Siloxanos

A Tabela 5.8 apresenta as concentrações de siloxanos encontrados na ETE Piaçú em comparação com os reportados em estudos da literatura.

Tabela 5.8- Teores de siloxanos no biogás de diferentes plantas de produção.

Biogás	Concentração no biogás (mg m^{-3})							Referência
	TMS	L2	L3	L4	D3	D4	D5	
Tratamento anaeróbio de esgoto (UASB)	-	-	-	-	-	0,0004-0,0008	-	Presente estudo
Digestor de lodo	0,06-0,15	0,01-0,05	0,02-0,03	0,02-0,15	0,14-0,20	2,87-6,98	2,75-9,65	SCHWEIGKOFER e NIESSNER (1999)
Digestor de lodo	0,6	0,04	<0,01	1,29	0,03	0,1	0,9	ARNOLD (2009)
Digestor de lodo	0,006-0,07	0,001-0,008	<0,2	<0,04	<0,04	0,03-0,87	0,1-1,27	RASI, LEHTINEN e RINTALA (2010)

A não detecção dos compostos L2, L3, D3 e TMS, no presente estudo, é coerente com indicações da literatura. Segundo Arnold (2009), os compostos L2 e L3 geralmente não aparecem em gás de digestão. A solubilidade do L2 é parcialmente elevada, logo uma boa parcela desse composto permanece na fase líquida do efluente, não passando para o biogás (ARNOLD, 2009). O D3 e o TMS são moléculas quimicamente instáveis que se degradam facilmente devido a sua alta solubilidade em água. O TMS é geralmente encontrado em biogás de aterro sanitário (NARROS *et al.*, 2009).

Dos siloxanos reportados na literatura como os mais comuns no biogás de tratamento de esgoto, octametilciclotetrasiloxano (D4) e decametilciclopentasiloxano (D5), apenas o D4 foi encontrado nas amostras analisadas. Na metodologia adotada, o D4 saiu num tempo de retenção de 5,98 min. Das 25 amostras analisadas, o D4 esteve presente em 6 amostras, numa concentração média de $0,63 \mu\text{g m}^{-3}$, concentração muito menor do que a reportada em estudos com digestores de lodo.

Como já destacado anteriormente, os trabalhos encontrados na literatura se referem ao biogás produzido na digestão de lodo. Os siloxanos, quando entram nos sistemas de tratamento de esgoto, têm a tendência de se adsorverem aos flocos de lodo (DEWIL, APPELS e BAEYENS, 2006; ARNOLD, 2009). Logo, é razoável esperar que haja uma concentração maior de siloxanos no biogás gerado na digestão do lodo que no biogás do tratamento de esgoto. Kazuyuki *et al.* (2007) analisaram os siloxanos no esgoto, no lodo e no biogás de uma estação de tratamento de esgoto municipal. Em seu estudo, o D5 constituiu 90% do total de siloxanos no esgoto, porém 97% dessa parcela foi removida por adsorção no lodo e pela volatilização nos processos de aeração. Esses autores também indicam que apenas de 20 a 50% do D5 que entra no processo anaeróbio de digestão do lodo passa para a fase gasosa, continuando o restante no resíduo da digestão. No caso da estação de tratamento de esgoto do presente estudo, os siloxanos poderiam se adsorver no lodo retido no reator UASB e também no lodo que é carregado junto ao esgoto efluente, sendo reduzida a quantidade liberada na matriz do biogás. Além disso, o trabalho de Xu, Shi e Cai (2013) indica que pode ocorrer biodegradação dos siloxanos cíclicos D4 e D5 em unidades anaeróbias de tratamento de esgoto. Esses dois processos, adsorção no lodo e biodegradação, poderiam explicar a ausência e/ou baixa concentração desses compostos nas amostras de biogás analisadas.

