



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**

**THIAGO NELO MORAIS**

**AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-  
LÍQUIDO E SIMULAÇÃO DA CAPACIDADE DE SUPRIMENTO DA  
DESNITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA DE ESGOTO SANITÁRIO COM  
DOADORES ENDÓGENOS DE ELÉTRONS (METANO E SULFETO DE  
HIDROGÊNIO)**

VITÓRIA/ES  
2015

**THIAGO NELO MORAIS**

**AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO E DA CAPACIDADE DE SUPRIMENTO DA DESNITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA DE ESGOTO SANITÁRIO COM DOADORES ENDÓGENOS DE ELÉTRONS (METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (Modalidade Profissional) da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável, área de concentração em Saneamento Ambiental e Saúde Pública.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Rosane Hein de Campos.

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves.

VITÓRIA/ES

2015

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

---

M827a      Morais, Thiago Nelo, 1985-  
Avaliação da transferência de metano no sentido gás-líquido e  
simulação da capacidade de suprimento da desnitrificação  
biológica de esgoto sanitário com doadores endógenos de elétrons  
(metano e sulfeto de hidrogênio) / Thiago Nelo Morais. – 2015.  
96 f. : il.

Orientador: Rosane Hein de Campos.

Coorientador: Ricardo Franci Gonçalves.

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

1. Massa – Transferência. 2. Esgotos. 3. Desnitrificação.  
4. Metano. 5. Sulfeto de hidrogênio. 6. Gás-líquido. I. Campos,  
Rosane Hein de. II. Gonçalves, Ricardo Franci. III. Universidade  
Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 628

---

THIAGO NELO MORAIS

**AValiação DA TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO E SIMULAÇÃO DA CAPACIDADE DE SUPRIMENTO DA DESNITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA DE ESGOTO SANITÁRIO COM DOADORES ENDÓGENOS DE ELÉTRONS (METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO)**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (Modalidade Profissional) da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisição parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável na área de concentração em Saneamento Ambiental e Saúde Pública.

Aprovada em 27 de fevereiro de 2015.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. DSc Gilson Silva Filho

Examinador Interno – PPGES / UFES

---

Prof. DSc Mario Takayuki Kato

Examinador Externo – UFPE

---

Prof. DSc Rosane Hein de Campos

Orientador – PPGES / UFES

---

Prof. DSc Ricardo Franci Gonçalves

Co-orientador – PPGES / UFES

## **AGRADECIMENTOS**

À DEUS, o articulador de tudo em minha vida.

À Mônica e João Guilherme, meus amores, pelo tempo e carinho roubados, pela alegria que me fornecem e por tudo que representam em minha vida, me fazendo seguir em frente;

Aos meus pais e irmãos que sempre apostaram em mim;

Aos amigos Gabriel e Ademir, que compartilharam comigo os esforços iniciais do desenvolvimento dessa linha de pesquisa e que me incentivaram a continuá-la;

Aos professores Rosane e Ricardo pela atenção e pelo empenho em ter me guiado até o fim desse trabalho;

Aos meus amigos Luís Felipe e Ludimila Azevedo, companheiros do mestrado, pelos momentos compartilhados, pelo apoio e incentivo;

Aos amigos e amigas do mestrado profissional e da ETE-UFES. Sozinho eu não iria longe.

*”Não encontre um defeito, encontre uma solução.”*  
*[Henry Ford]*

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma simulação da capacidade de desnitrificação biológica de esgoto sanitário através de fontes endógenas de elétrons (metano e sulfeto de hidrogênio) em um sistema de tratamento que associa em série processos biológicos anaeróbios e aeróbios. O metano presente no biogás produzido num reator UASB pode ser utilizado na etapa de desnitrificação através de sua transferência para a fase líquida. Essa transferência, porém, apresenta limitações que podem comprometer seu uso como única fonte de elétrons. Por esse motivo, uma das etapas desse estudo objetivou a avaliação da capacidade de transferência de metano no sentido gás-líquido. Os resultados demonstram o incremento da capacidade padrão de transferência (*STR*) com o aumento da taxa de aplicação de biogás. Contudo, esse incremento não se mostrou proporcional, o que implica na redução da eficiência padrão de transferência (*STE*). Na segunda etapa do estudo foi simulada a utilização de metano e de sulfeto de hidrogênio produzidos na etapa anaeróbia como doadores de elétrons para a desnitrificação biológica de esgoto sanitário num sistema anaeróbio – aeróbio em sete cenários diferentes onde foram permutados fatores importantes ao processo. Em todos os cenários foram consideradas as relações estequiométricas da via desnitrificante. Se considerado o fornecimento de todo o metano recuperado como biogás à desnitrificação foram alcançados efluentes finais com teores nulos de  $\text{N-NO}_3^-$ . Essa consideração, no entanto, leva à superestimar o potencial de utilização desse doador de elétrons. A utilização do metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente do reator UASB e do metano recuperado como biogás e efetivamente fornecido ao sistema apresentou capacidade de remoção de  $13,8 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $8,44 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  e  $6,42 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ , respectivamente. Isso representa eficiências de remoção de 49,1%, 30,0% e 22,9% de todo  $\text{N-NO}_3^-$  do sistema, respectivamente, estando a capacidade de anulação dos teores de nitrato no efluente condicionada à utilização em conjunto desses doadores de elétrons. Mesmo que as relações C/N e S/N reais sejam maiores que as estequiométricas, e possam levar a limitações da capacidade de sustentação da desnitrificação biológica com fontes endógenas de elétrons, essas fontes podem ser utilizadas de forma a reduzir a necessidade de doadores exógenos de elétrons e, conseqüentemente, os custos de tratamento, potencializando a promoção da utilização dessa tecnologia no tratamento de efluentes sanitários.

**Palavras – chave:** metano, sulfeto de hidrogênio, transferência de massa, desnitrificação biológica.

## ABSTRACT

This paper presents a simulation of the biological denitrification capacity of sewage through endogenous sources of electrons (methane and sulfide produced in their own treatment system) by simulating a hybrid treatment system.

The present methane in the biogas produced in the anaerobic reactor can be used in the denitrification step through its transfer to the liquid phase. This transfer, however, has limitations that may compromise its use as the sole source of electrons. For this reason, one of the stages of this study aimed to evaluate the methane transfer capacity in the gas-liquid direction. The results demonstrate the increase in Specific Transfer Rate (*STR*) with increasing biogas application rate. However, this increase was not proportional, which implies a reduction in Specific Transfer Efficiency (*STE*) with increasing biogas application rate.

In the second stage of the study, is simulated the use of the methane and sulfide produced in the anaerobic stage as electron donors for biological denitrification of wastewater in a hybrid system in seven different scenarios where they were exchanged important factors to the process. In all scenarios it considered the stoichiometric ratio via denitrifying in the simulation. When considering the possibility of providing all the recovered methane in the biogas to denitrification was achieved final effluent with zero levels of  $\text{N-NO}_3^-$ . This consideration, however, leads to the overestimation of the potential use of this electron donor. The use of methane and sulfide dissolved in the effluent from the UASB reactor and recovered as methane and biogas can be effectively supplied to the system presented removal capacity of  $13.8 \text{ mg.L}^{-1}$  of  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $8.44 \text{ mg.L}^{-1}$  of  $\text{N-NO}_3^-$  and  $6.42 \text{ mg.L}^{-1}$  of  $\text{N-NO}_3^-$  or 49.1%, 30.0% and 22.9% of  $\text{N-NO}_3^-$  throughout the system, respectively, in the cancellation capability of nitrate levels the conditioned effluent used together these electron donors.

Even if the relationship C/N and S/N are higher than those practices and could lead to stoichiometric limitations of the carrying capacity of the biological denitrification with endogenous sources of electrons, these sources can be used to reduce the need for exogenous donors electrons and thus the treatment costs, enhancing the promotion of the use of this technology in the treatment of sewage.

**Key Words:** methane, sulfide, mass transfer, biological denitrification.



## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANAMMOX	<i>Anaerobic Ammonium Oxidation</i> (Oxidação anaeróbia de amônia)
AME-D	<i>Aerobic methane oxidation coupled to denitrification</i> (Desnitrificação acoplada à oxidação aeróbia do metano)
ANME-D	<i>Anaerobic methane oxidation coupled to denitrification</i> (Desnitrificação acoplada à oxidação anaeróbia do metano)
BFAS	Biofiltro aerado submerso
BFAAS	Biofiltro aerado/anóxico submerso
FBdesn	Filtro biológico desnitrificante
C	Carbono
C <sub>s</sub>	Concentração de saturação
CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Gás carbônico
C/N	Relação entre carbono e nitrogênio
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
DQO	Demanda química de oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FBdesn	Filtro biológico desnitrificante
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio
K <sub>L</sub> a	Coefficiente volumétrico de transferência
LABSAN	Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Espírito Santo
ME-D	<i>methane coupled to denitrification</i> (desnitrificação acoplada ao metano)
MO	Matéria orgânica
N	Nitrogênio
N <sub>2</sub>	Nitrogênio gasoso
NH <sub>3</sub>	Amônia
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amônio
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrito
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
N <sub>org</sub>	Nitrogênio orgânico
N <sub>T</sub>	Nitrogênio total

NTK	Nitrogênio Kjeldahl
O <sub>2</sub>	Oxigênio molecular
OD	Oxigênio dissolvido
pH	Potencial hidrogeniônico
S	Enxofre
S/N	Relação entre enxofre e nitrogênio
STE	Specific Transfer Efficiency (Eficiência específica de transferência de massa)
STR	Specific Transfer Rate (Capacidade específica de transferência de massa)
UASB	Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e fluxo Ascendente – Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Rotas metabólicas e grupos de microbianos envolvidos na digestão anaeróbia...	18
Figura 3.2 - Principais componentes do reator UASB. ....	19
Figura 4.1 - Fluxograma do processo experimental. ....	38
Figura 4.2 - Coluna de transferência. ....	39
Figura 4.3 - Evolução de $K_{La}$ em função da taxa de aplicação de biogás. ....	46
Figura 4.4 - Comportamento do $K_{La}$ global em função da taxa de aplicação de biogás. ....	47
Figura 4.5 - Comportamento da concentração de saturação ( $C_s$ ) e função da taxa de aplicação de biogás. ....	48
Figura 4.6 - Comportamento da concentração de saturação global e função da taxa de aplicação de biogás. ....	48
Figura 4.7 - Dinâmica de crescimento relativo das concentrações de metano dissolvido na fase líquida a partir do equacionamento matemático do fenômeno em relação à concentração de saturação ....	50
Figura 4.8 - Comportamento da capacidade padrão de transferência ( $STR$ ) em função da taxa de aplicação de biogás. ....	51
Figura 4.9 - Comportamento da eficiência padrão de transferência ( $STE$ ) em função da taxa de aplicação de biogás. ....	51
Figura 5.1 - Croqui das diferentes configurações de ETE simuladas. ....	63
Figura 5.2 - Fluxograma das etapas de cálculo da capacidade desnitrificante. ....	70
Figura 5.3 - Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 1. ....	73
Figura 5.4: Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 2. ....	74
Figura 5.5: Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 3. ....	75
Figura 5.6: Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 4. ....	76
Figura 5.7: Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 5. ....	77
Figura 5.8: Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 6. ....	78
Figura 5.9 - Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 7. ....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Formas predominantes do nitrogênio e os respectivos graus de oxidação.....	21
Tabela 3.2: Composição média do biogás bruto. ....	27
Tabela 4.3: Concentrações médias de metano dissolvido na fase líquida e desvio padrão das amostras. ....	44
Tabela 4.4: Valores de $K_{La}$ , $C_s$ , $STR$ e $STE$ para vazões avaliadas. ....	45
Tabela 4.5: Relação entre as concentrações de saturação experimentais e teóricas.....	49
Tabela 5.6: Parâmetros de entrada do esgoto simulado.....	62
Tabela 5.7: Eficiência/percentuais de conversão/remoção para DQO, N e S no reator UASB. ....	63
Tabela 5.8: Eficiência/percentuais de conversão/remoção para DQO, N e S no BFAAS. ....	63
Tabela 5.9: Equações utilizadas para cálculo da remoção/transformação/conservação das espécies químicas avaliadas no balanço de massa.....	65
Tabela 5.10: Descrição dos cenários de desnitrificação simulados.....	69

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1    OBJETIVO GERAL .....	16
2.2    OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
3.1    PROCESSOS BIOLÓGICOS DO TRATAMENTO DE ESGOTOS.....	17
3.1.1 <i>Processo anaeróbio</i> .....	17
3.1.2 <i>Processo aeróbio</i> .....	20
3.1.3 <i>Processo anóxico</i> .....	20
3.2    REMOÇÃO DE NITROGÊNIO POR VIA BIOLÓGICA.....	21
3.2.1 <i>Desnitrificação biológica</i> .....	22
3.3    BIOGÁS .....	27
3.3.1 <i>Composição do biogás</i> .....	27
3.4    SULFETO DE HIDROGÊNIO .....	29
3.4.1 <i>Produção de sulfeto de hidrogênio em reatores anaeróbios</i> .....	29
3.5    TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO .....	29
<b>CAPÍTULO 4: DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO</b> .....	<b>33</b>
4.1    INTRODUÇÃO.....	34
4.2    MATERIAIS E MÉTODOS DO CAPÍTULO .....	37
4.2.1 <i>Fluxograma do desenvolvimento do experimento</i> .....	38
4.2.2 <i>Aparato experimental</i> .....	38
4.2.3 <i>Taxas de aplicação de biogás</i> .....	40
4.2.4 <i>Determinação de metano dissolvido via cromatografia gasosa</i> .....	40
4.2.5 <i>Cálculo da concentração de saturação (<math>C_s</math>) e do coeficiente volumétrico de transferência de massa (<math>K_LA</math>)</i> .....	41
4.2.6 <i>Cálculo da capacidade específica de transferência (<math>STR</math>) e da eficiência específica de transferência (<math>STE</math>)</i> .....	43
4.3    RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.3.1 <i>Concentração de saturação (<math>C_s</math>) e coeficiente volumétrico de transferência (<math>K_La</math>)</i> .....	45

4.3.2	<i>Capacidade padrão de transferência (STR) e eficiência padrão de transferência (STE)</i>	50
4.4	CONCLUSÕES.....	52
4.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO .....	53
<b>CAPÍTULO 5: SIMULAÇÃO DA CAPACIDADE DE SUPRIMENTO DA DESNITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA DE ESGOTO SANITÁRIO COM METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO PRODUZIDO NUM SISTEMA COMBINADO ANAERÓBIO + AERÓBIO .....</b>		<b>56</b>
5.1	INTRODUÇÃO.....	57
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	61
5.2.1	<i>Sistemas de tratamento simulados</i> .....	62
5.2.2	<i>Simulação dos fluxos de DQO, N e S nos sistemas de tratamento</i> .....	63
5.2.3	<i>Cálculo da satisfação das demandas de doadores de elétrons da desnitrificação</i>	69
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5.3.1	<i>Cenário 1 – desnitrificação autotrófica</i> .....	73
5.3.2	<i>Cenário 2 – Desnitrificação heterotrófica AME-D com metano dissolvido no efluente do reator UASB</i> .....	74
5.3.3	<i>Cenário 3 – desnitrificação mixotrófica com sulfeto de hidrogênio e metano dissolvidos no efluente do reator UASB</i> .....	74
5.3.4	<i>Cenário 4 – desnitrificação AME-D com o metano total recuperado como biogás</i>	75
5.3.5	<i>Cenário 5 – Desnitrificação AME-D com transferência limitada do metano recuperado como biogás</i> .....	76
5.3.6	<i>Cenário 6 – Desnitrificação AME-D com metano dissolvido no efluente do reator UASB e com transferência limitada do metano recuperado como biogás</i> .....	77
5.3.7	<i>Cenário 7 – Desnitrificação mixotrófica com sulfeto de hidrogênio e metano dissolvidos no efluente do reator UASB e heterotrófica com transferência limitada do metano recuperado como biogás</i> .....	78
5.4	CONCLUSÕES.....	79
5.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80
<b>CAPÍTULO: CONCLUSÕES REUNIDAS E RECOMENDAÇÕES.....</b>		<b>85</b>
6.1	CONCLUSÕES REUNIDAS .....	85
6.2	RECOMENDAÇÕES .....	86
<b>CAPÍTULO: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS REUNIDAS.....</b>		<b>87</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A legislação brasileira atualmente não define padrão para nitrogênio total no lançamento de águas residuárias. Contudo, diante dos riscos do aporte de nitrogênio aos corpos hídricos, sua remoção a níveis satisfatórios torna-se, muitas vezes, um objetivo importante. Nos processos convencionais de tratamento de matéria orgânica dos esgotos a forma com que se apresenta o nitrogênio é transformada, mas não há remoção de nitrogênio a níveis satisfatórios.

Numa perspectiva de maior controle ambiental e de sustentabilidade, fortalecida pela deterioração da qualidade dos recursos hídricos observada nas últimas décadas, grandes esforços tem sido aplicados na descoberta e desenvolvimento de tecnologias mais simples e acessíveis para remoção de nutrientes de esgotos. A desnitrificação biológica desponta como uma vertente tecnológica consolidada devido às diversas vias bioquímicas já descobertas para uma ampla diversidade de condições ambientais, custos relativamente reduzidos e possibilidade de maior eficiência (FONSECA, 2012), sem necessidade de pós-tratamento e produção de subprodutos.

A desnitrificação consiste na transformação das formas reduzida (amônia) ou oxidadas (nitrito e nitrato) do nitrogênio presentes no esgoto ao longo de seu tratamento em gás dinitrogênio ( $N_2$ ), que é facilmente removido da massa líquida, podendo ocorrer tanto por vias autotróficas (a exemplo da utilização de compostos reduzidos de H, S e Fe) quanto heterotróficas (como nos processos de desnitrificação acoplada ao uso de metano).

Bactérias heterotróficas utilizam fontes de carbono como doadores de elétrons para converter nitrito e nitrato a nitrogênio gasoso livre sob condições anóxicas, representando um processo muito eficiente quando uma fonte de carbono está disponível em suficiência (CHUNG *et al.*, 2014).

O emprego de sistemas combinados anaeróbio + aeróbio é nitidamente crescente no país à medida que diversos estudos relatam resultados bastante consistentes de seu uso (ARAÚJO, 1996; GONÇALVES *et al.*, 1997; AISSE *et al.*, 2001). Porém, embora a associação anaeróbio + aeróbio apresente vantagens, principalmente quanto à eficiência de remoção de matéria orgânica e compacidade do conjunto (GONÇALVES *et al.*, 2001), quando aplicado pré-

tratamento anaeróbio ao esgoto sanitário a dificuldade de remoção de nitrogênio por processos biológicos é aumentada. Isto porque os compostos orgânicos constituem a fonte de elétrons mais usual do processo (ABREU, 1994) e a prévia estabilização de grande parte de matéria orgânica no reator anaeróbio resulta numa menor disponibilidade de doadores de elétrons para desnitrificação, implicando em limitações do processo.

Do ponto de vista prático, a remoção biológica de nitrogênio é realizada em duas etapas sequências: a nitrificação e a desnitrificação. Através da nitrificação os compostos de nitrogênio são oxidados a nitrito e nitrato, que são então reduzidos a gás dinitrogênio através da desnitrificação. A desnitrificação demanda doadores de elétrons que geralmente não estão disponíveis em efluentes de reatores anaeróbios em quantidade suficiente (PANDOJA FILHO, 2011), o que exige a introdução de fontes exógenas de elétrons, sendo metanol, etanol, acetona e ácido acético compostos mais utilizados (van HAANDEL *et al.*, 2009). Contudo, aplicações em grande escala podem inviabilizar economicamente o processo, sendo necessárias fontes alternativas para tornar o processo de redução de nitrato a dinitrogênio mais econômico (COSTA *et al.*, 2000; PANDOJA FILHO, 2011; CHUNG *et al.*, 2014).

Uma boa alternativa para minimização dos custos do uso de fontes externas de carbono na desnitrificação é a utilização de recursos provenientes de etapas de tratamento anteriores (VICTÓRIA, 2006), como o gás metano e o sulfeto de hidrogênio produzidos, e prontamente disponíveis em processos que fazem uso da digestão anaeróbia (HOUBRON *et al.*, 1999; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999; CHUNG *et al.*, 2014).

Mesmo que alguns questionamentos ainda persistam quanto às rotas metabólicas utilizadas pelos microrganismos envolvidos, inúmeros trabalhos demonstram a viabilidade da desnitrificação tendo o metano como única fonte de elétron, a taxas de remoção semelhantes às obtidas com substratos clássicos, como metanol ou etanol (WERNER e KAYSER, 1991; THALASSO *et al.*, 1997; HOUBRON *et al.*, 1999), assim como tendo o sulfeto como única fonte de elétrons (BERISTAIN-CARDOSO *et al.*, 2006; MORAES, 2009). Mas para isso é necessário um fornecimento eficiente desses compostos para a desnitrificação. Alguns autores relataram limitações do processo associadas às características do reator utilizado, à problemas de solubilidade do metano e à resistência aos fenômenos de transferência de massa entre as fases do sistema (ISLAS-LIMA *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2004; CUBA, 2005), sendo então aconselhável a adoção de reatores projetados e operados adequadamente de forma a minimizar os problemas físicos que obstam a sustentação do processo (SANTOS *et al.*, 2004).



Por tempo foi negligenciada a análise dos fenômenos de transferência de massa entre as fases dos reatores estudados, bem como a capacidade de suprimento da desnitrificação biológica metano - dependente a partir do biogás produzido em etapa anterior do tratamento. Diante desse cenário, Fontana (2012) avaliou a transferência de metano no sentido gás-líquido para três taxas de aplicação de biogás e uma avaliação teórica da capacidade de sustentação da desnitrificação biológica metano dependente numa planta de tratamento composta por reator reator anaeróbio de manta de lodo - UASB (upflow anaerobic sludge blanket), biofiltro aerado submerso nitrificante e módulo desnitrificante por via anaeróbia ('ANME-D' - anaerobic methane coupled to denitrification) e aeróbia ('AME-D' - aerobic methane coupled to denitrification). Contudo, seu trabalho concluiu que, mesmo quando se captura carbono (em forma de metano) na etapa anaeróbia de tratamento, existem limitações relativas à cinética de transferência de massa que podem impossibilitar a manutenção de taxas de desnitrificação tidas como satisfatórias. Além disso, o autor recomenda a investigação de mais taxas de aplicação de biogás de forma a se obter uma resposta mais representativa da influência dessa variável nos parâmetros de transferência de massa.

A configuração da planta de tratamento avaliada nos estudos de Fontana (2012), no entanto, inviabilizou a utilização do metano dissolvido no efluente do reator anaeróbio como fonte de carbono para desnitrificação biológica heterotrófica que, entre perdas menos significantes, pode representar de 20 a 50% da produção total de metano (van HAANDEL e LETTINGA, 1994), bem como do sulfeto de hidrogênio desse efluente na desnitrificação biológica autotrófica.

Nesse contexto este trabalho enfoca três pontos principais de pesquisa: (1) estimar parâmetros de transferência de metano no sentido gás-líquido e seu comportamento frente a variação de taxas de aplicação de biogás, e (2) simular a capacidade de suprimento da desnitrificação biológica de esgoto sanitário com o metano e sulfeto de hidrogênio produzido numa planta de tratamento composta por reator UASB, biofiltro aerado submerso nitrificante modificado e módulo desnitrificante.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Simular a capacidade de suprimento da desnitrificação biológica de esgoto sanitário com doadores endógenos de elétrons num sistema combinado aeróbio + anaeróbio composto por reator UASB, biofiltro aerado submerso nitrificante modificado e módulo desnitrificante.

### 2.2 Objetivos específicos

- Estimar parâmetros  $K_{La}$ ,  $C_s$ ,  $STR$  e  $STE$  que descrevem a transferência de metano no sentido gás-líquido a partir de biogás para determinado reator e seus comportamentos frente a variação da taxa de aplicação de biogás;
- Simular a capacidade de suprimento da desnitrificação biológica de esgoto sanitário com o metano e sulfeto de hidrogênio produzido num sistema combinado aeróbio + anaeróbio.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Processos biológicos do tratamento de esgotos**

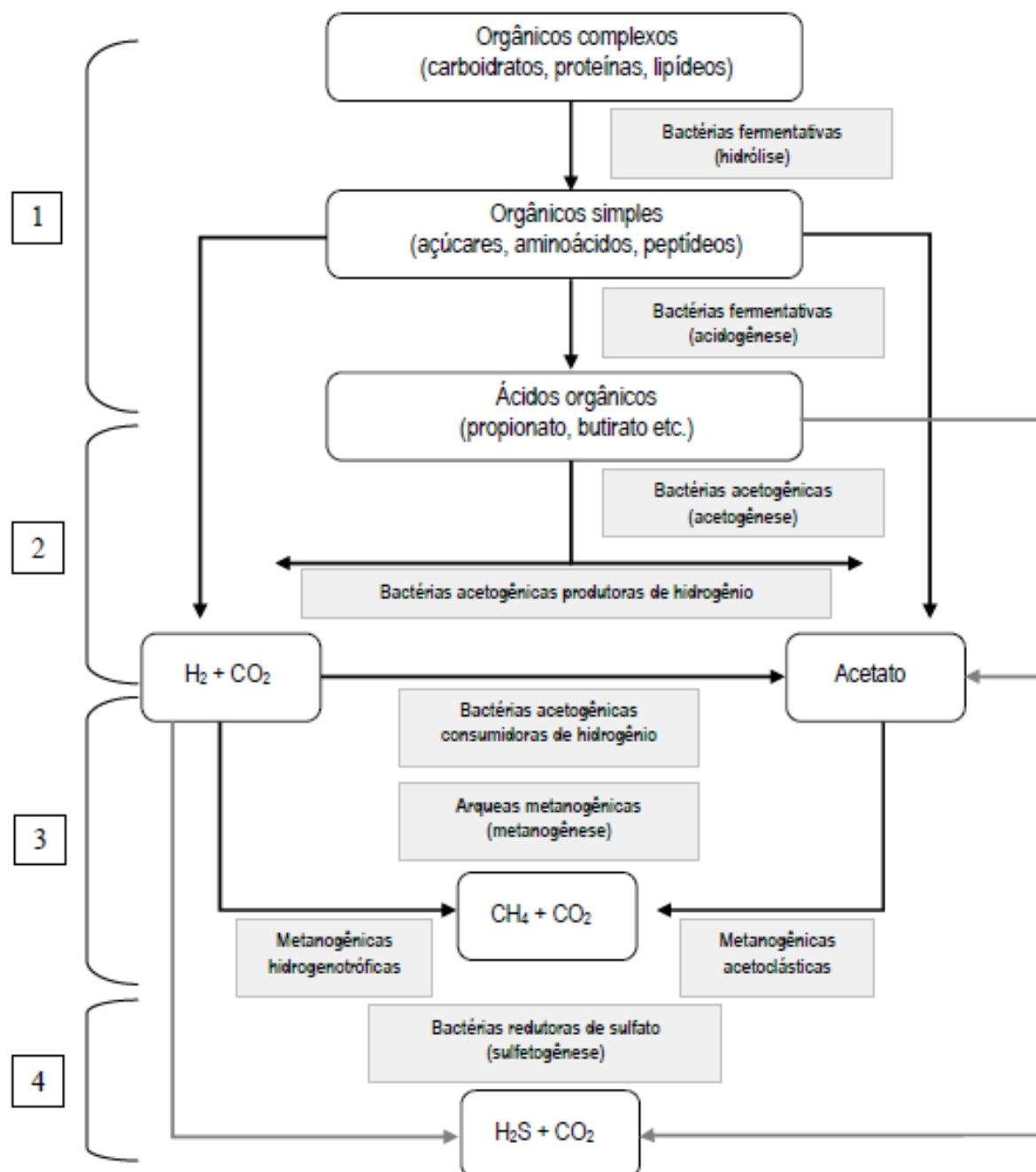
Em geral os sistemas de tratamento de esgotos são compostos por mais de uma unidade que objetivam o alcance de determinada qualidade de efluente quando operadas em conjunto. Cada uma dessas unidades desempenha função específica no tratamento.

A qualidade do efluente tratado esperada é definido pela qualidade necessária para sua destinação, sendo os padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água superficiais os mais importantes, já que ainda são poucas as iniciativas de reuso do efluente tratado. Usualmente, as Estações de Tratamento de Esgotos – ETEs são classificadas pelo nível de tratamento que desempenham, como primário, secundário ou terciário.

Como resultado do avanço do conhecimento acerca do impacto ao meio ambiente e à saúde pública de constituintes que podem se apresentar nas águas residuárias, que se reflete em normas cada vez mais restritivas para sua disposição final, os sistemas de tratamento de águas residuárias estão sendo ampliadas em suas funções, incorporando muitas vezes etapas de remoção de constituintes específicos.

##### **3.1.1 Processo anaeróbio**

Denomina-se tratamento anaeróbio qualquer processo de digestão que resulte na estabilização da matéria orgânica em ausência de oxidante. Tal processo implica, necessariamente, na produção de biogás, deixando na solução aquosa subprodutos como amônia, sulfetos e fosfatos. O processo fermentativo de digestão é desenvolvido por uma sequência de reações realizadas por uma gama de bactérias, no qual se podem distinguir quatro fases subsequentes: hidrólise e acidogênese (1), acetogênese (2), metanogênese (3) e sulfetogênese (4) (CHERNICHARO, 2007), conforme ilustrado na Figura 3.1.



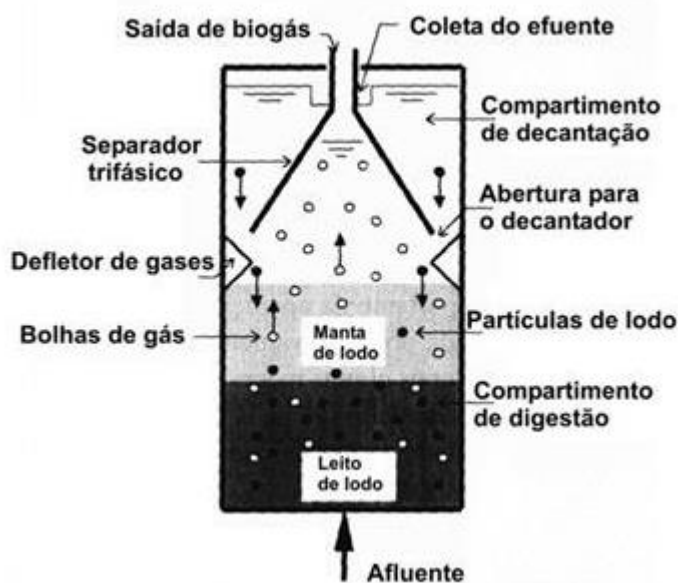
**Figura 3.1** - Rotas metabólicas e grupos de microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.  
Fonte: CHERNICHARO (2007).

### 3.1.1.1 Reator UASB

A tecnologia dos reatores UASB (*Up Flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*), desenvolvida na década de 1970 por Gatze Lettinga e sua equipe na Holanda, tem sido estudada, aceita e disseminada no país há vários anos, devido principalmente às condições climáticas favoráveis. Inicialmente criado para o tratamento de efluentes industriais, o reator UASB se mostrou

perfeitamente aplicável ao tratamento de esgotos, sendo caracterizado como o reator anaeróbio mais utilizado em sistemas de tratamento de esgotos (van HAANDEL, 2009).

São quatro os principais componentes do reator UASB (Figura 3.2): leito de lodo, manta de lodo, separador trifásico e decantador. O leito de lodo corresponde a uma camada de biomassa que se mantém estável no fundo do reator, enquanto a manta de lodo corresponde a uma camada de biomassa em suspensão misturada com gases produzidos no processo. Após o esgoto ter sido biologicamente degradado no leito e na manta de lodo, os sólidos e o gás produzido vão para a zona de separação situada na parte superior do reator, onde se localiza o separador trifásico, que tem por função separar líquido, gás e sólidos e restringir a excessiva expansão da manta de lodo. Contudo, o efluente do reator UASB ainda apresenta consideráveis concentrações de metano dissolvido [de 20 a 50% da produção total de metano conforme relatado por van Haandel e Lettinga (1994)] e de sulfeto de hidrogênio [40 a 80% do enxofre total que aporta ao UASB conforme estudo de Souza (2010)]. Um esquema do reator UASB é mostrado na Figura 3.2 a seguir.



**Figura 3.2** - Principais componentes do reator UASB.

Francisqueto (2007) afirma que a configuração do reator UASB viabiliza o tratamento de altas cargas orgânicas volumétricas com tempo de detenção hidráulica curto. Segundo Liu (2002) a alta concentração de biomassa no reator possibilita a rápida conversão dos contaminantes e o tratamento de grandes volumes de despejos orgânicos em reatores compactos.

No entanto, de acordo com Jordão e Pessoa (2005), Cuba (2008) e Eller (2013), quando não combinados, os reatores UASB tem as eficiências comprovadamente limitadas que podem não ser suficientes para atender a legislação de lançamento de efluentes em corpos d'água. Esse fato conduziu pesquisas à aplicabilidade de processos aeróbios como pós-tratamento ao processo anaeróbio do reator UASB.

### 3.1.2 Processo aeróbio

Nos processos biológicos aeróbios, a degradação da matéria orgânica se dá na presença de oxigênio, que consiste no aceptor final de elétrons do metabolismo respiratório microbiano; o oxigênio é reduzido e o carbono é oxidado. Esse metabolismo pode ser dividido em duas fases bem definidas, como citado por Van Haandel e Marais (1999): catabolismo e anabolismo.

No catabolismo ocorre a oxidação do material orgânico pelo oxigênio e a produção de compostos de baixo conteúdo energético. No anabolismo ocorre a síntese do material celular. A matéria orgânica serve como fonte de energia no catabolismo e como fonte de material no anabolismo.

Embora os processos de catabolismo e anabolismo sejam independentes, sem anabolismo seria impossível a manutenção da vida dos microrganismos e, conseqüentemente, o metabolismo seria impossível. Por outro lado, a energia obtida pelo catabolismo é necessária para o anabolismo. Portanto, um é necessário ao outro.

O oxigênio é um gás com baixa solubilidade em água e comumente constitui o principal fator limitante do processo de conversão biológica (von SPERLING, 1996; FAZOLO *et al.*, 2001; SCHIMIDELL *et al.*, 2001). Outro importante processo que ocorre em condições aeróbias é a oxidação das formas nitrogenadas presentes nos esgotos.

### 3.1.3 Processo anóxico

Processos anóxicos são caracterizados pela ausência ou baixa concentração de oxigênio dissolvido, sendo os aceptores finais de elétrons principais representados por compostos oxidados de nitrogênio, como nitrito e principalmente nitrato, e de enxofre. Quando disponíveis no meio líquido, os organismos aparelhados a utilizar o nitrato na respiração

passam a fazê-lo, convertendo-o a óxido nitroso ( $N_2O$ ) e nitrogênio gasoso ( $N_2$ ). Contudo, coexistindo compostos oxidados de nitrogênio e oxigênio o aceptor preferencial de elétrons é o oxigênio.

### 3.2 Remoção de nitrogênio por via biológica

O nitrogênio (N) um elemento essencial para qualquer célula viva, pois constitui o arcabouço químico de proteínas, ácidos nucleicos, adenosinas fosfatos, nucleotídeos, piridina e pigmentos. Efluentes ricos em nitrogênio, se lançados em corpos d'água, poderão causar a eutrofização, exercer demanda nitrogenada de oxigênio e causar toxicidade a organismos aquáticos se o nitrogênio se apresentar sob a forma de amônia livre.

No esgoto o nitrogênio pode ser encontrado em vários graus de oxidação e em diversas formas, conforme apresentado no Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Formas predominantes do nitrogênio e os respectivos graus de oxidação.

Forma	Fórmula	Grau de oxidação
Nitrogênio molecular	$N_2$	0
Nitrogênio orgânico	Variável	Variável
Amônia livre	$NH_3$	-3
Íon amônio	$NH_4^+$	-3
Íon nitrito	$NO_2^-$	+3
Íon nitrato	$NO_3^-$	+5

Fonte: von Sperling (2005).

As formas com que o nitrogênio se apresenta nos esgotos podem ser resumidas em formas reduzidas (nitrogênio orgânico + nitrogênio amoniacal) e oxidadas (nitrogênio nitroso + nitrogênio nítrico). O conjunto das formas reduzidas é determinado em laboratório pelo método Kjeldahl, constituindo então o chamado nitrogênio Kjeldahl ou NTK, e à soma das formas reduzidas e oxidada dá-se o nome de nitrogênio total.

Embora seja possível a remoção de nitrogênio através de mecanismos físico-químicos (*stripping*, cloração no *breakpoint* e troca iônica), usualmente opta-se por processos

biológicos devido aos altos custos desses primeiros, à necessidade de adição de produtos químicos e à possibilidade de liberação de compostos tóxicos no ambiente.

Tradicionalmente, a remoção biológica de nitrogênio nas águas residuárias se baseia na combinação de processos aeróbios e anóxicos, e incluem as etapas sequenciais de amonificação do nitrogênio orgânico, nitrificação do nitrogênio amoniacal e por fim, desnitrificação a partir da redução do nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) com consequente liberação de nitrogênio gasoso para a atmosfera ( $\text{N}_2$ ). Variações desse processo, entretanto, vem sendo descobertas, a exemplo do processo ANAMMOX.

Na amonificação ocorre a transformação dos compostos nitrogenados sob a forma orgânica (aminoácidos, açúcares aminados, aminas, amidas, peptídeos, etc) em nitrogênio amoniacal por intermédio de catalisação enzimática. Resultam na formação de amônia a hidrólise da uréia e as desaminações oxidativas e redutivas de compostos orgânicos aminados.

A nitrificação é o processo pelo qual bactérias aeróbias (principalmente autótrofas) promovem a oxidação biológica do nitrogênio amoniacal, tendo como produto intermediário o nitrito e produto final o nitrato. O processo é desencadeado por reações bioquímicas compostas pelas etapas de nitrificação e nitratação, envolvendo grupos de bactérias distintos. Destaca-se na nitrificação a atuação de bactérias do gênero *Nitrosomonas* e na nitratação bactérias do gênero *Nitrobacter*.

A remoção pode se dar ainda através da assimilação do nitrogênio, que consiste na incorporação de determinada fração de nitrogênio para a composição de novas células. Segundo von Sperling (2005) a assimilação de nitrogênio ocorre preferencialmente a partir da amônia, seguida por nitrato. Embora uma parcela do nitrogênio amoniacal possa ser assimilada na síntese celular, a importância da assimilação na remoção de nitrogênio é limitada. Logo, em processos biológicos com remoção de nitrogênio, os fenômenos da nitrificação e desnitrificação são considerados preponderantes.

### 3.2.1 Desnitrificação biológica

Devido ao fato do processo de nitrificação não remover o nitrogênio do meio, mas apenas convertê-lo em formas oxidadas, comumente utiliza-se a desnitrificação para sua remoção.



Segundo Schmidt *et al.* (2003), a desnitrificação biológica pode ser descrita como uma respiração anóxica onde elétrons provenientes da matéria orgânica, de compostos reduzidos de enxofre ou do hidrogênio molecular, são transferidos para os compostos de nitrogênio oxidados em vez do oxigênio, reduzindo-os a  $N_2O$  ou  $N_2$ , os quais são liberados do meio líquido.

Quando oxigênio molecular está disponível no meio ele competirá com o nitrato na função de receptor de elétrons, sendo que as bactérias desnitrificantes facultativas poderão utilizá-lo preferencialmente (METCALF e EDDY, 2002).

No tratamento terciário, onde se tem esgoto sanitário já tratado, a baixa disponibilidade de elétrons na forma de compostos orgânicos e de compostos reduzidos de enxofre torna-se um importante fator limitante, de forma que o processo de desnitrificação ocorre com sucesso somente quando suplementado com doadores de elétrons.

Aplicações em grande escala de fontes externas, no entanto, acabam por inviabilizar economicamente o processo, sendo necessária se utilizar de fontes mais simples e facilmente biodegradáveis, de forma a tornar o processo mais econômico, além de mais eficiente (COSTA *et al.*, 2000).

Nesse contexto, Victória (2006) cita que uma alternativa para minimização dos custos do uso de fontes externas de carbono na desnitrificação é a utilização de recursos provenientes de etapas anteriores à desnitrificação, como o gás metano produzido e prontamente disponível em processos que fazem uso da digestão anaeróbia, que torna-se uma fonte de carbono bastante atraente por ser um composto barato, não tóxico e apresentar facilidade de posterior eliminação do líquido (HOUBRON *et al.*, 1999; RAJAPAKSE e SCUTT, 1999). Assim, a desnitrificação acoplada ao uso de metano – ME-D (*methane coupled to denitrification*) é particularmente interessante. Porém, diante de dificuldades relatadas quanto à disponibilidade em suficiência de metano produzido na própria planta de tratamento e da transferência do metano para a fase líquida, fontes complementares de elétrons são necessárias (MODIN, 2007; FONTANA, 2012). Entre as opções para essa complementação é o sulfeto de hidrogênio produzido na etapa anaeróbia de tratamento.

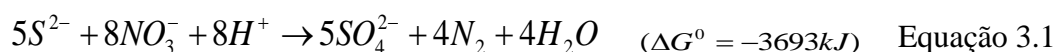
Chun *et al.* (2014) relatam que a desnitrificação autotrófica é um alternativa à desnitrificação heterotrófica de efluentes com baixa disponibilidade de carbono. A energia requerida pelas bactérias autotróficas desnitrificantes é derivada da oxidação de certos compostos inorgânicos

reduzidos, entre eles compostos reduzidos de enxofre, casada com a redução das formas oxidadas de nitrogênio (nitrito ou nitrato).

Devido às limitações de ambos os processos de desnitrificação autotrófica e heterotrófica vários pesquisadores tem conduzidos suas pesquisas combinando a desnitrificação autotrófica e heterotrófica de águas residuárias (KIM *et al.* 2004; LIU *et al.*, 2009).

A utilização combinada do metano (CH<sub>4</sub>) e do sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) produzidos na etapa anaeróbia de tratamento como doadores de interesse apresenta vantagens como a remoção de compostos de enxofre do biogás, a oxidação de sulfeto a sulfato ou a enxofre elementar no meio líquido (com conseqüente redução de odores desagradáveis, toxicidade e corrosividade), a redução dos requerimentos globais de carbono para desnitrificação heterotrófica, a menor produção de lodo devido à desnitrificação autotrófica com H<sub>2</sub>S (FONSECA, 2012), e a redução dos custos devido a utilização de doadores de elétrons produzidos e disponíveis na própria planta de tratamento.

A desnitrificação com H<sub>2</sub>S como doador de elétrons é realizado por bactérias quimiolitotróficas que utilizam nitrito ou nitrato como aceptores de elétrons formando N<sub>2</sub> e sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ou enxofre elementar (S<sup>0</sup>). A desnitrificação com H<sub>2</sub>S, entretanto, é possível apenas com teores de oxigênio inferiores a 1mg l<sup>-1</sup> por ser o oxigênio o acceptor preferencial de elétrons quando comparado ao nitrogênio (SUBLETTE *et al.*, 1998). A oxidação de sulfeto a sulfato sob condições anóxicas pode ocorrer conforme a equação 3.1 relatada por LI *et al.* (2009), que demonstra uma relação N/S estequiométrica de 1,6 mol/mol ou mássica de 0,7 N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/S-H<sub>2</sub>S.



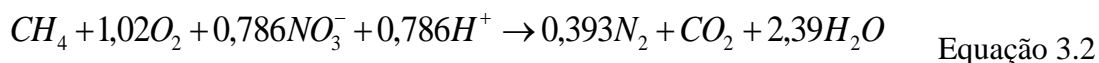
No estudo de Beristain-Cardoso *et al.* (2006) sobre a fisiologia e cinética da desnitrificação quimiolitotrófica utilizando sulfeto de hidrogênio, entre outros, como doador de elétrons observou-se a completa oxidação de sulfeto a sulfato para relações N/S acima da estequiométrica, ou seja, em condições de excesso de nitrato.

Moraes (2009) obteve sucesso na desnitrificação autotrófica de efluente de reator anaeróbio nitrificado com emprego de biomassa aderida usando sulfeto como doador de elétrons. Nesse estudo, entretanto, a desnitrificação completa dos receptores de elétrons avaliados apresentou

estabilidade apenas quando aplicado sulfeto em excesso, ou seja, para relações N/S menores que a estequiométrica.

Quando considerado o uso de metano como doador de elétrons para a desnitrificação biológica, embora outros processos venham sendo descobertos e estudados, a desnitrificação aeróbia acoplada ao uso de metano – AME-D (*aerobic methane coupled to denitrification*) tem se mostrado particularmente interessante, tendo sido um dos processos mais estudados. Estudos sugerem que o processo de desnitrificação AME-D ocorre em duas etapas: primeiramente o metano é oxidado por metanotróficas aeróbias na presença limitada de oxigênio e disponibilizando compostos orgânicos solúveis, estando o metanol, o acetato e formiato entre os mais cotados, e, posteriormente, desnitrificantes coexistentes utilizam os compostos orgânicos disponibilizados para a desnitrificação. A limitação de oxigênio é fundamental na primeira etapa para viabilizar a oxidação parcial do metano. Caso contrário o metano poderia ser totalmente oxidado a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Modin *et al.* (2007) sugerem que provavelmente uma mistura de compostos orgânicos é disponibilizado pela metanotróficas e utilizada pelas desnitrificantes, sendo a composição da mistura dependente das condições ambientais e das espécies envolvidas. Estes mesmos propõem a reação apresentada na equação 3.2 como a reação estequiométrica que governa a desnitrificação AME-D quando o metanol é tido como o composto disponibilizado pela oxidação parcial do metano pelas metanotróficas. Essa reação global contempla a reação de oxidação de metano a metanol, a reação de utilização do metanol na desnitrificação a partir de nitrato e a manutenção celular dos organismos consumidores de metano. Da equação 3.2 tem-se a relação N/CH<sub>4</sub> estequiométrica de 0,786 mol/mol ou mássica de 0,688 N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CH<sub>4</sub>.