Além da grande parcela que se adsorve ao lodo, o D5 possui uma molécula bastante pesada, o que faz com que ele se adsorva nas paredes internas das sacolas de Nalophan® (ARNOLD, 2009; NARROS *et al.*, 2009). Arnold (2009) comparou a estabilidade das sacolas de amostragem quanto às perdas de siloxanos quando as amostras eram analisadas 1 hora, 1 dia e 2 dias após a coleta em sacolas de amostragem. Durante 2 dias, a concentração nas sacolas de Nalophan® decaíram para 50 a 91% da concentração inicial, dependendo do siloxanos em questão. O D3 foi o composto com maior taxa de recuperação, mantendo sua concentração em 91% após 2 dias de armazenamento. Porém, a concentração do D5, que é um composto mais pesado, foi em torno de 58% da concentração inicial após 1 hora, e 50% após 1 ou 2 dias de armazenamento em sacolas de amostragem. Logo, o composto mais estável foi o D3 (seguido por L3>D4>L2>L4>D5), sendo o D5 o mais instável. Saeed, Kao e Graening (2002) enfatizam que, adicionalmente às perdas físicas, podem ser significantes as reações químicas dos compostos polares e pesados nas paredes das sacolas.

Narros *et al.* (2009) indicam que o melhor método de amostragem é a adsorção em cartucho *in situ* para evitar perdas. No entanto, Ajhar *et al.* (2010) observaram que mais significativo que as perdas dos siloxanos por adsorção no material da sacola, é a adsorção nas conexões das sacolas. Conexões de aço inoxidável levaram a perdas bem maiores quando comparadas com as de polipropileno (utilizadas no presente estudo). Quanto à amostragem em sacolas, para efeitos práticos, esses autores afirmam que a recuperação é elevada e suficientemente estável para permitir a análise correta da amostra mesmo após semanas de armazenamento. Nesse aspecto, ressaltam que os sinais dos compostos D4, L4 e D5 decaem principalmente nos primeiros 20 min após a coleta das amostras e depois permanecem relativamente estáveis, sendo que o processo de adsorção pode ser minimizado, em amostras de biogás, devido à presença de compostos que competem pelos sítios de adsorção.

Deve-se considerar também que o biogás coletado sofreu um processo natural de condensação de umidade. Esse processo, ao retirar umidade do gás pode ter contribuído para a remoção de compostos traços. Porém, Rasi, Lehtinen e Rintala (2010) analisaram as concentrações dos siloxanos em amostras antes e após a condensação do biogás e observaram que as concentrações em todas as amostras foram similares, não sendo detectada remoção de siloxanos durante a condensação.

Outro fator que pode interferir no sentido de reduzir as concentrações detectadas é o processo de perdas da amostra devido à adsorção incompleta nos cartuchos adsorvedores. Os siloxanos

podem não se adsorver completamente devido à complexa matriz gasosa do biogás, que compete pelos sítios de adsorção do cartucho (ARNOLD e KAJOLINNA, 2010).

Adicionalmente, deve-se considerar que a estação localiza-se a uma distancia de 180 km do laboratório onde as análises foram realizadas, havendo um intervalo de tempo de aproximadamente 4 horas entre a coleta das amostras e a passagem pelos cartuchos adsorvedores. Além disso, a região está a 625 m de altitude. O tempo de transporte, associado às diferenças de pressão podem ter contribuído para o aumento das perdas, embora os devidos cuidados tenham sido adotados para minimizar essas perdas pelas condições ambientais.

Outro ponto a ser observado é que a estação de tratamento localiza-se numa zona rural, sem a proximidade de indústrias e atende a uma população pequena, cujo consumo de produtos cosméticos e químicos pode não seguir o mesmo padrão dos centros urbanos onde as pesquisas relativas ao tema geralmente são realizadas. Assim sendo, é possível que o esgoto local não apresente concentrações consideráveis de siloxanos. Rasi, Lantela e Rintala(2011) enfatizam que locais onde há mais efluentes industriais sendo despejado no sistema de esgoto afeta principalmente na concentração dos compostos traços. Estudos apontam que a emissão anual *per capita* de siloxanos varia até mesmo entre países, devido aos diferentes padrões de consumo de produtos de cuidados pessoais e de uso doméstico (XU, SHI e CAI, 2013).