Segundo Modin *et al.* (2007) a associação entre bactérias metanotróficas e desnitrificantes foi primeiramente demonstrado por Rhee e Fuhs (1978).

Houbron *et al.* (1999) demonstraram a viabilidade da desnitrificação com metano como única fonte de carbono quando obtiveram eficiência similar à obtida com metanol e a adaptação do consórcio microbiano a sistemas com biomassa suspensa e aderida.

Santos *et al.* (2004), mesmo alcançando a desnitrificação com metano como fonte de elétrons para a desnitrificação, demonstraram limitações ao uso de metano relacionadas à baixa solubilidade desse gás em meio aquoso e à resistência de transferência de massa.

Victoria (2006) avaliou a utilização de biogás gerado num reator UASB como fonte exógena de carbono num filtro aeróbio/anóxico. Embora a utilização do biogás tenha se mostrado eficiente, verificou-se que o metano foi o principal fornecedor de elétrons nas condições estudadas. Isso foi atribuído às baixas concentrações de  $H_2S$  no biogás produzido no tratamento de esgotos domésticos. Tal fato é importante quando objetiva-se a utilização do  $H_2S$  na desnitrificação autotrófica fornecida através do biogás produzido numa etapa anterior de tratamento anaeróbio e se justifica pela elevada solubilidade do  $H_2S$  em água. Isso indica a importância da utilização direta do efluente do reator UASB que apresenta-se saturado (van HAANDEL e LETTINGA, 1994) ou até mesmo supersaturado (PAUSS *et al.*, 1990; HARTLEY e LANT, 2006; SOUZA, 2010) de metano e rico e sulfeto de hidrogênio.

Souza (2010) monitorou reatores UASB em escalas plena e de laboratório tratando esgoto sanitário e encontrou concentrações médias de metano dissolvido no efluente dos reatores de  $20,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , indicando a supersaturação do efluente com metano. Teores próximos a este foram medidos nos trabalhos de Hartley e Lant (2006) e Guisasola *et al.* (2008) que reportam concentrações entre 20 e  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  e de 20 a  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Quanto ao sulfeto de hidrogênio o estudo de Souza (2010) reporta teores variando entre 7 a  $11 \text{ mgS.L}^{-1}$  para afluente com concentração de sulfato em torno de  $14 \text{ mgS.L}^{-1}$ . Já Guisasola *et al.* (2008) relata concentrações de sulfeto variando entre 9 a  $12 \text{ mgS.L}^{-1}$  para afluente com concentração de sulfato da ordem de  $15 \text{ mgS.L}^{-1}$ .

Cuba (2008) alcançou eficiência de remoção de nitrogênio na ordem de 75% e 90% quando utilizou metano como fonte de elétrons para desnitrificação em reator de bateladas sequenciais aeróbio/anóxico, porém com baixas taxas cinéticas.

Pandoja Filho (2011) avaliou a utilização de biogás sintético (metano e sulfeto de hidrogênio) no processo de desnitrificação numa câmara anóxica tratando efluente secundário. Seus resultados demonstraram a viabilidade da desnitrificação biológica com o biogás com doador de elétrons, com fortes indícios da coexistência da desnitrificação autotrófica e heterotrófica.

Fontana (2012) avaliou, através de simulação, o potencial de desnitrificação de esgoto com características típicas para o Brasil a partir de efluente secundário utilizando o metano

produzido e recuperado numa etapa anaeróbia anterior de tratamento e efetivamente transferido para massa líquida. O estudo demonstra que, quando considerada uma capacidade de transferência total do biogás recuperado na etapa anaeróbia, são atendidas as relações estequiométricas do AME-D. Contudo, quando considerado apenas o metano possível de ser efetivamente transferido para a massa líquida a partir do biogás recuperado a eficiência de desnitrificação máxima, com base nas relações estequiométricas do processo AME-D, não alcançaria 20%. Este cenário é agravado quando consideradas as relações C/N reportadas em estudos de AME-D que, em sua maioria, demonstram demandas de relação C/N significativamente superiores à estequiométrica. Nesse estudo, entretanto, não foi avaliado o potencial de utilização do metano dissolvido no efluente do reator UASB.

Sun *et al.* (2013) observaram eficiências de remoção de nitrogênio superiores a 85% quando utilizado metano como doador de elétrons para desnitrificação aplicado em reator de membrada de biofilme – MBfR (*membrane biofilm reactor*) através de uma mistura metano + O<sub>2</sub>. Nesse estudo a taxa máxima de desnitrificação foi observada para relação O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 1,5.

### 3.3 Biogás

#### 3.3.1 Composição do biogás

O biogás é produzido na fase metanogênica do metabolismo anaeróbio em que é produzido metano e gás carbônico. Produtos intermediários também são formados e, assim como substâncias não afetadas durante o tratamento, podem compor o biogás. A composição química do biogás está relacionada às condições ambientais presentes no reator e às características do material orgânico degradado. Na Tabela 3.2 é apresentada a composição média do biogás bruto produzido no tratamento de esgoto reportadas em dois estudos.

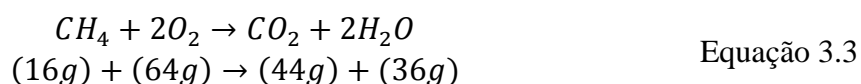
**Tabela 3.2:** Composição média do biogás bruto.

Compostos	Porcentagem (%)	
	CHERNICHARO (1997)	NOYOLA <i>et al.</i> (2006)
Metano	62 a 80	70 a 80
Gás Carbônico	30 a 38	5 a 10
Nitrogênio	0,05 a 1	10 a 25

A prevalência do metano como constituinte do biogás está relacionada à baixa solubilidade do metano na água.

### 3.3.1.1 Produção teórica de biogás em reatores anaeróbios

Conforme apresentado na equação 3.3, que representa a reação de oxidação completa do metano, cada 16g de CH<sub>4</sub> produzido correspondem à remoção de 64g de O<sub>2</sub>, ou seja, é equivalente a uma remoção de 64g de DQO. Na CNTP isso corresponde a 350 ml de CH<sub>4</sub> para cada grama de DQO degradada (CHERNICHARO, 1997).



Chernicharo (1997) descreve a expressão mostrada na Equação 3.4 para determinação da produção teórica de metano por grama de DQO removida:

$$V_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{K(t)} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

$V_{CH_4}$  = produção volumétrica de metano (L);

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

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

$$K(t) = \frac{P \times K}{R \times (273 + T)} \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde:

P = Pressão atmosférica (atm);

K = DQO correspondente a um mol de CH<sub>4</sub> (64g DQO/mol);

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

t = Temperatura operacional do reator (°C).

No entanto, a recuperação de metano como biogás na prática é bem menor que a produção teórica. Isso porque são observadas perdas de metano devido fatores como solubilização no efluente, escapamento pela zona de sedimentação do reator e perdas na linha de condução do biogás que podem representar de 20 a 50% de todo o metano produzido (van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Chacon (1994) relata a produção de 190 ml de  $\text{CH}_4$  /g de DQO removida contra 170 ml de  $\text{CH}_4$  /g de DQO removida reportada por van Haandel e Lettinga (1994) e 208,5 ml de  $\text{CH}_4$  /g de DQO removida citada por Veronez (2001).

### 3.4 Sulfeto de hidrogênio

#### 3.4.1 Produção de sulfeto de hidrogênio em reatores anaeróbios

O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, inflamável, com odor característico de ovo podre e alta solubilidade em água, que pode ser formado na decomposição anaeróbia de compostos orgânicos sulfurosos. Devido sua solubilidade em água (0,338g/100g de água a 25°C e 1,0atm conforme relatado em Handbook of Chemistry (1999), ou seja, cerca de 168 vezes maior que a do metano) grande parte do sulfeto produzido em reatores anaeróbios segue dissolvido no efluente, sendo baixas as concentrações típicas desse composto no biogás, geralmente menores que 0,01% (CHERNICHARO, 1997).

Souza (2010) relata num estudo das rotas de formação, transporte e consumo de gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico com características médias típicas em reator UASB concentração de sulfeto dissolvido no efluente do reator variando entre 7 e 11 mgS/L para afluente com concentração de sulfato em torno de 14 mgS.L<sup>-1</sup>. Já Guisasola *et al.* (2008) relata concentrações de sulfeto variando entre 9 a 12 mgS.L<sup>-1</sup> para afluente com concentração de sulfato da ordem de 15 mgS.L<sup>-1</sup>..

### 3.5 Transferência de massa no sentido gás-líquido

A transferência de massa pode ser entendida como o movimento espacial da matéria. Seu mecanismo básico se dá pela difusão, processo pelo qual moléculas, íons ou outras pequenas partículas, espontaneamente, movem-se de regiões relativamente mais concentradas para regiões pouco concentradas. Esse fenômeno é causado pelo movimento molecular aleatório que conduz à mistura completa de determinado composto químico em um fluido. Este processo é extremamente lento podendo, entretanto, ser acelerado por alguns fatores externos, tais como a agitação, quando passa a ser chamado de difusão turbulenta e que constitui o

principal mecanismo de transferência de gases em sistemas de tratamento de esgoto (von SPERLING, 1996).

O ponto de partida para a compreensão da transferência de massa entre a fase gasosa e a fase líquida é a lei de Henry. Esta lei estabelece que a quantidade de qualquer gás que se dissolve em um dado volume de líquido, à temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão que o gás exerce sobre o líquido.

A quantidade de massa transferida em unidade de tempo  $dM/dt$  em consequência da difusão de moléculas de gás na fase líquida é definida pela Lei de Fick:

$$\frac{dM}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde:

$\frac{dM}{dt}$  = taxa de transferência de massa por unidade de tempo (g/s);

$D$  = coeficiente de difusão molecular ( $m^2/s$ );

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

$x$  = distância da interface (m);

$\partial C/\partial x$  = gradiente de concentração ( $g/m^3 \cdot m$ );

Trata-se de uma lei quantitativa amplamente utilizada para descrever diversos casos de difusão de matéria num meio no qual inicialmente não existe equilíbrio químico. A difusão ocorre em direção oposta ao gradiente de concentração positivo, sendo a taxa de difusão por unidade de área definida pelo gradiente de concentração.

Contudo, a necessidade de se conhecer o coeficiente de difusão  $D$  e a área interfacial  $A$  dificulta a aplicabilidade da formulação citada, o que sugere uma abordagem mais prática para a determinação da taxa de transferência de gases através de algumas simplificações e de admissão de certas condições. Essa nova abordagem define a transferência de massa por unidade de tempo e volume conforme a equação 3.7, sendo amplamente utilizada nos estudos sobre transferência de massa em fases (Alves, 2004; Muller, 2012):

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde:

$dC/dt$  = Taxa de transferência de massa ( $mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ );

$C_s$  = Concentração de saturação na fase líquida ( $mg \cdot L^{-1}$ );



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

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

Tratando-se do metano como fonte de elétrons para a desnitrificação de efluentes previamente nitrificados em estações que associam processos anaeróbios e aeróbios em série, espera-se que a fase líquida do reator desnitrificante não esteja saturada desse hidrocarboneto. Nessas condições, haverá uma tendência natural de fluxo de metano contido no biogás para a fase líquida do reator, com conseqüente aumento da concentração de metano dissolvido. A taxa de transferência é proporcional à diferença entre a concentração de saturação e a concentração de  $\text{CH}_4$  na fase líquida, denominada déficit de metano ( $C_s - C$ ), que constitui a força motriz da transferência de massa entre as fases gasosa e líquida. Através da Equação 3.7 observa-se que quanto menor a concentração, ou maior o déficit do metano ( $C_s - C$ ), maior a taxa de transferência desse mesmo gás para a fase líquida ( $dC/dt$ ).

O coeficiente de transferência de massa,  $K_{La}$ , é resultante da combinação de um coeficiente convectivo de transferência de massa  $K_L$  com a área específica de troca  $a$ . O  $K_L$  está relacionado à natureza do gás e das propriedades físico-químicas da superfície de troca. A área específica de troca está fortemente relacionada com a geometria e hidrodinâmica do reator, de acordo com Garcia-Ochoa e Gomez (2004). O  $K_{La}$  pode ser mais facilmente determinado através de dados experimentais, mas é específico para um reator e modo de operação (PAUSS *et al.*, 1990). O parâmetro  $K_{La}$  é crucial para a comparação de reatores, otimização de reatores e escala de laboratório e aumento da escala de reatores industriais (GARCIA-OCHOA e GOMEZ, 2009).

A integração da Equação 3.7 nos limites de  $t=t_0$  a  $t=t$  e  $C=C_0$  a  $C=C$  e o rearranjo do resultado leva à formulação do comportamento da concentração do gás no meio líquido (FONTANA, 2012), conforme Equação 3.8:

$$C = C_s - (C_s - C_0) \cdot e^{(-K_{La} \cdot t)} \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde:

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

$C$  = concentração do gás dissolvido ( $\text{mg/L}$ );

$C_s$  = concentração de saturação do gás ( $\text{mg/L}$ );

$C_0$  = concentração do gás dissolvido no instante zero ( $\text{mg/L}$ );

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

Assim, a concentração do gás no líquido tende assintoticamente até a concentração de saturação  $C_S$  (valor do estado estacionário), quando a resultante da transferência entre as fases é nula.

A partir da concentração de saturação e do coeficiente volumétrico de transferência de massa do reator para uma condição operacional é possível estimar-se a capacidade padrão de transferência de massa ( $STR$ ) e a eficiência padrão de transferência de massa ( $STE$ ). Nesse estudo a  $STR$  representa o potencial de metano que pode ser transferido para a fase líquida do reator em uma determinada condição de trabalho, ao passo que a  $STE$  refere-se à fração de metano injetado no sistema que é, efetivamente, transferida para a massa líquida.

Conforme resultados reportados por Fazolo *et al.* (2001) e Codas *et al.* (2002), para oxigênio o coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $K_{La}$ ) apresenta tendência de crescimento com o aumento da aplicação de gás, tendência esta que pode ser também assumida para metano. Esse comportamento está relacionado com o aumento da área de troca com o aumento da injeção de gás.

Codas *et al.* (2002) avaliaram a implicação do tamanho das bolhas de oxigênio nos parâmetros de transferência de massa para um filtro biológico aerado submerso. Os melhores resultados relatados nesse estudo se deram para aeradores de bolhas grossas na presença de enchimento. Esse resultado deve estar intimamente relacionado com a presença de enchimento, já que Malta *et al.* (1996) relataram que o aumento do diâmetro das bolhas resultou na redução do  $K_{La}$  em estudo em que não foi utilizado enchimento, tendo sido identificado o aumento do fenômeno de coalescência que resulta na redução da superfície de transferência.

O aumento do tempo de residência das bolhas no reator resultante do aumento de sua altura conduziram ao incremento dos valores de  $STE$  nos estudos de transferência de oxigênio conduzidos por Yunt (1988) e Codas (2001).

### Artigo 1:

## 4. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE METANO NO SENTIDO GÁS-LÍQUIDO

### Resumo:

Na desnitrificação heterotrófica de esgotos sanitários previamente tratados por processos anaeróbios faz-se necessária a suplementação de uma fonte externa de carbono como doadora de elétrons para que as reações de redução ocorram eficientemente. Nesse sentido, o metano desponta como interessante fonte de carbono por sua disponibilidade a partir da etapa anaeróbia de tratamento. Contudo, pela necessidade de sua dissolução na fase líquida, para que se torne disponível à biomassa desnitrificante, o entendimento dos fenômenos que governam a transferência de metano para a fase líquida é preponderante. Esse trabalho se propôs a avaliar parâmetros de transferência de massa ( $K_{La}$ ,  $C_s$ ,  $STR$  e  $STE$ ) para taxas de aplicação de biogás menores que as avaliadas por Fontana (2012) ( $4,6\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$  e  $7,6\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ ), complementando seu trabalho, e os resultados foram analisados em conjunto. Os coeficientes de transferência de massa ( $K_{La}$ ) global da coluna apresentaram-se maiores quanto maiores as taxas de aplicação de biogás aplicadas. Essa mesma tendência, embora não esperada, foi observada para a concentração de saturação ( $C_s$ ) global da coluna. Já nos primeiros 15 minutos de transferência são alcançadas concentrações relativas à saturação maiores que 90% para todas as taxas de aplicação de biogás discutidas ( $4,6\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ ,  $7,6\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ ,  $10,7\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ ,  $15,3\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$  e  $22,4\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ ) e maiores que 98% para as duas últimas taxas de aplicação. Observou-se o incremento da capacidade padrão de transferência ( $STR$ ) com o aumento da taxa de aplicação de biogás. Contudo, esse incremento não mostrou-se proporcional, o que implicou na redução da eficiência padrão de transferência ( $STE$ ) com o aumento da taxa de aplicação de biogás.

**Palavras – chave:** transferência de metano, cinética de transferência e eficiência de transferência.

## 4.1 Introdução

Mesmo que alguns questionamentos ainda persistam quanto às rotas metabólicas utilizadas pelos microrganismos envolvidos na desnitrificação biológica de esgoto sanitário, inúmeros trabalhos demonstram a sua viabilidade tendo o metano como fonte de elétron (WERNER E KAYSER, 1991; THALASSO *et al.*, 1997; HOUBRON *et al.*, 1999; ISLAS-LIMA *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2004; CUBA, 2005). Mas para o sucesso da desnitrificação com metano a disponibilização desse substrato aos microrganismos é fundamental, o que somente pode ser conseguido através de adequada transferência do metano para a fase líquida do reator, de forma que seja realizada a oxidação parcial do metano por bactérias metanotróficas e a disponibilização de compostos intermediários utilizados pelas bactérias desnitrificantes na pós-desnitrificação.

Alguns autores relataram limitações do processo de desnitrificação com metano associadas às características do reator utilizado, à problemas de solubilidade do gás metano e à resistência aos fenômenos de transferência de massa entre as fases do sistema (ISLAS-LIMA *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2004; CUBA, 2005). Por isso, para Santos *et al.*, (2004), é aconselhável a adoção de reatores projetados e operados adequadamente de forma a minimizar os problemas físicos que obstam ao alcance de adequada disponibilidade de metano.

O mecanismo básico da transferência de massa é a difusão, processo pelo qual moléculas ou pequenas partículas se movem, espontaneamente, de regiões mais concentradas para regiões de menor concentração. A difusão molecular é causada pelo movimento molecular aleatório que conduz à mistura completa de determinado composto químico em um fluido, processo lento que pode ser acelerado por fatores externos que levam à mistura, passando a ser chamado de difusão turbulenta. A difusão turbulenta é o principal mecanismo de transferência de gases em sistemas de tratamento de esgoto (von SPERLING, 1996).

Segundo a lei de Henry a quantidade de qualquer gás que se dissolve em um dado volume de líquido, à temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão que o gás exerce sobre o líquido.

A quantidade de massa transferida em unidade de tempo  $dM/dt$  em consequência da difusão de moléculas de gás na fase líquida é definida pela Lei de Fick:

$$\frac{dM}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

$\frac{dM}{dt}$  = taxa de transferência de massa por unidade de tempo (g/s);

D = coeficiente de difusão molecular (m<sup>2</sup>/s);

A = Área interfacial, ou seja, a área através da qual ocorre a transferência (m<sup>2</sup>);

x = distância da interface (m);

$\partial C / \partial x$  = gradiente de concentração (g/m<sup>3</sup>.m);

A lei de Fick descreve a difusão de matéria num meio inicialmente sem equilíbrio químico. A taxa de difusão por unidade de área é definida pelo gradiente de concentração, sendo que o transporte da matéria ocorre em direção oposta ao gradiente de concentração positivo.

Uma abordagem mais prática para a determinação da taxa de transferência de gases define a transferência de massa por unidade de tempo e volume conforme a equação 4.2, sendo amplamente utilizada nos estudos sobre transferência de massa em fases (ALVES, 2004; MULLER, 2012):

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde:

dC/dt = Taxa de transferência de massa (mg.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>);

C<sub>s</sub> = Concentração de saturação na fase líquida (mg.L<sup>-1</sup>);

C = Concentração na fase líquida em um tempo qualquer (mg.L<sup>-1</sup>);

K<sub>L</sub>a = Coeficiente de transferência de massa (h<sup>-1</sup>).

Espera-se que na desnitrificação de efluentes secundários previamente nitrificado a fase líquida do reator desnitrificante não esteja saturada de metano. Haverá, então, uma tendência natural de fluxo de metano contido no biogás para a fase líquida do reator, com conseqüente aumento da concentração de metano dissolvido. A taxa de transferência é proporcional à diferença entre a concentração de saturação e a concentração de CH<sub>4</sub> na fase líquida, denominada déficit de metano (C<sub>s</sub> - C). Através da Equação 4.2 observa-se que quanto menor a concentração, ou maior o déficit do metano (C<sub>s</sub> - C), maior a taxa de transferência desse mesmo gás para a fase líquida (dC/dt). Alcançado o equilíbrio, ou zerado o déficit, a transferência deixa de ocorrer.

O coeficiente de transferência de massa,  $K_La$ , é resultante da combinação de um coeficiente convectivo de transferência de massa  $K_L$  (que está relacionado à natureza do gás e das propriedades físico-químicas da superfície de troca) com a área específica de troca  $a$  [esta fortemente relacionada com a geometria e hidrodinâmica do reator, de acordo com Garcia-Ochoa e Gomez (2004)]. O  $K_La$  pode ser mais facilmente determinado através de dados experimentais, mas é específico para um reator e modo de operação (PAUSS *et al.*, 1990). O parâmetro  $K_La$  é crucial para a comparação de reatores e otimização de reatores (GARCIA-OCHOA e GOMEZ, 2009).

A integração da Equação 4.2 nos limites de  $t=t_0$  a  $t=t$  e  $C=C_0$  a  $C=C$  e o rearranjo do resultado leva à formulação do comportamento da concentração do gás no meio líquido (FONTANA, 2012), conforme Equação 4.3:

$$C = C_s - (C_s - C_0) \cdot e^{(-K_La \cdot t)} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

$K_La$  = coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $h^{-1}$ );

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

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

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

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

A partir da concentração de saturação e do coeficiente volumétrico de transferência de massa do reator para uma condição operacional é possível estimar-se a capacidade padrão de transferência de massa ( $STR$ ) e a eficiência padrão de transferência de massa ( $STE$ ). Nesse estudo a  $STR$  representa o potencial de metano que pode ser transferido para a fase líquida do reator em uma determinada condição de trabalho, ao passo que a  $STE$  refere-se à fração de metano injetado no sistema que é, efetivamente, transferida para a massa líquida.

Conforme resultados reportados por Fazolo *et al.* (2001) e Codas *et al.* (2002), para oxigênio o coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $K_La$ ) apresenta tendência de crescimento com o aumento da aplicação de gás, tendência esta que pode ser também assumida para metano. Esse comportamento está relacionado com o aumento da área de troca com o aumento da injeção de gás. Comportamento contrário, entretanto, foi relatado por Popel e

Wagner (1994) para a eficiência de transferência de oxigênio, para qual foi observada redução da  $STE$  com o aumento da aplicação de gás.

Codas *et al.* (2002) avaliaram a implicação do tamanho das bolhas nos parâmetros de transferência de massa para um filtro biológico aerado submerso. Os melhores resultados relatados nesse estudo se deram para aeradores de bolhas grossas na presença de enchimento. Esse resultado deve estar intimamente relacionado com a presença de enchimento, já que Malta *et al.* (1996) relataram que o aumento do diâmetro das bolhas resultou na redução do  $K_La$  em estudo em que não foi utilizado enchimento, tendo sido identificado o aumento do fenômeno de coalescência que resulta na redução da superfície de transferência.

O aumento do tempo de residência das bolhas no reator resultante do aumento de sua altura conduziram ao incremento dos valores de  $STE$  nos estudos de transferência de oxigênio conduzidos por Yunt (1988) e Codas (2001).

No contexto de desnitrificação biológica, entende-se como essencial a compreensão sobre a capacidade de fornecimento de metano a sistemas desnitrificantes que tenham o metano com fonte de carbono, o que auxiliará o desenvolvimento de reatores biológicos com essa tecnologia, e que será base para a avaliação da capacidade de suplementação da desnitrificação biológica tendo o metano como doador de elétrons a partir de biogás produzido em etapa anterior de tratamento.

Assim, esse artigo objetiva a determinação de parâmetros de transferência de metano ( $K_La$ ,  $C_s$ ,  $STR$  e  $STE$ ) a partir de dados experimentais obtidos em coluna de transferência vertical com enchimento, sendo a altura de coluna d'água e a taxa de aplicação específica de biogás as variáveis de estudo.

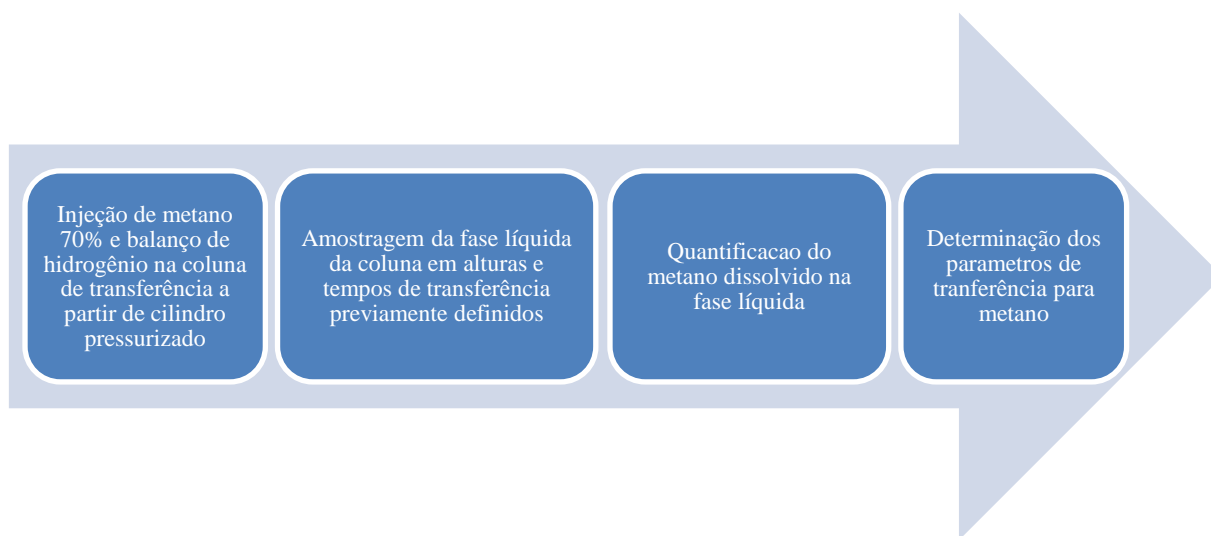
## 4.2 Materiais e métodos do capítulo

O fluxo de massa no sentido gás-líquido foi estudado utilizando-se uma metodologia norteadada por dados experimentais que estima a concentração de saturação ( $C_s$ ) e o coeficiente volumétrico de transferência ( $K_La$ ) para o composto metano em fase líquida. Uma regressão não linear foi empregada para ajustar o modelo ao perfil de variação da concentração de metano dissolvido medido em função do tempo de transferência de massa nos experimentos.

A partir desses dados foi possível calcular a capacidade de transferência de metano (*STR*) e a eficiência de transferência de metano (*STE*) para a massa líquida do reator utilizado.

#### 4.2.1 Fluxograma do desenvolvimento do experimento

O procedimento experimental foi norteado pelo fluxograma apresentado na Figura 4.1.



**Figura 4.1** - Fluxograma do processo experimental.

#### 4.2.2 Aparato experimental

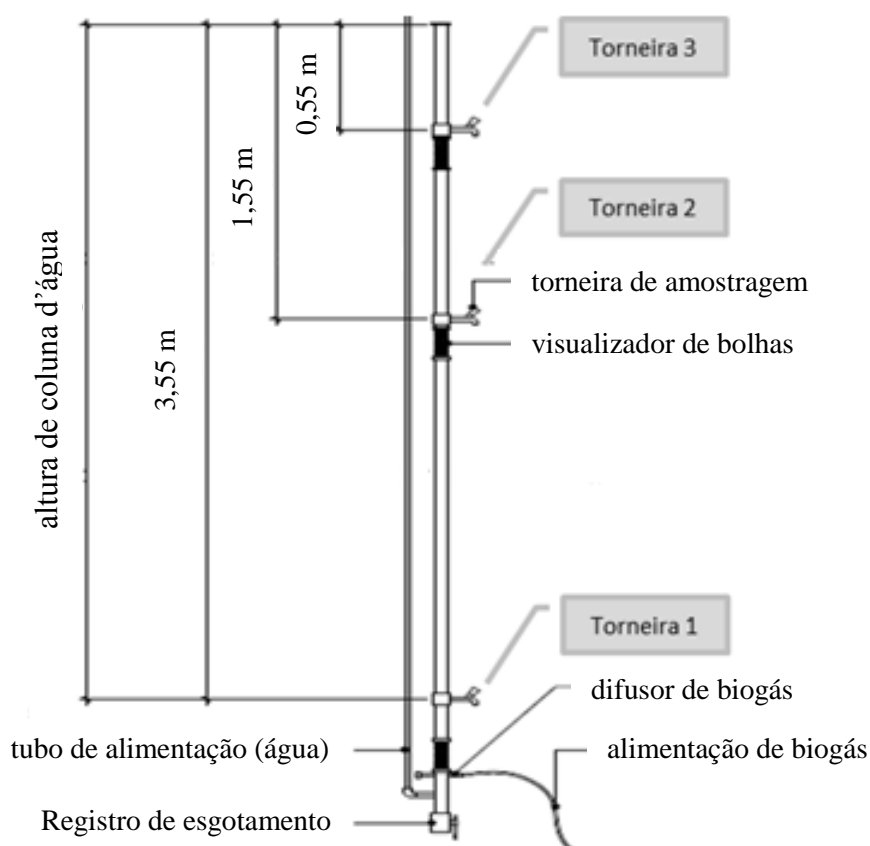
Todo o experimento foi desenvolvido no Parque Experimental da Estação de Tratamento de Esgotos da Universidade Federal do Espírito Santo (ETE UFES), localizado no Campus Goiabeiras, Vitória - ES. As análises cromatográficas concernentes à pesquisa foram realizadas no Laboratório de Saneamento da UFES (Labsan).

Os ensaios de transferência foram realizados em coluna vertical construída em PVC, com 50 mm de diâmetro, 3,5 metros de altura e um volume útil de 6,8 L (Figura 4.2), que reproduz o aparato utilizado por Fontana (2012), com exceção da forma de pressurização do biogás.

A coluna foi preenchida com enchimento sintético simulando condições hidrológicas de reator com biomassa aderida. O mistura de metano 70% e balanço com hidrogênio (simulando a utilização de biogás previamente tratado para remoção de substâncias indesejáveis como sulfeto de hidrogênio e CO<sub>2</sub>) foi injetado a partir de difusor de bolhas grossas na base da



coluna. A vazão aplicada foi controlada por rotâmetro Blaster modelo BL14, feito em aço carbono e tubo de medição em borosilicato, com faixa de vazão de 0 a 1 L/min e pressão de trabalho máxima de 15 bar. O difusor foi construído em tubo de PVC com furos de 2 mm de diâmetro espaçados 1 cm entre si. Conforme Fontana (2012) a escolha por bolhas grossas se deu a partir do estudo de Codas (2001), que apontou este tipo como o mais indicado para a transferência de gás em reatores contendo enchimento. A coluna é dotada de três tomadas de amostras em diferentes alturas (0,55 m, 1,55 m e 3,55 m), permitindo a avaliação da relação entre altura da coluna d'água (pressão) e os parâmetros de transferência de metano.



**Figura 4.2** - Coluna de transferência.

Como enchimento foi utilizado material sintético não estruturado e de distribuição aleatória constituído de pedaços de tubos corrugados de polietileno de alta densidade, comercialmente chamado de conduíte, que apresenta área superficial de  $140 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , vazios de 95% e densidade de enchimento de  $50 \text{ kg}/\text{m}^3$ .

Os ensaios de transferência foram realizados em triplicatas para cada taxa de aplicação experimentada, à temperatura ambiente (que variou de  $24^\circ\text{C}$  a  $27^\circ\text{C}$ ) e à sombra. A

amostragem foi realizada com 0 min, 5 min, 15 min, 30 min e 60 min de transferência para composição da curva de concentrações de metano dissolvido na fase líquida em função do tempo de aplicação de biogás.

#### 4.2.3 Taxas de aplicação de biogás

Nos experimentos realizados por Fontana (2012) foram avaliadas taxas de aplicação de biogás de 10,7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h, 15,3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h e 22,4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h que correspondem, respectivamente, a vazões aplicadas na coluna de 0,35 L.min<sup>-1</sup>, 0,5 L.min<sup>-1</sup> e 0,8 L.min<sup>-1</sup>. Os resultados indicaram que concentrações de metano dissolvido no líquido próximas à concentração de saturação eram alcançadas na primeira metade do tempo de injeção de biogás e que a eficiência de transferência de massa diminuiu com o aumento da taxa de aplicação. Sendo o biogás produzido *in situ* um recurso limitado, optou-se por avaliar taxas de aplicação menores que as avaliadas por Fontana (2012), sendo adotadas taxas iguais a 4,6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h e 7,6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h, que correspondem, respectivamente, a vazões aplicadas na coluna de 0,15 L.min<sup>-1</sup> e 0,25 L.min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.4 Determinação de metano dissolvido via cromatografia gasosa

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

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

Os frascos eram postos em agitadores magnéticos por 10 minutos antes da análise cromatográfica de forma a estabelecer o equilíbrio entre a fase líquida e gasosa.

- b) A fase gasosa contida no *headspace* do frasco era amostrada a partir de uma seringa *gastight* de 500 µL onde coletava-se uma amostra de 100 µL para injeção no cromatógrafo a gás.

- c) A amostra gasosa da *headspace* era injetada manualmente no cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo GC-14B, com detector de ionização de chama (FID), em que foi utilizada a coluna cromatográfica Porapak Q (3m, DI 2 mm, 80/100 mesh) e nitrogênio a vazão de 20 mL.min<sup>-1</sup> como gás de arraste. As temperaturas do injetor e do detector foram de 220°C e 250°C respectivamente, sendo a coluna mantida a uma temperatura de 60°C durante 3 minutos e depois aquecida até 200°C a uma taxa de 15°C.min<sup>-1</sup>.
- d) O volume de cada amostra foi determinado a partir da massa de água contida nos frascos e na densidade da água. O volume da fase gasosa (*headspace*) foi determinado pela diferença entre o volume de amostra e a capacidade total de 40mL do frasco.
- e) Conforme a metodologia aplicada a concentração de metano dissolvido era determinada de acordo com a Equação 4.4:

$$[CH_4]_{dissolvido} = \frac{[\%CH_4]_{gás} / 100 \cdot [dV_{gás} + (P_T - P_V)K_H \cdot V_L]}{V_L} \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde:

$[CH_4]_{dissolvido}$  é a concentração de metano dissolvido em mg.L<sup>-1</sup>;

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

$d$  é a densidade do metano (calculada como 595,4 mg.L<sup>-1</sup> a 25° C e 1 atm);

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

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

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

$K_H$  é a constante da Lei de Henry para metano (21,5 mg.L<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> a 25°C);

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

#### 4.2.5 Cálculo da concentração de saturação ( $C_S$ ) e do coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $K_{LA}$ )

A formulação do comportamento da concentração do gás no meio líquido é dado pela Equação 4.3. A partir das concentrações de metano dissolvido na fase líquida da coluna de transferência foi possível o estabelecimento das curvas de comportamento da concentração de

metano durante o tempo de aplicação de biogás. Sendo a concentração inicial de metano e os tempos conhecidos, uma regressão não linear foi empregada para ajustar o modelo ao perfil da variação da concentração de metano dissolvido medida durante a transferência de massa com auxílio do macro comando “solver” da planilha eletrônica Excel versão 2010. O “solver” foi aplicado de modo a encontrar os valores de  $C_s$  e  $K_L a$  que minimizassem a soma dos quadrados das diferenças entre os valores de concentração de metano dissolvido medidos e os valores estimados pelo modelo, método conhecido como método dos mínimos quadrados. O “solver” foi configurado para utilização de escala automática, convergência de  $1 \times 10^{-7}$ , estimativas tangenciais, derivadas centrais e erros percentuais menores ou iguais a 10%. A qualidade dos ajustes foi avaliada pelo coeficiente de determinação –  $R^2$  (conforme cálculo sugerido por Souza (1998)).

A partir dos valores de  $C_s$  e  $K_L a$  calculados para cada taxa de aplicação nas três colunas d’água avaliadas foram determinados valores médios para o reator (parâmetros globais) através de médias ponderadas pelas colunas d’água entre os respectivos pontos de amostragem, conforme as Equações 4.5 e 4.6:

$$\bar{C}_s = \frac{\left(\frac{C_{s,1}+C_{s,2}}{2}\right).(h_1-h_2)+\left(\frac{C_{s,2}+C_{s,3}}{2}\right).(h_2-h_3)}{(h_1-h_3)} \quad \text{Equação 4.5}$$

Onde:

$\bar{C}_s$  = Concentração de saturação média para o reator (mg/L);

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

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

$$\overline{K_L a} = \frac{\left(\frac{K_L a_1+K_L a_2}{2}\right).(h_1-h_2)+\left(\frac{K_L a_2+K_L a_3}{2}\right).(h_2-h_3)}{(h_1-h_3)} \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde:

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

$K_L a_1$ ,  $K_L a_2$  e  $K_L a_3$  = Coeficientes volumétricos de transferência de massa ( $h^{-1}$ ) obtidos para as alturas de coluna d’água 1 (3,55 m), 2 (1,55 m) e 3 (0,55 m), respectivamente;

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

#### 4.2.6 Cálculo da capacidade específica de transferência (*STR*) e da eficiência específica de transferência (*STE*)

A capacidade específica de transferência (*STR*) foi estimada segundo a Equação 4.7:

$$STR = \overline{K_L a} \cdot \overline{C_s} \cdot V \quad \text{Equação 4.7}$$

Onde:

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

$\overline{K_L a}$  = Coeficiente volumétrico global de transferência de metano ( $h^{-1}$ );

$\overline{C_s}$  = Concentrações de saturação global (mg/L);

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

O cálculo da eficiência específica de transferência (*STE*) foi realizado conforme a Equação 4.8:

$$STE = \frac{STR}{WCH_4} \quad \text{Equação 4.8}$$

Onde:

*STE* = Eficiência específica de transferência de metano (%);

*STR* = Capacidade específica de transferência de metano (mg/h);

$WCH_4$  = Vazão mássica de metano injetado na coluna de transferência (mg/h).

### 4.3 Resultados e discussão

Na Tabela 4.3 a seguir são apresentadas as concentrações médias de metano dissolvido medidas durante injeção de metano na coluna de transferência para as duas vazões de biogás avaliadas nesse estudo ( $0,15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $0,25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Na mesma tabela são apresentados os

resultados reportados por Fontana (2012) para as vazões de  $0,35 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $0,50 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $0,80 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

**Tabela 4.3:** Concentrações médias de metano dissolvido na fase líquida e desvio padrão das amostras.

Q Biogás →		0,15 L/min (4,6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h)		0,25 L/min (7,6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h)		0,35 L/min (10,7 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h)		0,5 L/min (15,3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h)		0,8 L/min (22,4 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h)	
Coluna d'água	Tempo (min)	MÉDIA (mg/L)	DP (mg/L)	MÉDIA (mg/L)	DP (mg/L)	MÉDIA (mg/L)	DP (mg/L)	MÉDIA (mg/L)	DP (mg/L)	MÉDIA (mg/L)	DP (mg/L)
3,55m	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	9,03	0,57	10,66	0,69	14,62	3,74	14,35	3,25	17,08	4,29
	15	13,17	0,71	15,43	0,65	16,35	5,23	15,84	2,99	17,69	2,56
	30	15,72	0,45	17,78	0,77	18,55	4,13	16,92	0,82	17,88	1,82
	60	16,94	0,65	18,57	0,62	18,88	2,77	17,48	0,98	18,14	2,44
1,55m	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	9,11	1,17	9,71	0,32	15,7	0,68	13,72	0,75	14,04	1,67
	15	12,53	0,68	14,97	0,16	14,3	3,78	17,12	4,42	17,56	5
	30	14,88	0,19	16,24	1,51	15,44	3,33	17,6	3,07	18,19	2,79
	60	15,71	0,57	16,94	0,37	15,91	0,84	-	-	25,16	-
0,55m	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	9,62	1,25	9,80	0,81	13,78	-	10,25	0,16	13,39	0,96
	15	12,02	0,90	13,84	1,17	15,82	1,2	13,09	0,98	20,87	7,23
	30	15,25	1,10	16,13	0,39	26,19	2,34	20,02	5,79	24,12	11,38
	60	16,78	1,23	17,92	1,26	26,37	-	21,23	9,45	-	-
Próprio autor						FONTANA (2012)					

O crescimento das concentrações de metano dissolvido no líquido apresentou com comportamento exponencial decrescente ao longo do tempo em todas as alturas, o que está de acordo com a modelagem do fenômeno (Equação 4.3).

Observa-se que a transferência de massa é mais eficiente no início da injeção de gás na coluna, o que também está de acordo com o equacionamento do fenômeno em que o déficit de metano exerce a força motriz da transferência. Tendo sido os experimentos realizados em água isenta de metano dissolvido, a injeção de gás na coluna é iniciada com o déficit máximo de metano, o que leva a maximização da taxa de transferência no sentido gás-líquido. À medida que a transferência ocorre e as concentrações de metano no líquido aumentam o déficit é diminuído, o que resulta na redução das taxas de transferência. Observa-se ainda que já nos primeiros 15 minutos de transferência é alcançada a dissolução do metano a

concentrações próximas às de fim de experimento (60 minutos). Segundo Paus *et al.* (1990) esse comportamento é observado para gases pouco solúveis como  $H_2$  e  $CH_4$ .

Quando avaliados somente os dados gerados nesse trabalho nota-se o aumento das concentrações finais de metano com o aumento da taxa de aplicação de biogás. Contudo, essa afirmação não é possível se considerados também os dados reportados por Fontana (2012).

Não foi observada a tendência esperada de aumento das concentrações finais transferidas com o aumento da coluna d'água aplicada (pressão). Esse comportamento pode estar relacionado à hidrodinâmica do escoamento ao longo da coluna, que podem resultar no aumento da coalescência das bolhas, por exemplo, diminuindo a transferência.

#### 4.3.1 Concentração de saturação ( $C_s$ ) e coeficiente volumétrico de transferência ( $K_{La}$ )

A partir das concentrações médias de metano dissolvido medidos para cada taxa de aplicação de biogás (Tabela 4.3) foram calculados os valores do coeficiente  $K_{La}$  e da  $C_s$  para cada altura de coluna d'água monitorada (Tabela 4.4) e valores correspondentes à coluna (globais) calculado a partir de média pondera pela altura da coluna d'água entre os pontos monitorados. Com base nos parâmetros globais foram calculados ainda a  $STR$  e  $STE$  da coluna que são também apresentados na Tabela 4.4 junto aos resultados reportados por Fontana (2012).

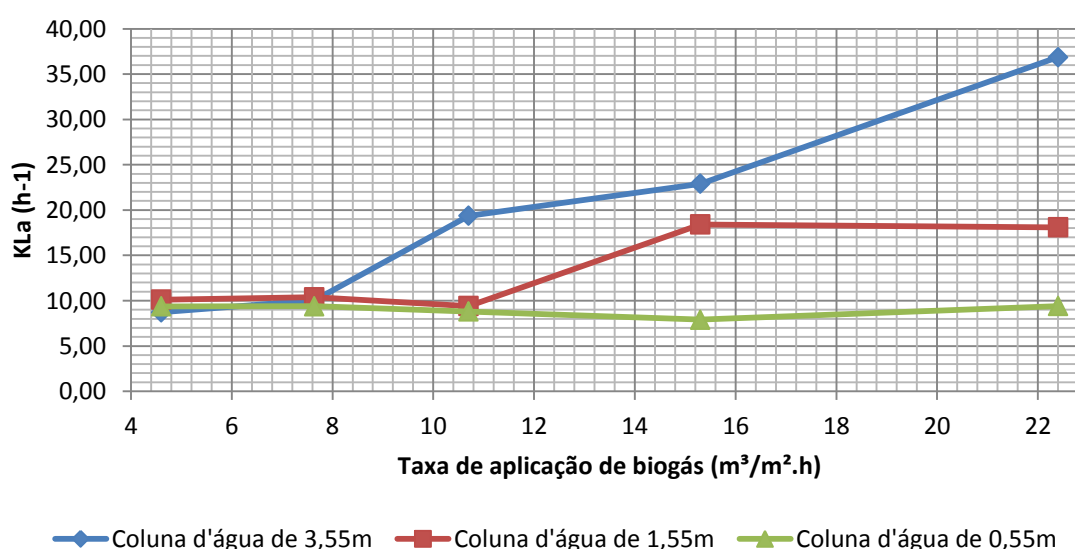
**Tabela 4.4:** Valores de  $K_{La}$ ,  $C_s$ ,  $STR$  e  $STE$  para vazões avaliadas.