5.2.4 Influência dos compostos traços no aproveitamento energético e possíveis tratamentos para sua remoção

A necessidade de remoção dos compostos traços irá depender do tipo de biogás, da concentração das impurezas e do meio de utilização energética. Um único processo de purificação é raramente suficiente para remover todos os compostos prejudiciais presentes no biogás (ARNOLD, 2009).

A Tabela 5.9 abaixo compara as concentrações dos compostos traços encontradas no biogás da ETE Piaçú com os requisitos de qualidade do biogás, tendo em vista diferentes meios de produção de eletricidade.

Tabela 5.9– Valores medidos no biogás comparados a especificações de algumas aplicações de utilização de biogás.

	Enxofre total (ppm/CH₄)	Siloxanos (ppm/CH₄)	Halogenados (ppm/CH₄)
Motor convencional	545-1742	9-44	60-491 (Cl)
Turbina	<10 000	0,087	1 500
Microturbina	25-70 000	<0,01	200
Célula combustível	<1*	<0,01	<5*
ETE Piaçú	2679 (H ₂ S) 2078* (H ₂ S)	6,7 x 10 ⁻⁵	7,3 x 10 ⁻⁴

* ppm no biogás/ Fonte: Adaptado de EPRI (2006).

Como pode ser observado, a soma da concentração dos compostos halogenados encontrados no biogás da ETE Piaçú (1,4-diclorobenzeno e clorobenzeno) é muito abaixo dos limites recomendados, não sendo prejudicial a equipamentos caso o biogás seja utilizado. Assim também ocorre com a concentração de siloxanos (representados pelo octametilclotetrasiloxano - D4).

Por outro lado, a concentração de H₂S apresentou-se bastante elevada em comparação com os limites de enxofre total tolerados pela maioria dos equipamentos, sendo recomendado algum tipo de tratamento para remoção desse composto previamente à utilização do biogás. Dentre as tecnologias de remoção de compostos traços, as relacionadas à remoção de H₂S são as mais estudadas. Algumas técnicas utilizadas para remoção de H₂S no biogás são a adsorção utilizando óxido ou hidróxido de ferro, absorção com líquidos ou adsorção em carbono ativado, discutidas brevemente a seguir (conforme indicações de Ryckebosch, Drouillon e Vervaeren, 2011).

A adsorção utilizando hidróxido de ferro (inclusive na forma de lã de aço) possui eficiência de remoção elevada (> 99 %) e baixo investimento, porém é uma técnica de elevado custo operacional. O enxofre elementar formado permanece na superfície e bloqueia o óxido de ferro ativo, restringindo o número de ciclos que podem ser realizados.

A absorção em líquidos pode ser uma técnica vantajosa, especialmente a remoção utilizando solução de hidróxido de ferro, com custo de operação relativamente baixo. O sistema pode prever ou não uma etapa de regeneração, porém esta exige oxigenação.

A adsorção com carvão ativado, normalmente impregnado com iodeto de potássio (KI) para acelerar a taxa de adsorção, apresenta como principais vantagens a alta eficiência e a compacidade. Entretanto, a instalação, a operação e a regeneração do catalizador geralmente apresentam alto custo.

Vários fatores devem ser levados em consideração na escolha de um tratamento de remoção, como a remoção requerida para a utilização específica, os custos e as especificidades das técnicas.

6 CONCLUSÕES

Foram conduzidos estudos na estação de tratamento de esgoto de Piaçú/ES, composta por um sistema híbrido UASB + FBAS, cuja vazão média de esgoto aplicada foi de $212,22 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$. Foram realizadas análises na fase líquida do esgoto e no biogás, com o objetivo de avaliar o potencial energético do reator UASB e caracterizar os compostos traços que interferem em seu aproveitamento energético.

O biogás gerado na ETE Piaçú fornece uma potência calorífica de 8,2 kW. A conversão desse poder calorífico em energia elétrica poderia ser suficiente para atender demandas na própria estação, como o compressor de aeração do tratamento aeróbio.

O biogás da ETE de Piaçú apresenta concentrações de metano (77,56%) e de dióxido de carbono (9,99%) de acordo com os valores citados na literatura. Observa-se uma produção de metano de $0,24 \text{ Nm}^3/\text{kgDQO}_{\text{rem}}$, ($0,093 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ de esgoto ou $0,24 \text{ Nm}^3/\text{kgDQO}_{\text{rem}}$), sendo adequadamente estimada pelo modelo proposto por Lobato, Chernicharo e Souza (2012).

Quanto aos compostos traços presentes no biogás, o sulfeto de hidrogênio apresentou uma concentração média considerável (2078 ppm), sendo então necessária alguma técnica de remoção desse composto antes da utilização energética do biogás. Em relação aos demais compostos traços, os resultados das medições foram expressivamente baixos, estando as concentrações de siloxanos e halogenados abaixo dos limites que exigiriam tratamento caso o gás fosse utilizado.

Embora a ETE tenha sido projetada para atingir uma eficiência de remoção de matéria orgânica superior a 90%, a eficiência média global encontrada (82,3%) é condizente com os resultados de outros sistemas similares, assim como o desempenho do sistema na remoção de sólidos em suspensão (82,5%).

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar maior número de análises do biogás e tomadas em diferentes horários, para verificar a variação horária de sua composição.
- Determinar experimentalmente a concentração de metano dissolvido na fase líquida do efluente para confrontar com os resultados do modelo de Lobato, Chernicharo e Souza (2012).
- Analisar a concentração de outros compostos de enxofre, que não o sulfeto de hidrogênio, para confirmar se o total de compostos sulfurosos no biogás é apenas influenciado por esse composto.
- Investigar as rotas dos siloxanos no reator anaeróbio de tratamento de esgoto, avaliando as concentrações na fase líquida (afluente e efluente) e no lodo, para poder estimar qual a parcela dos siloxanos que chega ao biogás.
- Avaliar experimentalmente as perdas ocorridas nas sacolas de amostragem de biogás e nas adaptações das sacolas, o decaimento durante o armazenamento e as perdas nos cartuchos de adsorção.
- Analisar o biogás produzido em outras estações de tratamento de esgoto para observar se existe uma tendência em relação à presença e concentração dos compostos traços.
- Investigar experimentalmente as eficiências e especificidades das técnicas de remoção dos compostos traços do biogás, a fim de encontrar os métodos mais vantajosos e adequados para cada sistema.

8 REFERÊNCIAS

AJHAR, M.; WENS, B.; STOLLENWERK, K.H.; SPALDING, G.; YÜCE, S.; MELIN, T. **Suitability of Tedlar gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas.** Talanta. Vol. 82, 1, 92–98. 2010.

ALVES, J. W. S. **Diagnóstico técnico institucional da recuperação e uso energético do biogás gerado pela digestão anaeróbia de resíduos.** Dissertação (Mestrado em Energia). Programa Inter-unidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 21.ed. Washington, DC. 2005.

ARNOLD, M. **Reduction and monitoring of biogas trace compounds.** VTT Technical Research Centre of Finland. Research Notes 2496. 2009.

ARNOLD, M.; KAJOLINNA, T. 2010. **Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas.** Waste Management. 30, 1011-1017. 2010.

ARRHENIUS, K.; JOHANSSON, U. **Characterisation of contaminants in biogas before and after upgrading to vehicle gas.** SGC Rapport 246, Malmö: Svenskt Gastekniskt Center. 2012.

ARTHUR, R.; BAIDOO, M. F.; ANTWI, E. **Biogas as a potential renewable energy source: A Ghanaian case study.** Renewable Energy. 36, 1510-1516. 2011.

BASTOS, R. K. X.; RIOS, E. N.; CORREA, J. L. P.; OLIVEIRA, D. V. M. **Avaliação Reator UASB + biofiltro aerado submerso. Um sistema eficiente, mas que requer cuidados operacionais.** In: Associação Nacional dos Serviços Municipais de Saneamento ASSEMAE, 2005, Belo Horizonte. Avaliação Reator UASB + biofiltro aerado submerso. Um sistema eficiente, mas requer cuidados operacionais, 2005.