Taxa ( $m^3/m^2.h$ )	Coluna d'água	$K_{La}$ ( $h^{-1}$ )	$C_s$ (mg/L)	$STR$ (g/h)	$STE$ (%)	Fonte
4,6	3,55 m	8,72	16,03			Próprio autor
	1,55 m	10,11	14,89			
	0,55 m	9,36	15,47			
	Global	9,53	15,37	1,02	24,76	
7,6	3,55 m	10,04	16,78			Próprio autor
	1,55 m	10,38	17,46			
	0,55 m	9,39	19,11			
	Global	10,10	16,97	1,19	17,40	
10,7	3,55 m	19,37	18,03			FONTANA (2012)
	1,55 m	9,41	15,77			
	0,55 m	8,81	23,86			
	Global	12,63	17,87	1,33	13,83	

15,3	3,55 m	22,89	16,78	1,87	13,63	FONTANA (2012)
	1,55 m	18,42	17,46			
	0,55 m	7,91	19,11			
	Global	18,16	17,51			
22,4	3,55 m	36,87	17,91	2,56	11,63	
	1,55 m	18,09	17,99			
	0,55 m	9,41	23,88			
	Global	22,9	18,94			

Fonte: Este estudo e FONTANA (2012).

A Figura 4.3 apresenta a evolução do  $K_{La}$  com o aumento da taxa de aplicação de biogás.



**Figura 4.3** - Evolução de  $K_{La}$  em função da taxa de aplicação de biogás.

Observa-se incremento do  $K_{La}$  com o aumento da taxa de aplicação de biogás para a coluna d'água com 3,55m, em que o aumento da taxa de aplicação de biogás de aproximadamente 4,7 vezes resultou num aumento do  $K_{La}$  de cerca de 4,2 vezes. Em ensaios de transferência de oxigênio realizados por Cotas *et al.* (2002) para altura de coluna d'água de 3,8 m o mesmo comportamento foi observado, tanto na ausência quanto na presença de enchimento e para bolhas grossas e finas.

Para a coluna d'água de até 1,55 m não foram observadas alterações significativas para as taxas de aplicação de biogás de 4,6  $m^3/m^2.h$ , 7,6  $m^3/m^2.h$  e 10,7  $m^3/m^2.h$  em que o  $K_{La}$  variou no entorno de 10,0  $h^{-1}$ . No entanto, nota-se entre as taxas de aplicação de 10,7  $m^3/m^2.h$  e 15,3  $m^3/m^2.h$  um aumento muito expressivo do  $K_{La}$ , que passou de 9,41 para 18,42  $h^{-1}$ , mesmo não sendo observado alteração significativa do valor desse coeficiente de transferência de massa com novo incremento da taxa de aplicação de biogás.

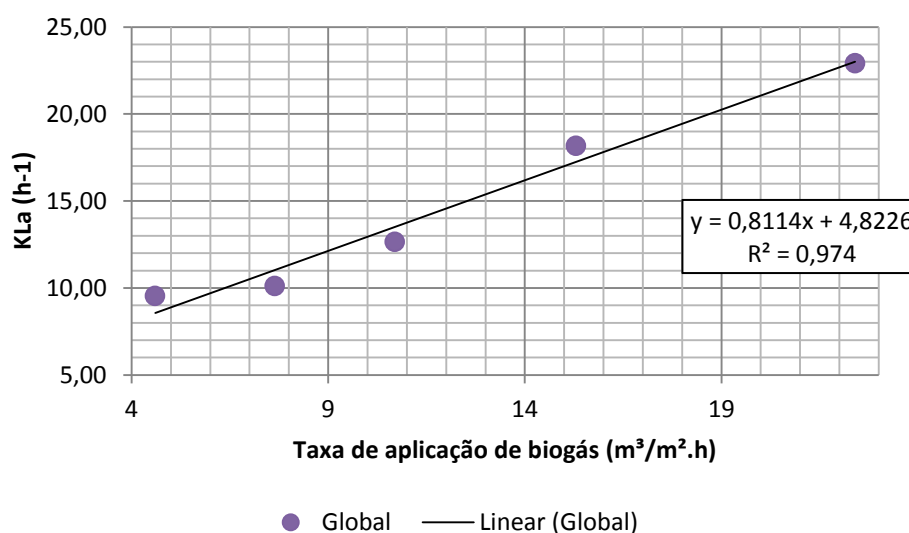


Não foi observada alteração significativa dos coeficientes  $K_{La}$  para a menor coluna d'água testada (0,55m), em que os valores desse coeficiente variaram no entorno de  $9,0 \text{ h}^{-1}$ .

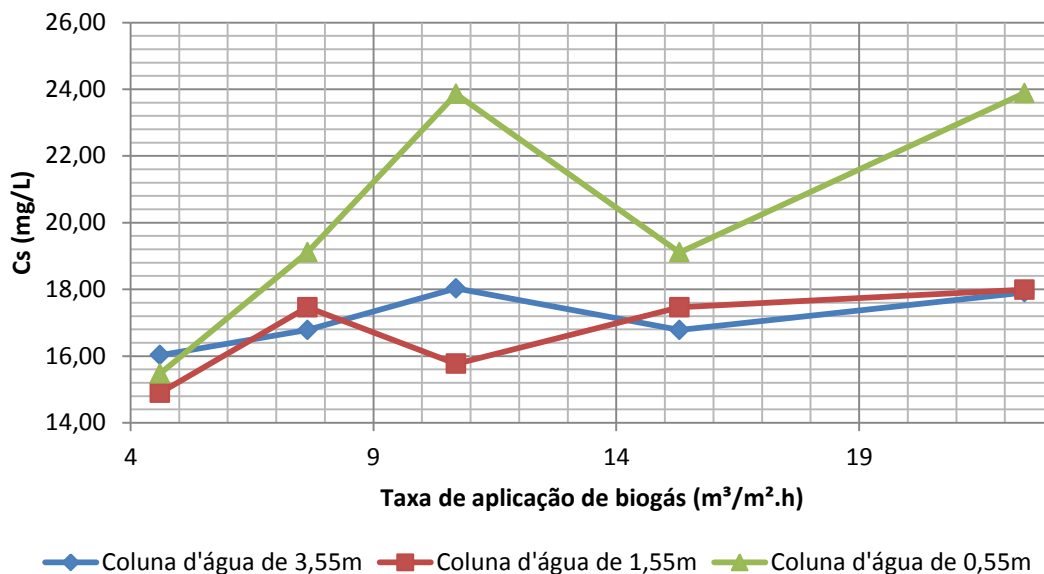
Em termos globais para a coluna, o aumento da taxa de aplicação de biogás resultou no aumento dos coeficientes de transferência  $K_{La}$ , que variou entre  $9,53 \text{ h}^{-1}$  e  $22,4 \text{ h}^{-1}$  da menor para a maior taxa aplicação de biogás (Figura 4.4). Observa-se que esse resultado foi produzido principalmente pelos valores de  $K_{La}$  da maior altura de coluna d'água avaliada. O comportamento do  $K_{La}$  global foi melhor representado por equação linear que apresentou boa regressão ( $R^2 = 0,97$ ).

Se avaliados somente os resultados dessa pesquisa percebe-se tendência de crescimento dos valores da concentração de saturação ( $C_s$ ) com o aumento da taxa de aplicação de biogás (Figura 4.5). Contudo, se esses resultados forem avaliados em conjunto com os reportados por Fontana (2012) não é possível aferir qualquer padrão de comportamento para os valores de  $C_s$ .

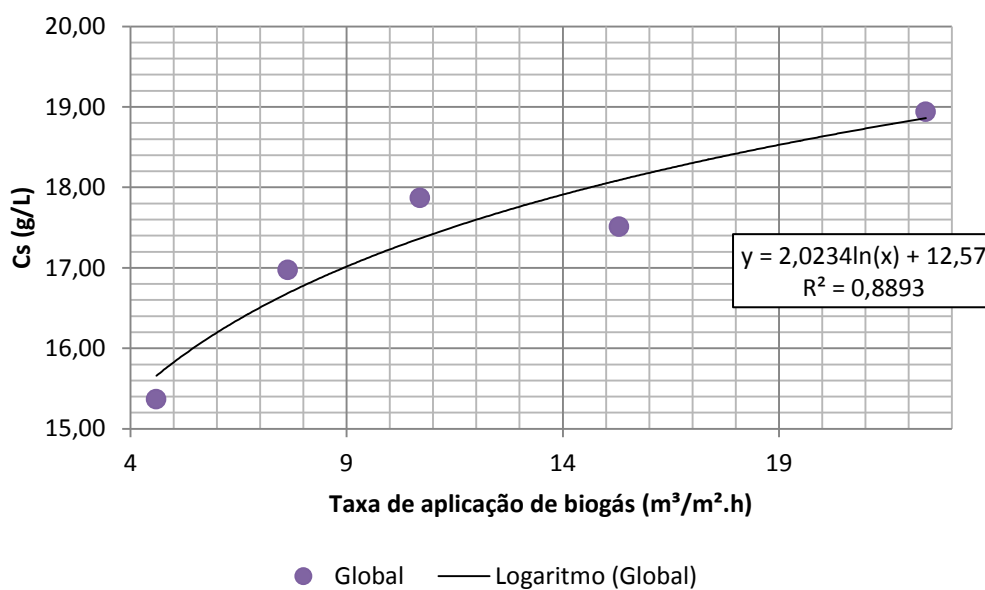
Mas se comparados os valores médios de  $C_s$  para a coluna (global) verifica-se tendência de incremento dos valores da concentração de saturação com o aumento da taxa de aplicação de biogás, que melhor se adaptou como uma função logarítmica ( $R^2 = 0,89$ ) (Figura 4.6).



**Figura 4.4** - Comportamento do  $K_{La}$  global em função da taxa de aplicação de biogás.



**Figura 4.5** - Comportamento da concentração de saturação ( $C_s$ ) e função da taxa de aplicação de biogás.



**Figura 4.6** - Comportamento da concentração de saturação global e função da taxa de aplicação de biogás.

A concentração de saturação teórica não é função da taxa de aplicação do gás, mas sim da pressão parcial que o gás exerce sobre a fase líquida. Para as alturas de coluna d'água de 3,55 m, 1,55 m, e 0,55 m as concentrações de saturação teóricas ( $C_s^*$ ) calculadas a partir da lei de Henry considerando a pressão da coluna d'água aplicada foram 19,68 mg/L, 16,77 mg/L e 15,32 mg/L, respectivamente. Quando comparadas as concentrações de saturação calculadas a partir dos experimentos ( $C_s$ ) (Tabela 4.4) e as concentrações de saturação teóricas observa-se:

- Subsaturação da fase líquida com metano para coluna d'água de 3,55 m;
- Tendência de supersaturação com o incremento da taxa de aplicação de biogás para a coluna d'água com 1,55 m;
- Supersaturação para todas as taxas de aplicação de biogás para a coluna d'água com 0,55 m;
- Para todas as taxas de aplicação de biogás avaliadas houve tendência a supersaturação com a redução da altura da coluna d'água.

**Tabela 4.5:** Relação entre as concentrações de saturação experimentais e teóricas.

Taxa de aplicação de biogás	4,6m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h	7,6m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h	10,7m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h	15,3m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h	22,4m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h	
Cs/Cs*	3,55m	0,81	0,85	0,92	0,85	0,91
	1,55m	0,89	<b>1,04</b>	0,94	<b>1,04</b>	<b>1,07</b>
	0,55m	<b>1,01</b>	<b>1,25</b>	<b>1,56</b>	<b>1,25</b>	<b>1,56</b>

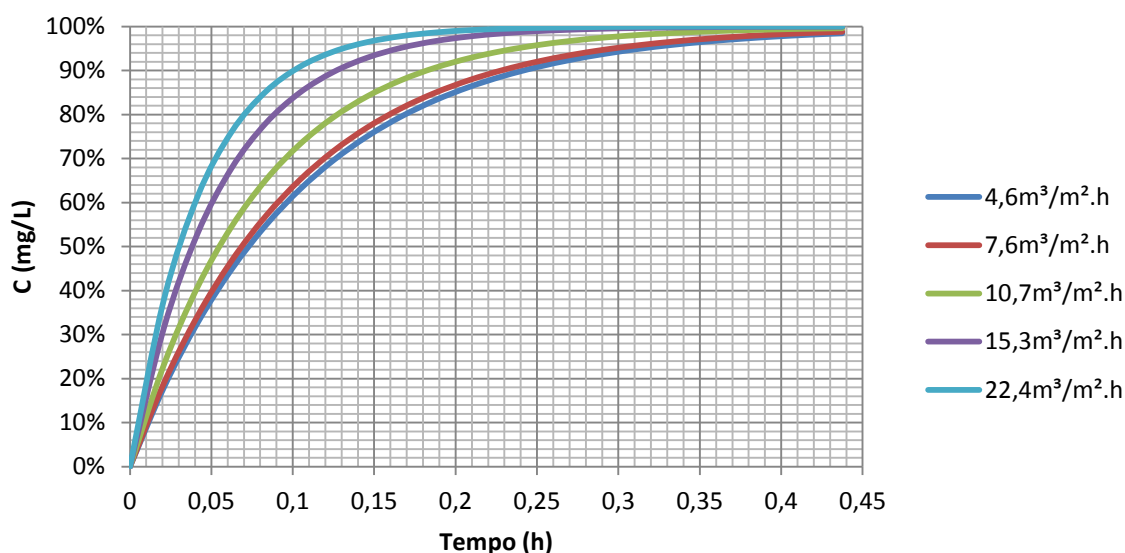
Souza *et. al.* (2010a) relatam valores de grau de saturação de metano variando de 1,4 a 1,7 vezes a concentração de saturação calculada pela lei de Henry ao monitorar metano dissolvido em efluentes de diferentes reatores UASB (escala piloto, demonstração e real) tratando esgoto doméstico.

Souza (2010) monitorou reatores UASB em escalas plena e de laboratório tratando esgoto sanitário e encontrou concentrações médias de metano dissolvido no efluente dos reatores de 20,0 mg.L<sup>-1</sup>, indicando a supersaturação do efluente com metano. Teores próximos a este foram medidos nos trabalhos de Hartley e Lant (2006) e Guisasola *et al.* (2008) que reportam concentrações entre 20 a 30 mg.L<sup>-1</sup> e 20 a 25 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Através da aplicação dos valores de  $K_{La}$  e  $C_s$  médios para a coluna de transferência foi possível descrever a dinâmica de crescimento percentual das concentrações de metano na fase líquida (Figura 4.7). Para tanto, foi empregada a formulação matemática do comportamento das concentrações de metano dissolvido no efluente em função do tempo utilizando-se a concentração de saturação global da coluna de transferência como parâmetro de relativização (Equação 4.3).

Nota-se que já nos primeiros 15 minutos de transferência (0,25h) são alcançada concentrações relativas à saturação maiores que 90% para todas as taxas de aplicação de biogás e maiores que 98% para as duas últimas taxas testadas. De forma geral, quanto maior a taxa de aplicação de biogás maior o  $K_{La}$  e mais rapidamente a concentração de saturação do líquido é aproximada.

Do ponto de vista prático, isso indica que reatores projetados para o rápido consumo do metano dissolvido alcançarão maior eficiência de transferência do metano do biogás e que taxas de aplicação de biogás próximas às menores avaliadas nesse estudo poderão ser utilizadas quando almejadas concentrações intermediárias de metano dissolvido na fase líquida.

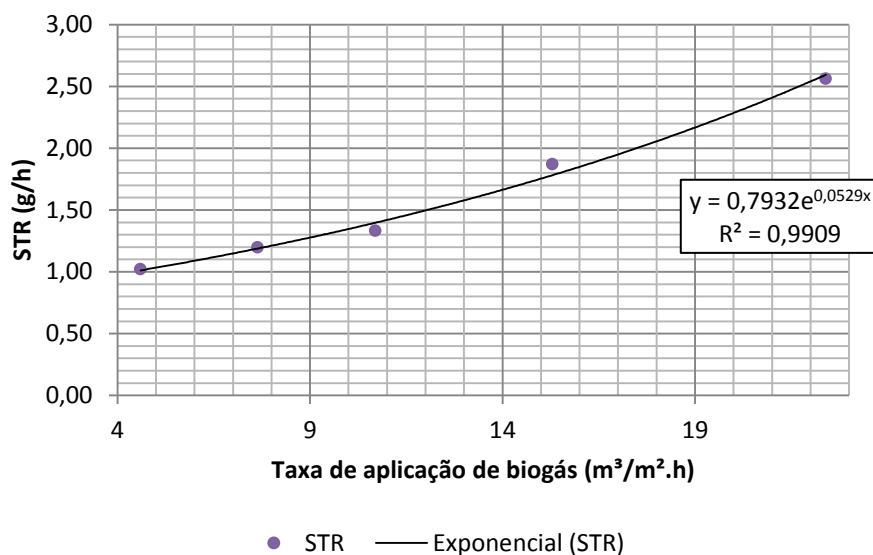


**Figura 4.7** - Dinâmica de crescimento relativo das concentrações de metano dissolvido na fase líquida a partir do equacionamento matemático do fenômeno em relação à concentração de saturação

#### 4.3.2 Capacidade padrão de transferência (*STR*) e eficiência padrão de transferência (*STE*)

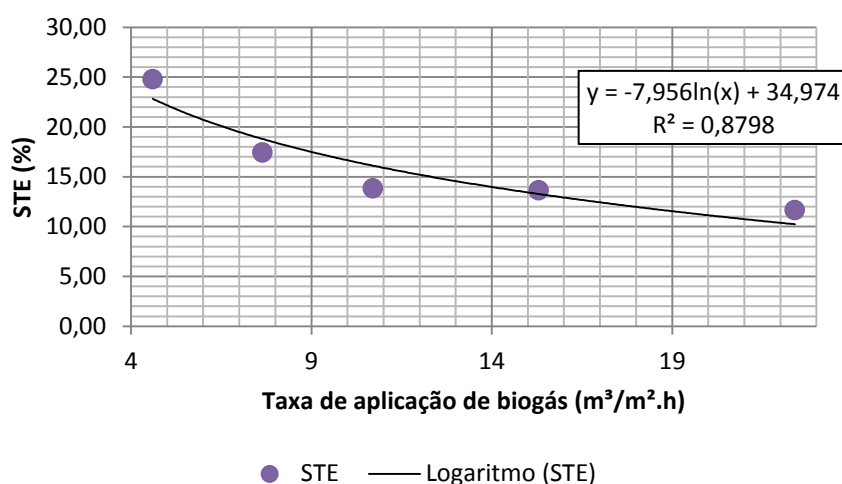
A partir de  $K_{La}$  e  $C_s$  globais da coluna de transferência para cada taxa de aplicação de biogás foram calculadas as capacidades (*STR*) e eficiências (*STE*) padrão de transferência (Tabela 4.4).

Tendo sido observado incremento de  $K_{La}$  e  $C_s$  com o aumento da taxa de aplicação de biogás, conforme já discutido, esperava-se o mesmo comportamento para a *STR*, o que foi observado. O melhor ajuste do comportamento de *STR* com a taxa de aplicação de biogás se deu através de equação exponencial, com ótima regressão ( $R^2 = 0,99$ ) (Figura 4.8).



**Figura 4.8** - Comportamento da capacidade padrão de transferência (*STR*) em função da taxa de aplicação de biogás.

Deve ser ressaltado que o incremento da capacidade padrão de transferência não é proporcional ao incremento da taxa de aplicação de biogás, o que implica na redução da eficiência padrão de transferência com o aumento da taxa de aplicação de biogás (Figura 4.9). Esse resultado vai de encontro ao reportado por Popel e Wagner (1994) que obtiveram dados experimentais de transferência de oxigênio em água limpa para difusores de bolhas finas que apontam para a diminuição da *STE* com o aumento da vazão de ar aplicada. Sendo o biogás um insumo limitado no sistema, a otimização desse binômio deve ser uma premissa de projeto de sistemas desnitrificantes que tem o biogás como fonte de elétrons.



**Figura 4.9** - Comportamento da eficiência padrão de transferência (*STE*) em função da taxa de aplicação de biogás.

#### 4.4 Conclusões

- Embora não tenha sido observado comportamento padrão dos valores de  $K_{La}$  com a variação das alturas de coluna d'água, observou-se o incremento do  $K_{La}$  global da coluna de transferência com o aumento da taxa de aplicação de biogás;
- Não foi possível inferir padrão de influência da taxa de aplicação de biogás na concentração de saturação calculada para as alturas de coluna d'água avaliadas. Contudo, verifica-se tendência de incremento da concentração de saturação global da coluna de transferência em função da taxa de aplicação de biogás. Ademais, observou-se tendência a supersaturação com a redução da altura da coluna d'água.
- Aplicando-se os resultados de  $K_{La}$  e de  $C_s$  na equação matemática que descreve o fenômeno de transferência nota-se que já nos primeiros 15 minutos de transferência (0,25h) são alcançadas concentrações relativas à saturação maiores que 90% para todas as taxas de aplicação de biogás e maiores que 98% para as taxas de aplicação de 15,3  $m^3/m^2.h$  e 22,4  $m^3/m^2.h$ . Do ponto de vista prático, isso indica que reatores projetados para o rápido consumo do metano dissolvido alcançarão maior eficiência de transferência do metano do biogás e que taxas de aplicação de biogás próximas às menores avaliadas nesse estudo poderão ser utilizadas quando almejadas concentrações intermediárias de metano dissolvido na fase líquida.
- Observou-se o incremento da capacidade padrão de transferência ( $STR$ ) com o aumento da taxa de aplicação de biogás. Contudo, esse incremento não mostrou-se proporcional, o que implica na redução da eficiência padrão de transferência ( $STE$ ) com o aumento da taxa de aplicação de biogás.
- Sendo o biogás um insumo limitado no sistema, a otimização do binômio  $STR$  e  $STE$  para o fim proposto deve ser uma premissa de projeto.

#### 4.5 Referências bibliográficas do capítulo

ALBERTO, M. C. R.; ARAH, J. R. M.; NEUE, H. U.; WASSMANN, R.; LANTIN, R. S.; ADUNA, J. B.; BRONSON, K. F. **A sampling technique for the determination of dissolved methane in soil solution**. Chemosphere: Global Change Science, v.2, p.57-63, 2000.

ALVES, J.W.S. **Diagnóstico Técnico Institucional da Recuperação e Uso Energético do Biogás Gerado Pela Digestão Anaeróbica de Resíduos**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, 2000.

ALVES, S. S.; MAIA, C. I.; VASCONCELOS, J. M. T. **Gas-liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through bubble contamination kinetics**. Chemical Engineering and Processing, v.43, p. 823-830, 2004.

ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R. Capítulo 1: Introdução. In: CAMPOS, J. R. (coordenador). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo (Capítulo 9). Rio de Janeiro: **PROSAB/FINEP**, 1999. p. 1-28.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 246p. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; 5 ed.

CODAS, B. V. B. **Avaliação da transferência de oxigênio**. 2001. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.