BEGHI, S; GUILLOT, J.-M. **Use of poly(ethylene terephthalate) film bag to sample and remove humidity from atmosphere containing volatile organic compounds.** Journal of Chromatography A. 1183, 1-5. 2008.

BOF, V. S.; SANT'ANA, T. D.; WANKE, R.; SILVA, G. M.; SALIM, F. P. C.; NARDOTTO, J. I. O.; NETO, E. S.; PEGORETTI, J. M.. **ETE compactas associando reatores anaeróbios e aeróbios ampliam a cobertura do saneamento no estado do Espírito Santo.** Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) - Arquivo de referência: II-170. 2001.

BORGES, E. S. M.; GODINHO, V. M.; BEJAR, D. O.; CHERNICHARO, C. A. L. **Tratamento térmico de lodo anaeróbio com utilização do biogás gerado em reatores UASB: avaliação da autossustentabilidade do sistema e do efeito sobre a higienização e a desidratação do lodo.** Engenharia Sanitária Ambiental.v.14, n.3, 337-346. 2009.

BÖRJESSON, M.; AHLGREN, E. O.; **Cost-effective biogas utilisation e a modelling assessment of gas infrastructural options in a regional energy system.** Energy.1-15. 2012.

BRITISH COLUMBIA MINISTRY OF ENVIRONMENT (BC Ministry of Environment). **On-farm anaerobic digestion waste discharge authorization guideline**. 2010.

CAPELLI, L.; SIRONI, S.; DEL ROSSO, R. **Odor sampling: Techniques and strategies for the estimation of odor emission rates from different source types**. *Sensors*. 13, 938-955. 2013.

CARDOSO FILHO, E. P. **Fatores que influenciam na digestão anaeróbia de efluentes líquidos**. Sem publicação. CETESB, 2001.

CASSINI, S.T. (Coord.). **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Prosab – Edital 03, 2003.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 5), 380 p. 2007.

DEWIL, R.; APPELS, L.; BAEYENS, J. **Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes**. *Energy Conversion and Management*. 44, 1711-1722. 2006.

EPRI. **Assessment of Fuel Gas Cleanup Systems for Waste Gas Fueled Power Generation**. Electric Power Research Institute 1012763 Technical Update, 117 p. 2006.

ESCELSA ENERGIAS DO BRASIL. Disponível em: <http://www.edp.com.br/distribuicao/edp-escelsa/Paginas/default.aspx>. Acesso em: 22 de julho de 2013.

FERREIRA, M.; MARQUES, I. P.; MALICO, I. **Biogas in Portugal: Status and public policies in a European context**. *Energy Policy*. 43, 267-274. 2012.

FONTANA, G. H. **Transferência de metano no sentido gás-líquido com vistas ao atendimento da demanda carbonácea da desnitrificação de esgoto sanitário**. 135 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

GONÇALVES, R. F.; PASSAMANI, F. R. F.; SALIM, F. P.; SILVA, A. L. B.; MASRTINELI, G.; BAUER, D. G. **Associação de um reator UASB e biofiltros aerados submersos para tratamento de esgoto sanitário. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. *Coletânea de Artigos Técnicos. FINEP/PROSAB*. 1, 119-134. 2000.

GRUMPING, R.; HIRNER, A. **ICP/-OES Determination of water soluble silicone (PDMS) degradation products in leachates**. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 363, 347-352. 1999.

GUILLOT, J.-M.; BEGHI, S. **Permeability to water vapour and hydrogen sulphide of some sampling bags recommended by EN 13735**. *Chemical Engineering Transactions*. 15, 79-85. 2008.

HAGMANN, M.; HEIMBRAND, E.; HENTSCHEL, P. **Determination of siloxanes in biogas from landfills and sewage treatment plants**. In: *Proceedings Sardinia 99, seventh international waste management and landfill symposium, Cagliari, Italy, 4-8, October 1999*.