CODAS, B. V. B.; SCHMIDEL, W.; PEDRO ALÉM, S. Avaliação de transferência de oxigênio em um biorreator aerado submerso com enchimento. AIDS, 2002.

CUBA, R. M. F. **Avaliação do Potencial de Uso do Metano como Doador de Elétrons para a Desnitrificação em Reator Anóxico Horizontal de Leito Fixo**. 2005. 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.

FAZOLO, A.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Pós tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: coletânea de trabalhos técnicos (Capítulo 22). Carlos Augusto de Lemos Chernicharo (coordenador) – Belo Horizonte: 2001. PROSAB.

FONTANA, G. H. **Transferência de metano no sentido gás-líquido com vistas ao atendimento da demanda carbonácea da desnitrificação de esgoto sanitário.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

GARCIA-OCHOA, F.; GOMEZ, E. **Theoretical prediction of gas-liquid mass transfer coefficient, specific area and hold-up in sparged stirred tanks.** *Chemical Engineering Science*, v. 59, p.2489-2501, 2004.

HARTLEY, K.; LANT, P. **Eliminating Non-Renewable CO<sub>2</sub> Emissions from Sewage Treatment: An Anaerobic Migrating Bed Reactor Pilot Plant Study.** *Biotechnology and Bioengineering*, v.95, n.3, p.384-398, 2006.

HOUBRON, E., TORRIJOS, M., CAPDEVILLE, B., 1999. **An alternative use of biogas applied at the water denitrification.** *WaterSci. Technol.* 40 (8), 115–122.

ISLAS-LIMA, S., THALASSO, F., GOMEZ-HERNANDEZ, J. **Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification.** *Water Res.* 38, 13–16, 2004.

MULLER, S.; MURRAY, D. B.; MACHNE, R. **A new dynamic model for highly efficient mass transfer in aerated bioreactors and consequences for K<sub>L</sub>a identification.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 109, 2012.

PAUSS A, ANDRE G, PERRIER M, GUIOT S R. **Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process.** *Appl. Environ Microbiol*, v.56, n.6, p.1636–1643, 1990.

SANTOS, S. et al. **Comparison of methanol, ethanol, and methane as electron donors for denitrification.** *Environmental engineering science*. n.21, v.3, p.313-320, 2004.

SOUZA, G. S. **Introdução aos modelos de regressão linear e não-linear.** Brasília: EMBRAPA-SPI/EMBRAPA-SEA, 1998. 489 p.

SOUZA, C. L. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2010. 127f.

SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L.; AQUINO, S. F. **Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions.** In: 12th WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, 2010, Guadalajara, Jalisco – México. *Proceedings...* México: IWA, 2010a.



THALASSO, F., VALLECILLO, A., GARCIA-ENCINA, P., FDZ-POLANCO, F., 1997. **The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification.** Water Research, vol. 31 (1), 55–60.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do Tratamento de Esgotos.** Belo Horizonte: DESA/UFMG, v. 2, 1996. 211p.

WERNER, M., KAYSER, R., 1991. **Denitrification with biogas as external carbon source.** Water Sci. Technol. 23, 701–708.

**Artigo 2:****5. SIMULAÇÃO DA CAPACIDADE DE SUPRIMENTO DA DESNITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA DE ESGOTO SANITÁRIO COM METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO PRODUZIDO NUM SISTEMA COMBINADO ANAERÓBIO + AERÓBIO****Resumo**

A desnitrificação biológica tem se destacado como alternativa tecnológica para redução das descargas de nitrogênio nas águas, mas sua aplicação em grande escala é comprometida pela necessidade de fontes de elétrons externas ao sistema, sendo uma alternativa a utilização de compostos produzidos no próprio sistema. O metano presente no biogás pode ser utilizado na etapa de desnitrificação, mas apresenta limitações que podem comprometer seu uso como única fonte de elétrons (FONTANA, 2012). Nesse estudo foi simulada matematicamente a aplicação do metano presente no biogás e o metano e sulfeto de hidrogênio que seguem dissolvidos no efluente do reator UASB como doadores de elétrons num sistema com capacidade de tratamento a nível terciário, composto por reator UASB, FBAS e processo desnitrificante (UD) representada por um biofiltro desnitrificante, em sete cenários diferentes onde foi permutada a utilização desses doadores e consideradas as relações estequiométricas da desnitrificação do efluente do filtro biológico aerado submerso. A utilização dos compostos dissolvidos no efluente anaeróbio (metano e sulfeto de hidrogênio) e do metano recuperado do biogás e possível de ser efetivamente fornecido ao sistema, quando utilizados separadamente, apresentaram limitações quando à capacidade de desnitrificação (49,1%, 30,0% e 33,3% do nitrato total do sistema, respectivamente). Contudo, a remoção de todo o nitrato do sistema mostrou-se possível quando estes compostos são utilizados em conjunto.

**Palavras – chave:** desnitrificação, biogás, metano, enxofre.

## 5.1 Introdução

Nos processos biológicos que removem matéria orgânica dos esgotos não há remoção de nitrogênio a níveis satisfatórios. Mas está torna-se importante diante dos riscos que o lançamento de nitrogênio traz aos corpos d'água.

Diante da deterioração da qualidade dos recursos hídricos observada nas últimas décadas, grandes esforços tem sido aplicados na descoberta e desenvolvimento de tecnologias de remoção de nutrientes de esgotos mais simples e acessíveis, o que visa maior controle e sustentabilidade ambiental. A desnitrificação biológica desponta como uma vertente tecnológica consolidada devido às diversas vias bioquímicas já descobertas para uma ampla diversidade de condições ambientais, custos relativamente reduzidos e possibilidade de maior eficiência (FONSECA, 2012), sem necessidade de pós-tratamento e produção de subprodutos.

A desnitrificação consiste na transformação das formas reduzidas (orgânica e amoniacal) ou oxidadas (nitrito e nitrato) do nitrogênio presentes no esgoto ao longo de seu tratamento em gás dinitrogênio ( $N_2$ ), que é facilmente removido da massa líquida. A desnitrificação pode ocorrer tanto por vias autotróficas (a exemplo da utilização de compostos reduzidos de H, S e Fe) quanto heterotróficas (como nos processos de desnitrificação acoplada ao uso de metano).

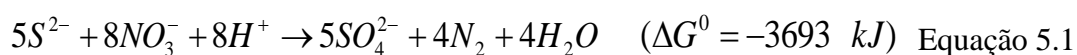
As bactérias heterotróficas utilizam-se de fonte de carbono como doador de elétrons na transformação de nitrito e nitrato a nitrogênio gasoso livre, representando um processo muito eficiente quando a fonte de carbono está disponível em suficiência (CHUNG *et al.*, 2014).

O emprego de sistemas combinados anaeróbio + aeróbio é nitidamente crescente no país à medida que diversos estudos relatam resultados bastante promissores de seu uso (ARAÚJO, 1996; GONÇALVES e CHERNICHARO, 1997; AISSE *et al.*, 2001). Porém, embora a associação anaeróbio + aeróbio apresente vantagens, principalmente quanto à eficiência de remoção de matéria orgânica e compacidade do conjunto (GONÇALVES *et al.*, 2001), a etapa anaeróbia dificulta a remoção de nitrogênio. Isto porque os compostos orgânicos constituem a fonte de elétrons mais usual do processo (ABREU, 1994) e a prévia estabilização de grande parte de matéria orgânica no reator anaeróbio resulta numa menor disponibilidade de alimento para os microrganismos envolvidos na desnitrificação heterotrófica. Também contribui para este fato a oxidação dos compostos reduzidos de enxofre na etapa aeróbia, o que limita a desnitrificação autotrófica com sulfeto de hidrogênio, implicando em relações C/N e S/N a níveis limitantes ao processo de desnitrificação.

Quando as relações C/N ou S/N são insuficientes, a remoção biológica convencional de nitrogênio demanda a introdução de fontes exógenas de elétrons. Teores de nitrogênio nítrico próximos a  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  podem ser alcançados com a utilização de metanol, etanol, acetona e ácido acético (van HAANDEL *et al.*, 2009). Contudo, aplicações em grande escala podem inviabilizar economicamente o processo, sendo necessárias fontes alternativas para tornar o processo de redução de nitrato mais econômico (COSTA *et al.*, 2000; PONDOJA FILHO, 2011; CHUNG *et al.*, 2014).

A literatura tem reportado a potencialidade da utilização do metano ( $\text{CH}_4$ ) e do sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) produzidos na etapa anaeróbia de tratamento como doadores de interesse, reduzindo os custos do tratamento e características potenciais indesejáveis do efluente anaeróbio e do biogás produzido.

A desnitrificação com  $\text{H}_2\text{S}$  como doador de elétrons é realizada por bactérias quimiolitotróficas, que utilizam nitrito ou nitrato como aceptores de elétrons formando  $\text{N}_2$  e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ou enxofre elementar (S). A desnitrificação com  $\text{H}_2\text{S}$ , entretanto, é possível apenas com teores de oxigênio inferiores a  $1 \text{ mg l}^{-1}$ , por ser o oxigênio oceptor preferencial de elétrons quando comparado ao nitrogênio (SUBLETTE *et al.*, 1998). A oxidação de sulfeto a sulfato sob condições anóxicas pode ocorrer conforme a equação 5.1 relatada por LI *et al.* (2009), que demonstra uma relação S/N estequiométrica de 0,625 mol/mol ou mássica de 1,429 N- $\text{NO}_3^-$ /S- $\text{H}_2\text{S}$ .

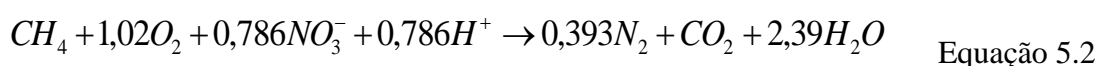


No estudo de Beristain-Cardoso *et al.* (2006), sobre a fisiologia e cinética da desnitrificação quimiolitotrófica utilizando sulfeto de hidrogênio como doador de elétrons, observou-se a completa oxidação de sulfeto a sulfato para relações S/N acima da estequiométrica, ou seja, em condições de excesso de nitrato.

Moraes (2009) obteve sucesso na desnitrificação autotrófica de efluente de reator anaeróbio nitrificado com emprego de biomassa aderida a um meio suporte e usando sulfeto como doador de elétrons. Nesse estudo, entretanto, a desnitrificação completa dos receptores de elétrons avaliados apresentou estabilidade apenas quando aplicado sulfeto em excesso, ou seja, para relações S/N menores que a estequiométrica.

Quando considerado o uso de metano como doador de elétrons para a desnitrificação biológica, embora outros processos venham sendo descobertos e estudados, a desnitrificação aeróbia acoplada ao uso de metano – AME-D (*aerobic methane coupled to denitrification*) tem se mostrado particularmente interessante, tendo sido um dos processos mais estudados. Estudos sugerem que o processo de desnitrificação AME-D ocorre em duas etapas: primeiramente o metano é oxidado por bactérias metanotróficas aeróbias na presença limitada de oxigênio, o que disponibiliza compostos orgânicos solúveis tais como metanol, acetato e formiato. Posteriormente, bactérias desnitrificantes coexistentes utilizam os compostos orgânicos disponibilizados para a desnitrificação. A limitação de oxigênio (cerca de 1,0 ml.L<sup>-1</sup> conforme Modin *et al.* (2007)) é fundamental na primeira etapa para viabilizar a oxidação parcial do metano, caso contrário o metano poderia ser totalmente oxidado a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Modin *et al.* (2007) sugerem que provavelmente uma mistura de compostos orgânicos disponibilizada pelas bactérias metanotróficas é utilizada pelas desnitrificantes, sendo a composição da mistura dependente das condições ambientais e das espécies envolvidas. Estes mesmos autores propõem a reação apresentada na equação 5.2 como a que governa a desnitrificação AME-D, quando o metanol é o composto disponibilizado pela oxidação parcial do metano pelas metanotróficas. Essa reação global contempla a reação de oxidação de metano a metanol, a reação de utilização do metanol na desnitrificação a partir do íon nitrato e a manutenção celular dos organismos consumidores de metano. Da equação 5.2 tem-se a relação N/CH<sub>4</sub> estequiométrica de 1,27 mol/mol ou mássica de 1,45 N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CH<sub>4</sub>.



Segundo Modin *et al.* (2007) a associação entre bactérias metanotróficas e desnitrificantes foi primeiramente demonstrado por Rhee e Fuhs (1978). Houbron *et al.* (1999) demonstraram a viabilidade da desnitrificação com metano como única fonte de carbono, quando obtiveram eficiência similar à obtida com metanol e a adaptação do consórcio microbiano a sistemas com biomassa suspensa e aderida.

Santos *et al.* (2004), mesmo alcançando a desnitrificação com metano como fonte de elétrons para a desnitrificação, demonstraram limitações ao uso de metano relacionadas à baixa solubilidade desse gás em meio aquoso e à resistência de transferência de massa.

Victoria (2006) avaliou a utilização de biogás gerado num reator UASB como fonte exógena de carbono num filtro aeróbio/anóxico. Embora a utilização do biogás tenha se mostrado eficiente, verificou-se que o metano foi o principal fornecedor de elétrons nas condições estudadas. Tal fato foi atribuído às baixas concentrações de  $H_2S$  no biogás produzido no tratamento de esgotos domésticos. Tal fato é importante quando objetiva-se a utilização do  $H_2S$  na desnitrificação autotrófica ou mixotrófica (autotrófica + heterotrófica) fornecida através do biogás produzido numa etapa anterior de tratamento anaeróbio e se justifica pela elevada solubilidade do  $H_2S$  em água. Isso indica a importância da utilização direta do efluente do reator UASB, que apresenta-se saturado (van HAANDEL e LETTINGA, 1994) ou até mesmo supersaturado (PAUSS *et al.*, 1990; HARTLEY e LANT, 2006; SOUZA, 2010) de metano e rico e sulfeto de hidrogênio.

Souza (2010) monitorou reatores UASB em escalas plena e de laboratório tratando esgoto sanitário e encontrou concentrações médias de metano dissolvido no efluente dos reatores de  $20,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , indicando a supersaturação do líquido. Teores próximos a este foram medidos nos trabalhos de Hartley e Lant (2006) e Guisasola *et al.* (2008), que reportam concentrações entre 20 a  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  e 20 a  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Quanto ao sulfeto de hidrogênio, o estudo de Souza (2010) reporta teores variando entre 7 a  $11 \text{ mgS.L}^{-1}$  para afluentes com concentração de sulfato em torno de  $14 \text{ mgS.L}^{-1}$ . Já Guisasola *et al.* (2008) relata concentrações de sulfeto variando entre 9 a  $12 \text{ mgS.L}^{-1}$  para afluentes com concentração de sulfato da ordem de  $15 \text{ mgS.L}^{-1}$ .

Cuba (2008) avaliou alcançou eficiência de remoção de nitrogênio na ordem de 75% e 90% quando utilizou metano como fonte de elétrons para desnitrificação em reator de bateladas sequenciais aeróbio/anóxico. Porém, com baixas taxas cinéticas.

Pandoja Filho (2011) avaliou a utilização de biogás sintético (metano e sulfeto de hidrogênio) no processo de desnitrificação numa câmara anóxica tratando efluente nitrificado. Seus resultados demonstraram a viabilidade da desnitrificação biológica com o biogás como doador de elétrons, com fortes indícios da coexistência da desnitrificação autotrófica e heterotrófica.

Fontana (2012) avaliou, através de simulação, o potencial de desnitrificação de esgoto com características típicas para o Brasil a partir de efluente secundário utilizando o metano produzido e recuperado numa etapa anaeróbia anterior de tratamento e efetivamente transferido para massa líquida. O estudo demonstra que, quando considerada uma capacidade

de transferência total do biogás recuperado na etapa anaeróbia, são atendidas as relações estequiométricas do AME-D. Contudo, quando considerado apenas o metano possível de ser efetivamente transferido para a massa líquida a partir do biogás recuperado, a eficiência de desnitrificação máxima, com base nas relações estequiométricas do processo AME-D, não alcançaria 20%. Este cenário é agravado quando consideradas as relações C/N reportadas em estudos de AME-D que, em sua maioria, demonstram demandas de relação C/N significativamente superiores à estequiométrica. Nesse estudo, entretanto, não foi avaliado o potencial de utilização do metano dissolvido no efluente do reator UASB.

Sun *et al.* (2013) observaram eficiências de remoção de nitrogênio superiores a 85% quando utilizado metano como doador de elétrons para desnitrificação aplicado em reator de membrana de biofilme – MBfR (*membrane biofilm reactor*) através de uma mistura metano + O<sub>2</sub>. Nesse estudo a taxa máxima de desnitrificação foi observada para relação O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 1,5.

Este capítulo objetiva simular a capacidade de sustentação da desnitrificação biológica com doadores de elétrons (metano e sulfeto de hidrogênio) produzido *in situ* numa planta de tratamento do tipo UASB + FBAS.

## 5.2 Materiais e métodos

As premissas de base na simulação foram:

- ocorrência apenas de pós-desnitrificação;
- desnitrificação estritamente a partir de nitrato;
- possibilidade de desnitrificação mixotrófica utilizando metano e sulfeto de hidrogênio no FBAAS e desnitrificação heterotrófica no módulo desnitrificante;
- utilização apenas de metano e sulfeto de hidrogênio como doadores de elétrons;
- a consideração de que o metano transferido para a fase líquida é imediatamente consumido pela desnitrificação;
- desenvolvimento da desnitrificação segundo as relações estequiométricas de cada via.

### 5.2.1 Sistemas de tratamento simulados

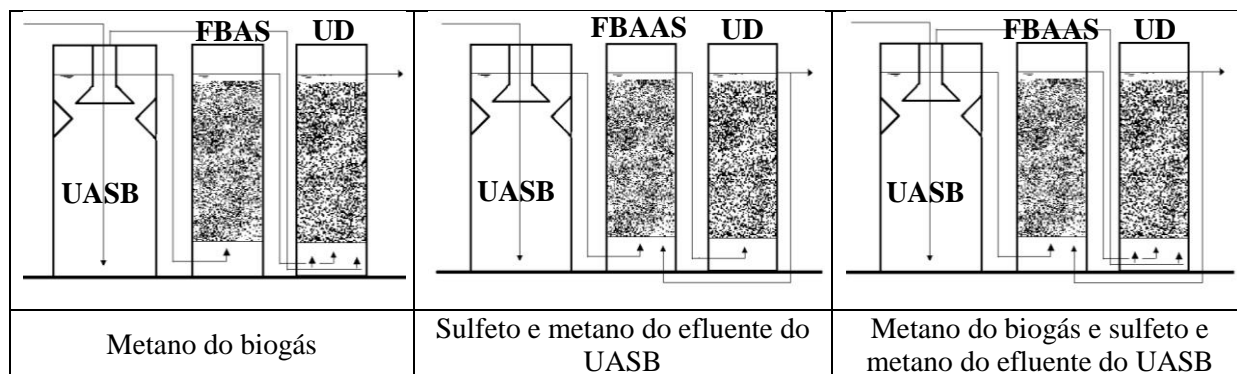
Foi simulado um sistema de tratamento anaeróbio/aeróbio terciário composto por reator UASB, biofiltro aerado/anóxico submerso (BFAAS) e unidade biológica desnitrificante tratando esgoto doméstico (com vazão hipotética de  $1,0 \text{ L s}^{-1}$ ) com concentrações típicas de DQO e nitrogênio reportadas para o Brasil por von SPERLING (2005) e enxofre reportada nos estudos de Souza (2010) (Tabela 5.6).

**Tabela 5.6:** Parâmetros de entrada do esgoto simulado.

PARÂMETRO	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	FONTE
DQO total	600	von SPERLING (2005)
Nitrogênio Total	45	
Nitrogênio Orgânico	20	
Nitrogênio Amoniacal	25	
Nitrito	0	
Nitrato	0	
Enxofre Total	17	SOUZA (2010)
Sulfeto	1,7	
Sulfato	15,3	

Objetivando o aproveitamento do metano e sulfeto de hidrogênio não recuperado do reator UASB em forma de biogás, que podem chegar a 50% e 99% do total produzido, respectivamente, conforme observado nos estudos de Souza (2010), e que seguem dissolvidos no efluente do reator UASB, foi prevista no modelo matemático a recirculação de efluente nitrificado na porção aeróbia do FBAS para sua porção anóxica. Além disso, o metano recuperado no reator UASB como biogás foi injetado no processo desnitrificante de forma a sustentar atividade desnitrificante metano dependente nesta unidade. Devido a baixa concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  reportadas pela literatura no biogás produzido a partir de tratamento de esgotos sanitários não foi considerado o sulfeto como doador de elétrons para desnitrificação nessa unidade. A Figura 5.1 apresenta as configurações de sistema simuladas.





**Figura 5.1** - Croqui das diferentes configurações de ETE simuladas.

### 5.2.2 Simulação dos fluxos de DQO, N e S nos sistemas de tratamento

Para avaliação da transformação das espécies avaliadas adotou-se valores reportados pela literatura especializada (Tabela 5.7 e Tabela 5.8).

**Tabela 5.7:** Eficiência/percentuais de conversão/remoção para DQO, N e S no reator UASB.

Variável	Valor	Referência
Eficiência de remoção de DQO	62%	Veronez (2001)
Eficiência de amonificação de nitrogênio orgânico	75%	Delazare (2004)
Eficiência de nitrificação de nitrogênio amoniacal	-	-
Percentual de assimilação de nitrogênio no lodo	2%	Gonçalves (1994)
Eficiência de redução de sulfato a sulfeto de hidrogênio	80%	Souza (2010)
Percentual de assimilação/precipitação de enxofre no lodo	11%	Souza (2010)

**Tabela 5.8:** Eficiência/percentuais de conversão/remoção para DQO, N e S no BFAAS.

Variável	Valor	Referência
Eficiência de remoção de DQO	60%	*
Eficiência de amonificação de nitrogênio orgânico	50%	Delazare (2004)
Eficiência de nitrificação de nitrogênio amoniacal	80%	Bauer (2003)
Percentual de assimilação de nitrogênio no lodo	5%	Gonçalves (1994)
Eficiência de redução de sulfato a sulfeto de hidrogênio	-	-
Percentual de assimilação/precipitação de enxofre no lodo	7%	-

\* Baseada em remoção global (UASB + BFAAS) de 85% reportada por von Sperling (2005);

O balanço de massa procedeu-se com base na conservação da matéria. Assim, os fluxos de saída foram calculados a partir dos fluxos de entrada e da formação e consumo do composto. A Tabela 5.9 apresenta as equações utilizadas no cálculo das parcelas envolvidas no balanço de massa.