- HE, B., RHODES-BROWER, S., MILLER, M.R. **Octamethylcyclotetrasiloxane exhibits estrogenic activity in mice via ER alpha.** Toxicology and Applied Pharmacology 192, 254-261. 2003.
- HIRATA, Y.S.; CRAVEIRO, A.M., SOARES, H.M. **Aplicação de reatores de fluxo ascendente com leito de lodo (UASB) no tratamento de efluentes líquidos e produção de energia.** In: Simpósio Nacional sobre Fontes Novas e Renováveis de Energia, Anais.1. Brasília, 1986.
- KAZUYUKI, O.; MASAKI, T.; TADAO, M.; HIROSHI, K.; NOBUO, T.; AKIRA, K. **Behavior of Siloxanes in a Municipal Sewage- Treatment Plant** Journal of Japan Sewage Works Association. Vol. 44, 531, 125-138. 2007.
- KELLER, J.; HARTLEY, K. **Greenhouse gas production in wastewater treatment: process selection is the major factor.** Water Science Technology. Vol. 47, 12, 43-8. 2003.
- KIM, K. H. **Performance characterization of the GC/PFPD for H₂S, CH₃SH, DMS and DMDS in air.** Atmospheric environment. 39, 2235-2242. 2005.
- KUO, K. K. **Principles of combustion.** Singapore: Wiley-Interscience Publication. 811 p. 1986.
- KYMÄLÄINEN, M.; LÄHDE, K.; ARNOLD, M.; KUROLA, J. M.; ROMANTSCHUK, M.; KAUTOLA, H. **Biogasification of biowaste and sewage sludge – Measurement of biogas quality.** Journal of Environmental Management. 95, 122-127. 2012.
- LOBATO, L. C. S. **Aproveitamento energético de biogás gerado em reatores UASB tratando esgoto doméstico.** 171 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, 2011.
- LOBATO, L. C. S. ; CHERNICHARO, C. A. L. ; SOUZA, C. L. . **Estimates of methane loss and energy recovery potential in anaerobic reactors treating domestic wastewater.** Water Science and Technology, v. 66, p. 2745-2753, 2012.
- MATSUI, T., IMAMURA, S. **Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge.** Bioresource Technology. 101, 29-32. 2010.
- MCCARTY, P. L. **History and overview of anaerobic digestion.** In: Second international symposium on anaerobic digestion. 1971.
- MESCIA, D.; HERNÁNDEZ, S. P.; CONOCI, A.; RUSSO, N. **Municipality solid waste landfill biogas desulfurization.** International Journal of Hydrogen Energy 36, 2011.
- METCALF & EDDY. **Wastewater engineering, treatment and reuse.** 4.ed. McGraw-Hill. New York. 2003.
- NARROS, A.; DEL PESO, M.I.; MELE, G.; VINOT, M.; FERNÁNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, M.E. **Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on tenax tubes and TD-GC-MS.** In: Proceedings of Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy. 2009.
- NORDISKA MINISTERRÅDET. **Siloxanes in the Nordic Environment.** Tema Nord 2005: 593. 93 p. 2005.

NOYOLA, A.; CAPDEVILLE, B.; ROQUES, H. **Anaerobic treatment of domestic sewage with a rotating stationary fixed-film reactor.** Water Research, v. 22, n. 12, p. 1585-1592. 1988.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J.M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J.E. **Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odour control and energy/resource recovery.** Reviews in Environmental Sciences and Bio/Technology, v.5, p. 93-114. 2006.

OHANNESSIAN, A; DESJARDIN, V; CHATAIN, V; GERMAIN, P. **Volatile organic silicon compounds: the most undesirable contaminants in biogases.** Water Science and Technology. 58, 1775-1781. 2008.

OSORIO, F.; TORRES, J. C. **Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production.** Renewable Energy, 34, 2164–217, 2009.

PIECHOTA, G.; HAGMANN, M.; BUCZKOWSKI, R. **Removal and determination of trimethylsilanol from the landfill gas.** Bioresource Technology. 103, 16-20. 2012.

PIECHOTA, G.; IGLINSKI, B.; BUCZKOWSKI, R. **Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes.** Energy Conversion and Management. 68, 219–226. 2013.