Quanto os doadores de elétrons para a desnitrificação avaliados considerou-se que todo  $H_2S$  dissolvido no efluente do reator UASB foi utilizado na desnitrificação quimiolitotrófica do nitrato efluente ao BFAAS recirculado para sua zona anóxica nos cenários em que se previu a desnitrificação quimiolitotrófica. Também foi considerada a possibilidade de utilização de todo o metano dissolvido no efluente do reator UASB na desnitrificação heterotrófica metano dependente. Já no processo desnitrificante (UD), considerou-se a possibilidade da utilização total do metano presente no biogás recuperado do reator UASB e a utilização apenas da parcela possível de ser transferida para a fase líquida. Da permutação dessas considerações sobre a fonte de elétrons para desnitrificação foram simulados sete cenários, conforme resumidos na Tabela 5.10.

Como concentração de referência para avaliação do sucesso da desnitrificação, adotou-se obra de van Haandel *et al.* (2009), que relata a produção de efluentes como concentração aproximada de 5,0 g/L de  $N-NO_3^-$  para sistemas desnitrificantes dimensionados e operados corretamente.

Para a avaliação da capacidade de transferência do metano do biogás para a fase líquida da unidade desnitrificante considerou-se os resultados do capítulo 4, em que foi definida equação da curva de resposta de eficiência de transferência de metano em função da taxa de aplicação de biogás. Apoderando-se da vazão de biogás produzido no sistema modelado definiu-se a eficiência de transferência de metano para a fase líquida.

**Tabela 5.9:** Equações utilizadas para cálculo da remoção/transformação/conservação das espécies químicas avaliadas no balanço de massa.

Parcelas	Equações	Nomenclatura
DQO removida	$DQO_{rem}^* = DQO_{af}^* \times \eta_{DQO}^* / 100$	<p><math>DQO_{rem}^*</math> = DQO afluyente ao reator e removida no mesmo (mg/L);</p> <p><math>DQO_{af}^*</math> = DQO afluyente ao reator (mg/L);</p> <p><math>\eta_{DQO}^*</math> = Eficiência de remoção de DQO no reator (%);</p>
DQO efluente	$DQO_{ef}^* = DQO_{af}^* - DQO_{rem}^*$	<p><math>DQO_{ef}^*</math> = DQO que sai dissolvida no efluente do reator (mg/L);</p> <p><math>DQO_{af}^*</math> = DQO afluyente ao reator (mg/L);</p> <p><math>DQO_{rem}^*</math> = DQO removida no reator (mg/L);</p>
Vazão de metano capturado no UASB	$Q_{CH_4 cap} = \frac{DQO_{rem}^{UASB} \times \eta_{cap. CH_4} / 100}{K(t)}$	<p><math>Q_{CH_4 cap}</math> = Vazão de metano capturado no reator do UASB em forma de biogás (mL/L de esgoto);</p> <p><math>DQO_{rem}^{UASB}</math> = DQO removida no reator UASB (mg/L);</p> <p><math>\eta_{cap. CH_4}</math> = Parcela de todo o metano produzido no UASB capturada como biogás (%);</p> <p><math>K(t)</math> = Fator de correção para temperatura operacional do reator;</p>
Vazão de biogás capturado no UASB	$Q_{biogás cap} = \frac{Q_{CH_4 cap}}{C_{CH_4 biogás} / 100}$	<p><math>Q_{biogás cap}</math> = Vazão de biogás capturado no UASB (mL/L de esgoto);</p> <p><math>Q_{CH_4 cap}</math> = Vazão de metano capturado no reator do UASB em forma de biogás (mL/L de esgoto);</p> <p><math>C_{CH_4 biogás}</math> = Concentração de metano no biogás (% volume/volume);</p>

Nitrogênio orgânico	$N_{org. ef}^* = N_{org. af}^* - N_{amonif}^*$	$N_{org. ef}^*$ = Nitrogênio orgânico efluente ao reator (mg/L); $N_{org. af}^*$ = Nitrogênio orgânico afluyente ao reator (mg/L); $N_{amonif}^*$ = Nitrogênio amonificado no reator (mg/L);
Amonificação	$N_{amonif}^* = N_{org. af}^* \times \eta_{am}^*/100$	$N_{amonif}^*$ = Nitrogênio amonificado no reator (mg/L); $N_{org. af}^*$ = Nitrogênio orgânico afluyente ao reator (mg/L); $\eta_{am}^*$ = Eficiência de amonificação (%);
Nitrogênio amoniacal	$N_{am. ef}^* = N_{am. af}^* + N_{amonif}^* - N_{ass}^* - N_{nit}^*$	$N_{am. ef}^*$ = Nitrogênio amoniacal efluente ao reator (mg/L); $N_{am. af}^*$ = Nitrogênio amoniacal afluyente ao reator (mg/L); $N_{amonif}^*$ = Nitrogênio amonificado no reator (mg/L); $N_{ass}^*$ = Nitrogênio assimilado/precipitado para o lodo no reator (mg/L); $N_{nit}^*$ = Nitrogênio nitrificado no reator (mg/L);
Nitrogênio amoniacal assimilado	$N_{ass}^* = DQO_{rem}^* \times \eta_{ass}^*/100$	$N_{ass}^*$ = Nitrogênio assimilado para o lodo no reator (mg/L); $DQO_{rem}^*$ = DQO removida no reator (mg/L); $\eta_{ass}^*$ = Eficiência de assimilação de nitrogênio pelo lodo (%);
Nitrificação	$N_{nit}^* = N_{am. af}^* \times \eta_{nit}^*/100$	$N_{nit}^*$ = Nitrogênio nitrificado a nitrato no reator (mg/L); $N_{am. af}^*$ = Nitrogênio amoniacal afluyente ao reator (mg/L); $\eta_{nit}^*$ = Eficiência de nitrificação de nitrogênio amoniacal no reator (%);

Nitrogênio nitrificado	$N_{ato\ ef}^* = N_{ato\ af}^* + N_{nit}^* - N_{desn}^*$	<p><math>N_{ato\ ef}^*</math> = Nitrato efluente ao reator (mg/L);</p> <p><math>N_{ato\ af}^*</math> = Nitrato afluyente ao reator (mg/L);</p> <p><math>N_{nit}^*</math> = Nitrogênio nitrificado a nitrato no reator (mg/L);</p> <p><math>N_{desn}^*</math> = Nitrato removido no reator através da desnitrificação biológica (mg/L);</p>
Sulfato	$S_{ato\ ef}^* = S_{ato\ af}^* - S_{ato\ red}^* + S_{eto\ oxi}^*$	<p><math>S_{ato\ ef}^*</math> = Sulfato efluente ao reator (mg/L);</p> <p><math>S_{ato\ af}^*</math> = Sulfato afluyente ao reator (mg/L);</p> <p><math>S_{ato\ red}^*</math> = Sulfato reduzido a sulfeto no reator (mg/L);</p> <p><math>S_{eto\ oxi}^*</math> = Sulfeto oxidado a sulfato no reator através da desnitrificação biológica (mg/L);</p>
Sulfeto	$S_{eto\ ef}^* = S_{eto\ af}^* - S_{eto\ oxi}^* + S_{ato\ red}^* - S_{eto\ ass}^* - S_{eto\ bio}^*$	<p><math>S_{eto\ ef}^*</math> = Sulfeto efluente ao reator (mg/L);</p> <p><math>S_{eto\ af}^*</math> = Sulfeto afluyente ao reator (mg/L);</p> <p><math>S_{eto\ oxi}^*</math> = Sulfeto oxidado a sulfato no reator através da desnitrificação biológica (mg/L);</p> <p><math>S_{ato\ red}^*</math> = Sulfato reduzido a sulfeto no reator (mg/L);</p> <p><math>S_{eto\ ass}^*</math> = Sulfeto assimilado/precipitado para o lodo (mg/L);</p> <p><math>S_{eto\ bio}^*</math> = Sulfeto perdido com o biogás (mg/L);</p>

Oxidação de sulfeto	$S_{eto\ oxi}^* = S_{eto\ af}^* \times \eta_{oxi\ sulfeto}^* / 100$	<p><math>S_{eto\ oxi}^*</math> = Sulfeto oxidado a sulfato no reator através da desnitrificação biológica (mg/L);</p> <p><math>S_{eto\ af}^*</math> = Sulfeto afluente ao reator (mg/L);</p> <p><math>\eta_{oxi\ sulfeto}^*</math> = Eficiência de oxidação de sulfeto a sulfato no reator através da desnitrificação biológica (%);</p>
Redução de sulfato	$S_{ato\ red}^* = S_{ato\ af}^* \times \eta_{red\ sulfato}^* / 100$	<p><math>S_{ato\ red}^*</math> = Sulfato reduzido a sulfeto no reator (mg/L);</p> <p><math>S_{ato\ af}^*</math> = Sulfato afluente ao reator (mg/L);</p> <p><math>\eta_{red\ sulfato}^*</math> = Eficiência de redução de sulfato a sulfeto no reator (%);</p>
Assimilação/precipitação de sulfeto	$S_{ass}^* = (S_{ato\ af}^* + S_{eto\ af}^*) \times \eta_{ass\ sulfeto}^* / 100$	<p><math>S_{ass}^*</math> = Sulfeto assimilado/precipitado no lodo do reator (mg/L);</p> <p><math>S_{ato\ af}^*</math> = Sulfato afluente ao reator (mg/L);</p> <p><math>S_{eto\ af}^*</math> = Sulfeto afluente ao reator (mg/L);</p> <p><math>\eta_{ass\ sulfeto}^*</math> = Eficiência de assimilação/precipitação de sulfeto pelo lodo no reator (%);</p>
Perda de sulfeto com biogás	$S_{eto\ bio}^* = S_{eto\ af}^* \times \eta_{eto\ bio}^* / 100$	<p><math>S_{eto\ bio}^*</math> = Sulfeto perdido com o biogás (mg/L);</p> <p><math>S_{eto\ af}^*</math> = Sulfeto afluente ao reator (mg/L);</p> <p><math>\eta_{eto\ bio}^*</math> = Porcentagem de perda de sulfeto para o biogás no reator (%);</p>

\* representa o reator de tratamento, podendo representar o reator UASB, o BFAAS e o BFdesnitrificante.

**Tabela 5.10:** Descrição dos cenários de desnitrificação simulados.

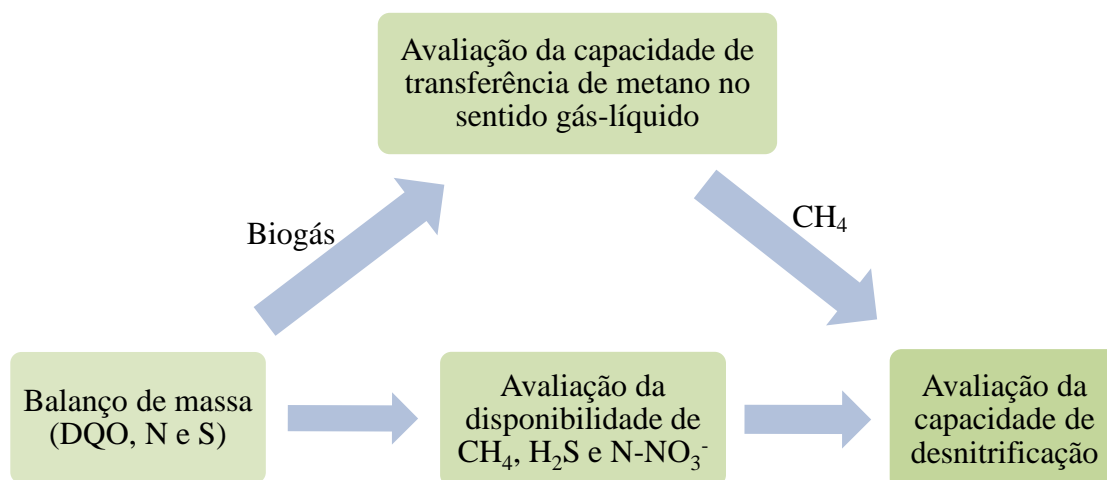
Cenários	Descrição	
1	Desnitrificação autotrófica com H <sub>2</sub> S do efluente do UASB	Figura 5.3
2	Desnitrificação AME-D com metano do efluente do UASB	Figura 5.4
3	Desnitrificação mixotrófica no BFAAS (cenários 1 + 2)	Figura 5.5
4	Desnitrificação AME-D na UD com transferência total de metano	Figura 5.6
5	Desnitrificação AME-D na UD com transferência limitada de metano	Figura 5.7
6	Cenário 2 + cenário 5	Figura 5.8
7	Cenário 3 + cenário 5	Figura 5.9

### 5.2.3 Cálculo da satisfação das demandas de doadores de elétrons da desnitrificação

A Figura 5.2 a seguir mostra o fluxograma de cálculo utilizado para avaliação da capacidade de desnitrificação de esgoto. Com base numa simulação matemática do tratamento de esgoto com características típicas através de um sistema de tratamento terciário, contendo reator UASB como etapa de tratamento, foi realizado balanço de massa em termos de carbono, enxofre e nitrogênio. Essa etapa possibilitou a verificação da vazão de biogás recuperada do reator UASB, das concentrações de metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos no efluente do reator UASB e da carga de nitrogênio nitrificada. A partir da eficiência padrão de transferência (*STE*) de metano no sentido gás-líquido foi avaliada a capacidade de transferência de metano a partir do biogás para desnitrificação. A partir do metano e sulfeto de hidrogênio disponibilizados para desnitrificação foi avaliada a capacidade de remoção de nitrogênio considerando as relações estequiométricas da reação.

Para aproveitamento das concentrações dissolvidas de metano e sulfeto de nitrogênio no efluente do reator UASB, que aporta ao filtro biológico, foi considerada a recirculação de efluente nitrificado do filtro biológico para sua zona anóxica, em razão compatível com o consumo de todo o metano e sulfeto de hidrogênio disponibilizado no efluente do reator UASB.

Todo o estudo baseou-se nas relações mássicas estequiométricas C/N e C/S reportados na literatura pela comparação com as relações obtidas no sistema modelado matematicamente para determinação das frações desnitrificadas para cada cenário estudado.



**Figura 5.2** - Fluxograma das etapas de cálculo da capacidade desnitrificante.

A quantidade de metano capturada pode ser estimada, na forma de concentração, por meio da equação 5.3:

$$R_{CH_4cap} = \frac{DQO_{rem}^{UASB} \times \eta_{cap. CH_4}}{4} \quad \text{Equação 5.3}$$

Onde:

$R_{CH_4cap}$  representa a concentração de metano capturada no reator UASB por volume de efluente tratado (mg  $CH_4$ /L de efluente);

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

$\eta_{cap. CH_4}$  é o fator de relação entre a DQO removida e o metano capturado expresso em DQO.

O fator 1/4, baseado na estequiometria de oxidação do  $CH_4$  (1 mg  $CH_4$ /4 mg DQO), é inserido na equação para promover a conversão de DQO para  $CH_4$ .

Se considerado como possível a transferência de todo o metano capturado para a fase líquida do processo desnitrificante, a  $R_{CH_4cap}$  pode ser diretamente utilizada para avaliação da capacidade de desnitificação. Contudo, se considerada a limitação de fornecimento de metano no processo desnitrificante associado ao fenômeno de transferência de massa uma avaliação complementar se faz necessária.



Supondo ser o processo desnitrificante composto por  $n$  colunas de transferência associadas em paralelo, a taxa de aplicação de biogás em cada coluna é definida por:

$$q = \frac{Q_{biogás\ cap}}{A \cdot n} \quad \text{Equação 5.4}$$

Onde:

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

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

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

Baseando-se em um modelo exponencial obtido no Capítulo 4 é possível definir a eficiência padrão de transferência de metano (STE) para uma coluna a partir da taxa de aplicação de biogás calculada (equação 5.5). Com base na vazão de biogás recuperada do reator UASB é possível definir o número de colunas de transferência de forma que a taxa superficial de aplicação de biogás esteja na faixa de taxas superficiais de aplicação que produziram a curva expressa na equação 5.6.

$$STE = -7,956 \ln(q) + 34,974 \quad \text{Equação 5.5}$$

Onde:

$STE$  representa a eficiência padrão de transferência (%)

É importante ressaltar que abordar a transferência através da eficiência padrão de transferência implica em considerar que a concentração de metano dissolvido na fase líquida é sempre nula, o que leva a consideração de que o metano transferido para a fase líquida é imediatamente consumido pela desnitrificação.

A partir da taxa de captura de metano como biogás no reator UASB e da eficiência de transferência para a fase líquida é possível definir a taxa de transferência de metano para a fase líquida do reator por:

$$R_{CH_4\ transf} = R_{CH_4\ cap} \times STE \quad \text{Equação 5.6}$$

Onde:

$R_{CH_4 transf}$  representa a concentração de metano transferido ao reator desnitrificante (mg  $CH_4/L$  de efluente);

$R_{CH_4 cap}$  representa a concentração de metano capturada do reator UASB (mg  $CH_4/L$  de efluente);

$STE$  é a eficiência padrão de transferência de metano para a fase líquida (%).

Com base na disponibilidade do doador de elétrons para a desnitrificação e das relações mássicas  $N-NO_3^-/CH_4$  e  $N-NO_3^-/S-H_2S$  pode ser calculada a quantidade de nitrato ( $N-NO_3^-$ ) possível de ser removida via desnitrificação biológica.

### 5.3 Resultados e discussão

De forma geral, como as eficiências de remoção de DQO não variam nos cenários avaliados, o sistema simulado apresentou eficiência total de remoção de DQO igual a 85%, resultando num efluente com teor de DQO igual a  $91,2 \text{ mg L}^{-1}$  para todos os cenários. Já para o enxofre os resultados apontam a disponibilidade de  $12,1 \text{ mg/L}$  de sulfeto no efluente do reator UASB e concentração de sulfato igual a  $13,1 \text{ mg L}^{-1}$  e teor nulo de sulfeto no efluente final, seja devido a oxidação do sulfeto pela desnitrificação quimiolitotrófica ou pela oxidação aeróbia no BFAAS.

Apropriando-se de resultados reportados por Veronez (2001) considerou-se que 55% da DQO removida no UASB é recuperada e capturada em forma de metano no biogás. Para o sistema modelado isso resulta em  $51,15 \text{ mg de } CH_4/L$  de efluente tratado ou  $111,68 \text{ ml de biogás/L}$  de efluente tratado.

Supondo um sistema de tratamento com vazão de  $1,0 \text{ L/s}$  de efluentes e que o módulo desnitrificante seja composto de 25 colunas de transferência [cenário avaliado no estudo de Fontana (2012)] a taxa de aplicação de biogás disponível a partir do biogás produzido e recuperado do UASB é de  $8,19 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ , sendo a eficiência padrão de transferência equivalente ( $STE$ ) igual a 18,24%, ou seja, a cada litro de efluente tratado seriam produzidos e recuperados como biogás  $51,15 \text{ m de } CH_4$ , dos quais  $9,33 \text{ mg}$  poderiam ser transferidos para a fase líquida do módulo desnitrificante.

Hartley e Lant (2006), Guisasola *et al.* (2008) e Souza (2010) reportam concentrações de metano dissolvido no efluente do reator UASB por volta de 20,0 mg/L, o representa uma correspondência de aproximadamente 40% do metano disponível no biogás capturado. Se considerados os fenômenos de transferência de massa no sentido gás-líquido que limitam a eficiência de transferência de massa conclui-se que a parcela do metano produzido no sistema e que segue dissolvida no efluente do reator UASB não deve ser desprezada para a desnitrificação AME-D, pois representa concentração equivalente ao dobro da que pode ser efetivamente transferida para a fase líquida através do biogás recuperado no UASB.

### 5.3.1 Cenário 1 – desnitrificação autotrófica

Como pode ser observado na Figura 5.3 a desnitrificação autotrófica com a utilização do sulfeto de hidrogênio no compartimento anóxico do BFAAS apresenta potencial para desnitrificação de 8,44 mg.L<sup>-1</sup> de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o que corresponde a 30,0% do N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> total do sistema. Com essa capacidade desnitrificante não foi possível alcançar níveis de nitrato inferiores a 5 (valor alcançado por desnitrificação biológica com fontes convencionais de elétrons relatado por van HAANDEL *et al.* (2009) no efluente final, que apresentou teor de nitrato de 19,6 mg.L<sup>-1</sup>, demonstra a necessidade de remoção complementar de nitrato.

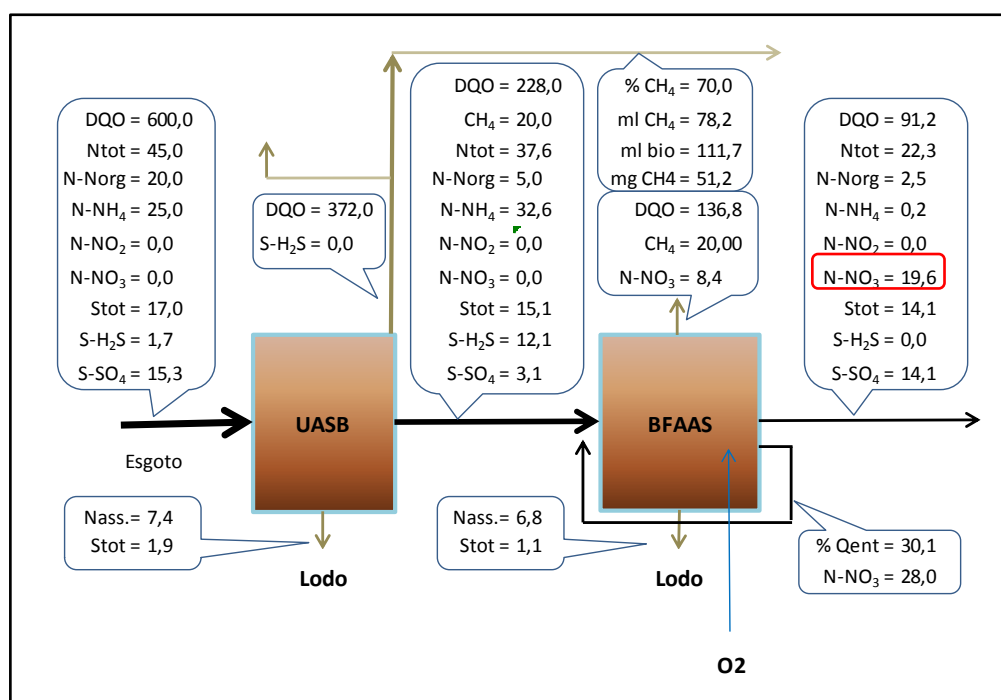
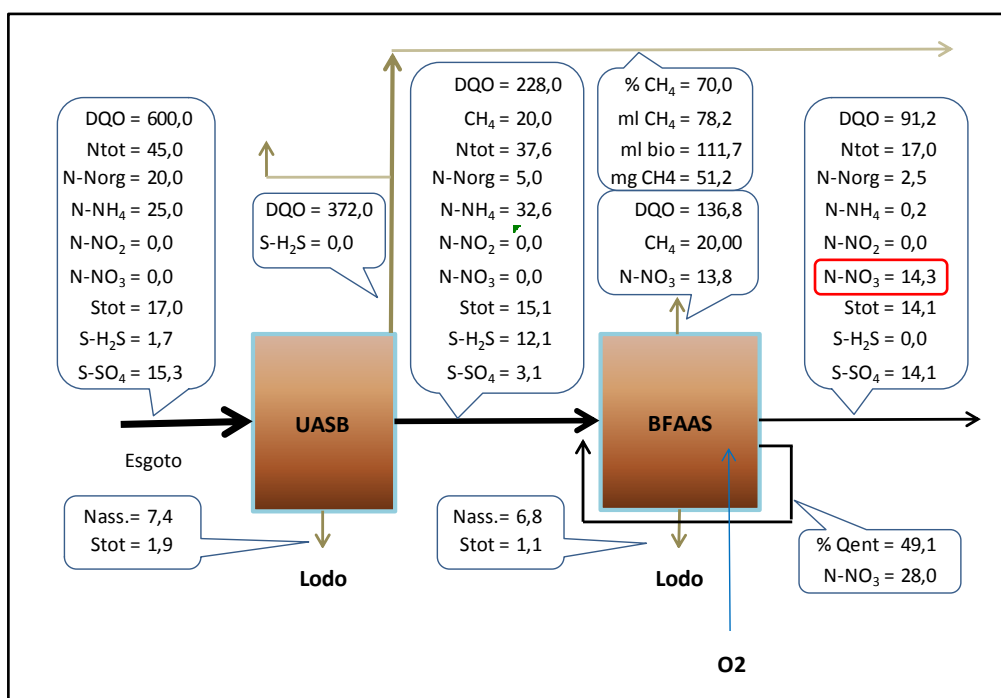


Figura 5.3 - Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 1.