PÖSCHL, M.; WARD, S.; OWENDE, P. **Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways.** Applied Energy. 87, 3305–3321. 2010.

RASI, S. **Biogas composition and upgrading to biomethane,** Doctoral thesis; Jyväskylä, studies in Biological and Environmental Science, vol. 202, University of Jyväskylä, Finland.76pp. 2009.

RASI, S.; LANTELA, J.; RINTALA, J. **Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review.** Energy Conversion and Management. 52, 3369-3375. 2011.

RASI, S.; LEHTINEN, J.; RINTALA, J. **Determination of organic silicone compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants.** Renewable Energy. 35, 2666-2673. 2010.

RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J. **Trace compounds of biogas from different biogas production plants.** Energy, 32, 1375-1380. 2007

ROSSO, D.; STENSTROM, M.K. **The carbon-sequestration potential of municipal wastewater treatment.** Chemosphere. 70, 1468–1475. 2008.

RYCKEBOSCH, E; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. **Techniques for transformation of biogas to biomethane.** Biomass and Bioenergy 35, 1633-1645, 2011.

SÁ, L. M. **Modelagem matemática da formação e emissão do gás sulfídrico no tratamento de esgotos domésticos.** 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2011.

SAEED, S.; KAO, S.; GRAENING, G. **Comparison of impinge and canister methods for determination of siloxanos in air.** Presentation at AWMA Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology, San Francisco, CA, 13-15, November 2002.

- SANEVIX. **Databook ETE Piaçú- Muniz Freire/ES**. 2011.
- SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. **Chemistry for environmental engineering**. 3.ed. McGraw-Hill. New York. 1978.
- SCHWEIGKOFER, M.; NIESSNER, R. **Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis**. Environmental Science & Technology. 33, 3680-3685. 1999.
- SCHWEIGKOFER, M.; NIESSNER, R. **Removal of siloxanes in biogases**. Journal of Hazardous Materials. 83, 183-196. 2001.
- SEVIMOGLU, O.; TANSEI, B. **Effect of persistent trace compounds in landfill gas on engine performance during energy recovery: A case study**. Waste Management. 33, 74-80. 2013.
- SHOW, K.Y.; LEE, D.J. **Carbon credit and emission trading: Anaerobic wastewater treatment**. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 39. 2008.
- 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**. 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.
- TOWER, P. **New Technology for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment**. In: WEFTEC -03, 78th Annual Technical Exhibition and Conference. 2003.
- TROUNG, L.V.A.; ABATZOGLOU, N. 2005. **A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector**. Biomass and Bioenergy. 29, 142-151. 2005.
- TSAGARAKIS, K. P. **Optimal number of energy generators for biogas utilization in wastewater treatment facility**. Energy Conversion and Management. 48, 2694–2698. 2007.
- TSUTIYA, M. T.; SOBRINHO, P. A. **Coleta e transporte de esgoto sanitário**. 2 ed. – São Paulo: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Politécnica da Universidade de São Paulo. 576p. 2000.
- UNITED KINGDOM ENVIRONMENT AGENCY (UK EA). **Environmental Risk Assessment Report: Octamethylcyclotetrasiloxane**. Final Draft Report. Environment Agency, Bristol. 2009a.
- UNITED KINGDOM ENVIRONMENT AGENCY (UK EA). **Environmental Risk Assessment Report: Decamethylcyclopentasiloxane**. Final Draft Report. Environment Agency, Bristol. 2009b.
- VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbico de esgoto. Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: EPGRAF, 240 p. 1994.
- VERONEZ, F. **Desempenho de um reator UASB tratando esgoto sanitário e realizando concomitantemente o adensamento e a digestão do lodo de descarte de biofiltros aerados**

submersos. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2001.

XU, L.; SHI, Y.; CAI, Y. **Occurrence and fate of volatile siloxanes in a municipal Wastewater Treatment Plant of Beijing, China.** Water Research. 47, 715-724. 2013.

ZANETTE, A.L. **Potencial de aproveitamento energético de biogás no Brasil.** 105f. Dissertação (Mestrado de Ciências em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2009.