### 5.3.2 Cenário 2 – Desnitrificação heterotrófica AME-D com metano dissolvido no efluente do reator UASB

A desnitrificação heterotrófica com a utilização do metano dissolvido no efluente do reator UASB no compartimento anóxico do BFAAS apresenta potencial para desnitrificação de 13,8 mg.L<sup>-1</sup> de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o que corresponde a 49,1% do N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> total do sistema. Essa capacidade desnitrificante resulta em teor de nitrato de 14,3 mg.L<sup>-1</sup> no efluente final (Figura 5.4), o que pode ser considerado insuficiente com base no valor alcançado através da desnitrificação biológica com fontes convencionais de elétrons relatado por van Haandel *et al.* (2009), demonstrando a necessidade de remoção complementar de nitrato.

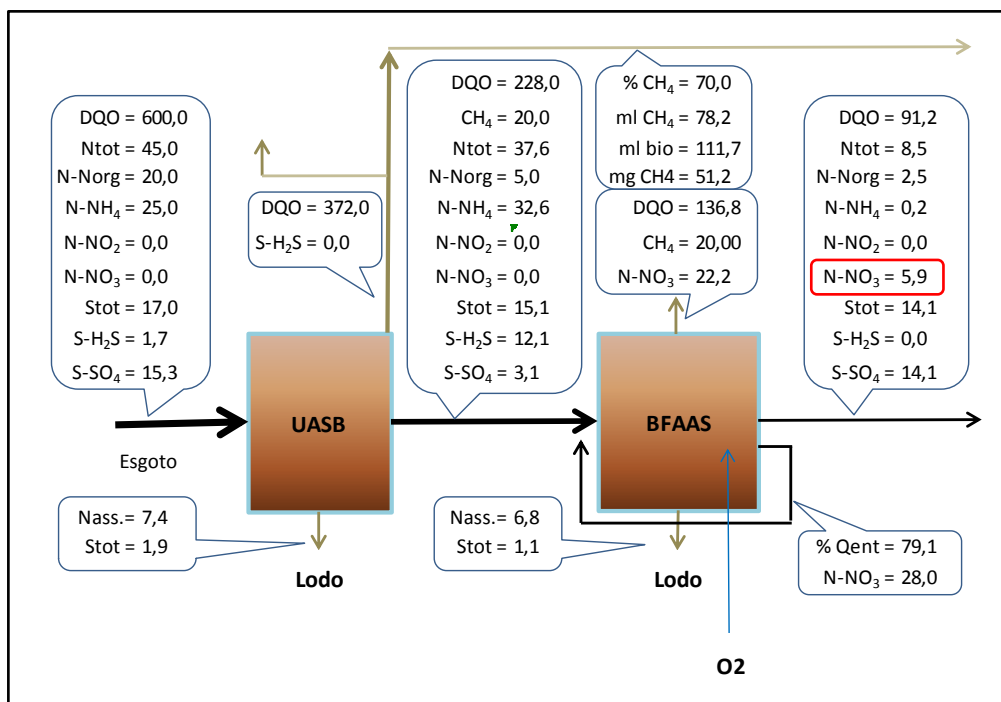


**Figura 5.4:** Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 2.

### 5.3.3 Cenário 3 – desnitrificação mixotrófica com sulfeto de hidrogênio e metano dissolvidos no efluente do reator UASB

Quando considerada a desnitrificação heterotrófica a partir dos doadores de elétrons metano e sulfeto de hidrogênio que seguem dissolvidos no efluente da etapa anaeróbia de tratamento (Figura 5.5), observa-se a capacidade de remoção total de nitrato do efluente de 20,2 mg.L<sup>-1</sup>, o que equivale a 79,1% de todo o nitrato do sistema. Nessas condições a concentração final de nitrato observada seria de 5,9 mg.L<sup>-1</sup>, qualidade que se aproxima da alcançada por van

Haandel *et al.* (2009) através da desnitrificação biológica com fontes convencionais de elétrons. Esse resultado demonstra a potencialidade da utilização dos doadores de elétrons disponíveis no efluente da etapa anaeróbia de tratamento na desnitrificação biológica do esgoto.

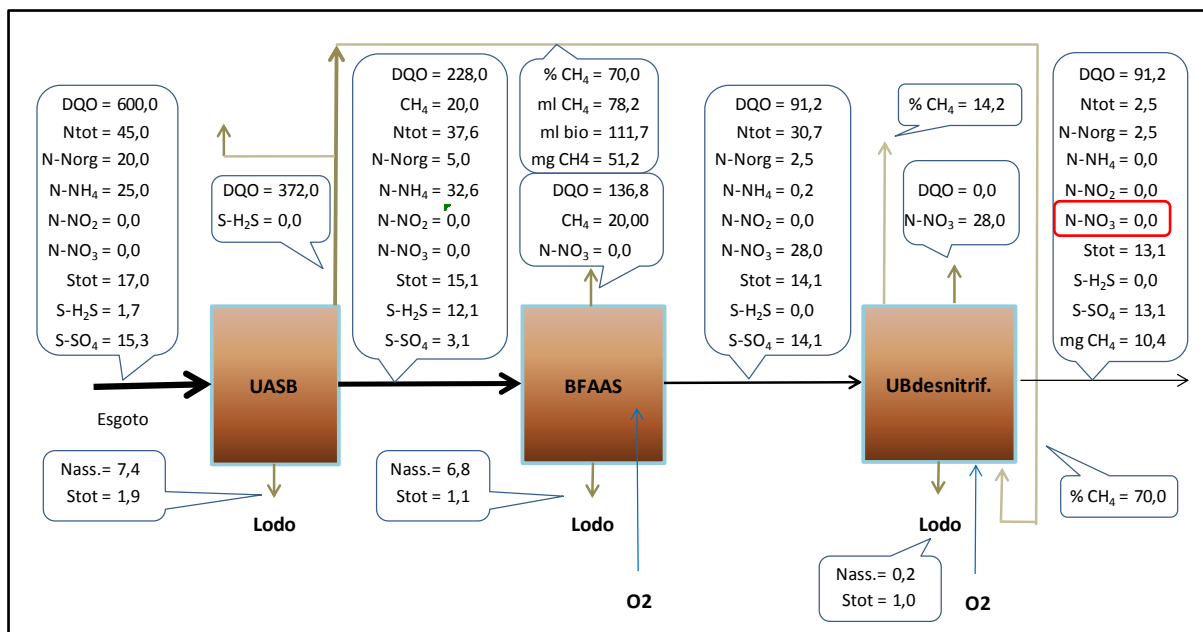


**Figura 5.5:** Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 3.

#### 5.3.4 Cenário 4 – desnitrificação AME-D com o metano total recuperado como biogás

A Figura 5.6 apresenta o balanço de massa quando desconsiderados o sulfeto de hidrogênio e o metano que seguem dissolvidos no efluente da etapa anaeróbia de tratamento e considerada a possibilidade de transferência total do metano recuperado como biogás (51,2 mg L<sup>-1</sup>).

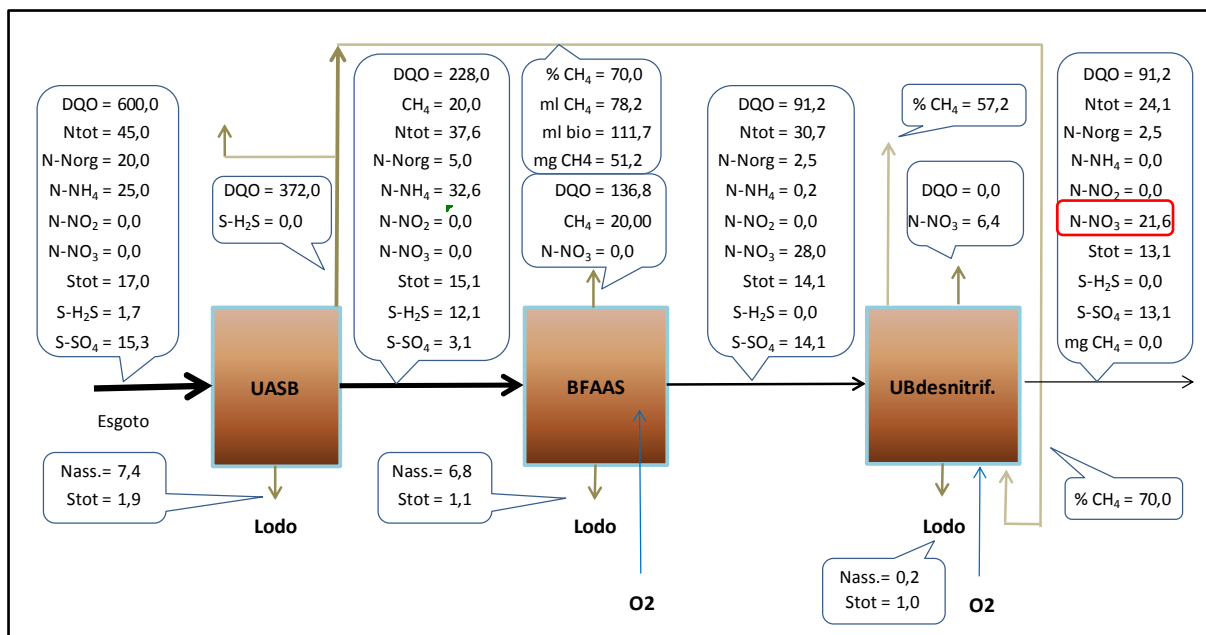
Para este cenário foi alcançada a possibilidade de desnitrificação de 35,2 mg L<sup>-1</sup> de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, valor superior ao nitrato a ser desnitrificado no sistema, o que levaria a possibilidade de desnitrificação total do efluente. Esse resultado está de acordo com os resultados reportados por Fontana (2012) que apontou a possibilidade da desnitrificação total do esgoto em simulação dessas condições.



**Figura 5.6:** Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 4.

### 5.3.5 Cenário 5 – Desnitrificação AME-D com transferência limitada do metano recuperado como biogás

Conforme se observa na Figura 5.7, se considerada a limitação de transferência de massa no sentido gás-líquido referentes aos fenômenos de transferência de massa apenas, o que levaria à eficiência de transferência de metano de 18,24%, apenas 9,33 mg L<sup>-1</sup> de todo o metano recuperado como biogás poderia ser fornecido à desnitrificação AME-D no módulo desnitrificante, o que corresponde a possibilidade de desnitrificação de 6,42 mg L<sup>-1</sup> de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou 33,27% de todo o nitrato produzido no sistema. Nessa condições se alcançaria teor de nitrato no efluente final do sistema de 21,6 mg L<sup>-1</sup>, demonstrando a necessidade de desnitrificação complementar.



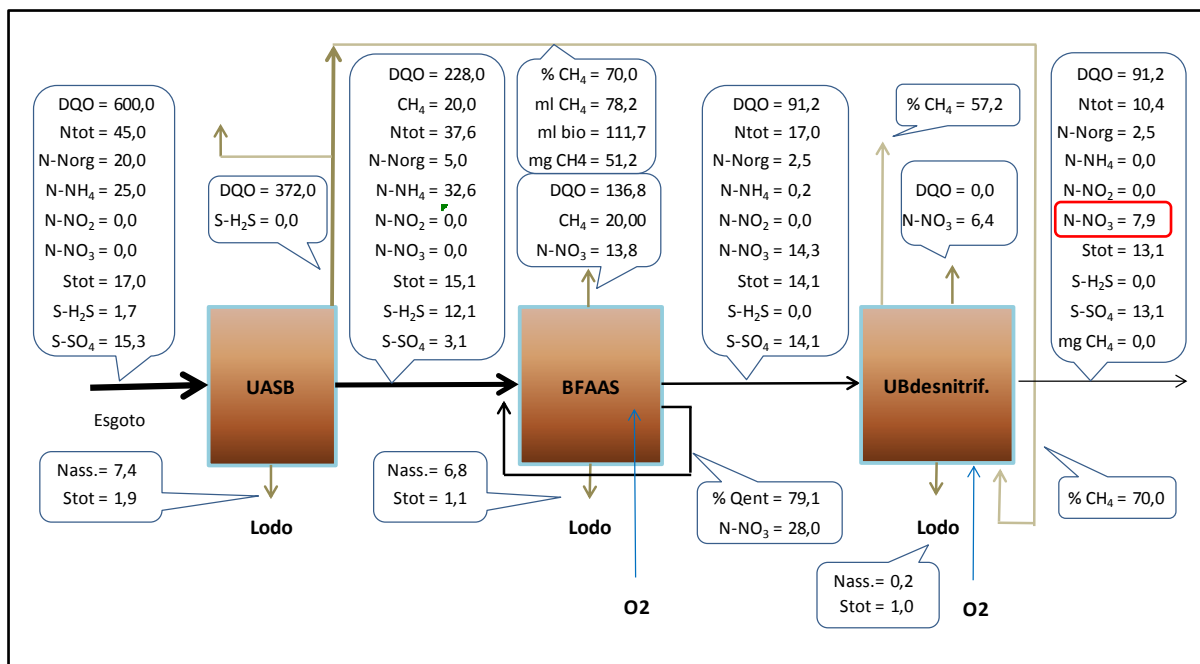
**Figura 5.7:** Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 5.

Esses resultados corroboram com o reportado por Fontana (2012) que narrou sobre a necessidade de consideração da limitação de transferência de massa no sentido gás-líquido quando almejada a desnitrificação de esgoto com o metano produzido e recuperado como biogás na etapa anaeróbia de tratamento e sobre a insuficiência dessa fonte de elétrons.

Comparando os cenários 2 e 3 observa-se que a disponibilidade de metano no efluente do reator UASB é superior a possível de ser transferida para a fase líquida através do biogás produzido e recuperada nessa etapa de tratamento.

### 5.3.6 Cenário 6 – Desnitrificação AME-D com metano dissolvido no efluente do reator UASB e com transferência limitada do metano recuperado como biogás

Se considerado o metano dissolvido no efluente do reator UASB e o metano possível de ser transferido para a fase líquida na desnitrificação AME-D (cenários 2 + 5) (Figura 5.8), observa-se o potencial de desnitrificação de 20,2 mg.L<sup>-1</sup> de nitrato, ou 71,95% de todo o nitrato produzido no sistema. Essa eficiência de desnitrificação levaria a concentração de nitrato no efluente final de 7,9 mg.L<sup>-1</sup> de nitrato. Embora o bom resultado alcançado nesse cenário, desnitrificação complementar é necessária quando almejado o teor de 5,0 mg.L<sup>-1</sup> de nitrato reportado por van Haandel *et al.* (2009) através da desnitrificação biológica com fontes convencionais de elétrons.



**Figura 5.8:** Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 6.

### 5.3.7 Cenário 7 – Desnitrificação mixotrófica com sulfeto de hidrogênio e metano dissolvidos no efluente do reator UASB e heterotrófica com transferência limitada do metano recuperado como biogás

Se considerado o metano e sulfeto de hidrogênio dissolvido no efluente do reator UASB e o metano possível de ser transferido para a fase líquida na desnitrificação AME-D (cenários 3 + 5) (Figura 5.9), observa-se o potencial de desnitrificação de 28,6 mg.L<sup>-1</sup> de nitrato, valor superior ao nitrato a ser desnitrificado no sistema (28,1 mg.L<sup>-1</sup>), o que levaria a possibilidade de desnitrificação total do efluente.



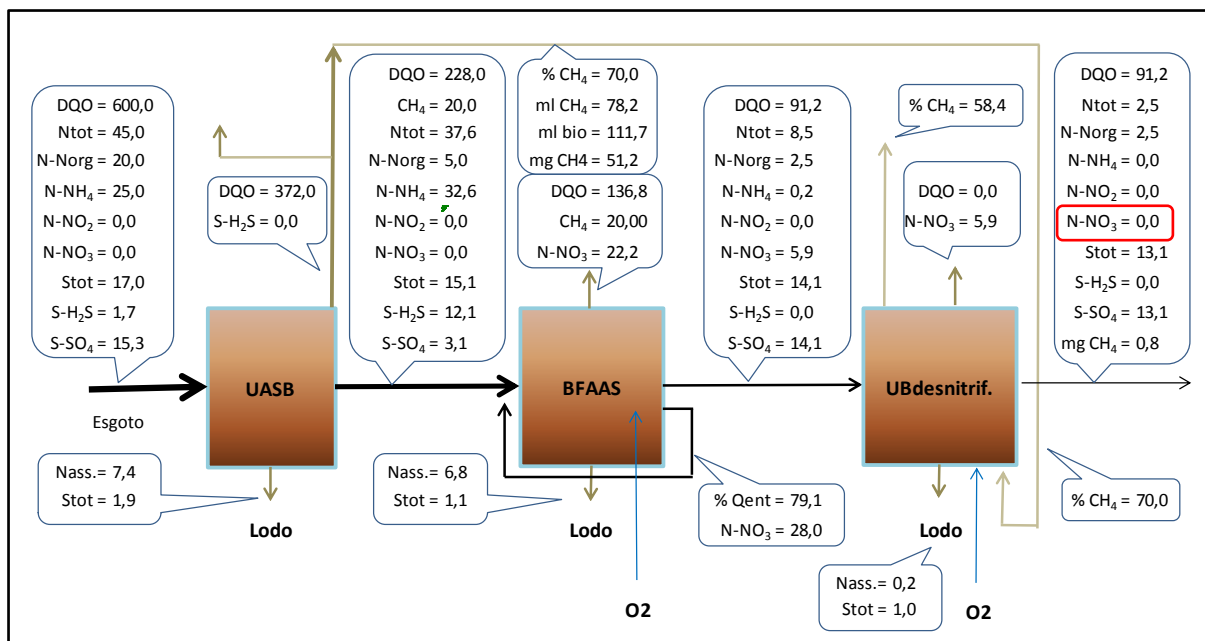


Figura 5.9 - Balanço de massa para DQO, N e S referente ao cenário 7.

## 5.4 Conclusões

De forma geral, os resultados desse estudo demonstram a possibilidade da desnitrificação biológica de esgoto com fontes endógenas de elétrons, mesmo se considerada a limitação da transferência de massa do metano recuperado como biogás no reator UASB. Esse resultado se mostrou possível a partir das relações estequiométricas quando considerado os doadores de elétrons sulfeto de hidrogênio e metano que efluem do reator UASB dissolvido no efluente.

Embora os melhores resultados obtidos quando consideradas limitações na transferência de massa do metano recuperado como biogás no sentido gás-líquido estejam relacionados à utilização do sulfeto de hidrogênio e metano dissolvidos no efluente do reator UASB (desnitrificação total no cenário 7), efluente final com teor de nitrato de 7,9 mg.L<sup>-1</sup> pode ser alcançado se considerada apenas a desnitrificação com metano.

Todos os cenários avaliados consideraram as relações estequiométricas da desnitrificação com metano e sulfeto de hidrogênio, o que representa um estado ótimo da reação biológica. Contudo, alguns estudos sobre o tema tem relatado relações C/N e S/N maiores que as estequiométricas em seus ensaios biológicos, o que pode resultar em limitações da

desnitrificação biológica com fontes endógenas de elétrons mesmo quando utilizadas todas as fontes de elétrons avaliadas nesse estudo.

Em todo o caso, mesmo que as relações C/N e S/N reportadas em ensaios biológicos possam levar a limitações da capacidade de sustentação da desnitrificação biológica com fontes endógenas de elétrons, essas fontes podem ser utilizadas de forma a reduzir a necessidade de doadores exógenos de elétrons e, conseqüentemente, os custos de tratamento, potencializando a promoção da utilização dessa tecnologia no tratamento de efluentes sanitários.

## 5.5 Referências bibliográficas

ABREU, L. M. Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación e denitrificación. In: Taller y Seminario Latino-Americano de Tratamiento Anaeróbico de Águas Residuales, 3, 1994, Montevideo. **Anais...** Montevideo: Universidad de la República, 1994. p. 55-63.

AISSE, M. M.; LOBATO, M. B.; BONA, A.; GARBOSSA, L. H. P.; ALEM SOBRINHO, P. Avaliação de sistema reator UASB e Filtro Biológico Aerado Submerso para o tratamento de esgoto sanitário. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2001.

ARAÚJO, V. L. **Estudo do desempenho de um Biofiltro Aerado Submerso na Oxidação da Matéria Orgânica e Nitrificação Secundária de Esgoto Sanitário da Região Metropolitana de Vitória (ES)**. 1996. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 1996.

BERISTAIN-CARDOSO, R.; SIERRA-AVAREZ, R.; ROWLETE, P.; RAZO-FLORES, E.; GOMEZ, J.; FIELD, J. A. Sulfide oxidation under chemolithotrophic denitrifying conditions. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, 2006.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 246 p (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 5).

CHUNG, L.; AMIN, K.; KIM, S.; YOON, S.; KWON, K.; BAE, W. Autotrophic denitrification of nitrate and nitrite using thiosulfate as an electron donor. **Water Research**, v. 58, p. 169 – 178, 2014.

COSTA, C.; DIJKEMA, C.; FRIEDRICH, M.; GARCIA-ENCINA, P.; FERNANDEZ-POLANCO, F.; STAMS, A. J. M. Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Heidelberg, v. 53, n. 6, p. 754-762, 2000.

CUBA, R., M., F. **Utilização do metano como doador de elétrons para remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação em reator operando em bateladas sequenciais**. 2008. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-23102008-093240/pt-br.php>>.

DELAZARE, T. **Desnitrificação de esgoto sanitário tratado a nível secundário através de biofiltros submersos utilizando comparativamente metanol e metano como fonte de carbono**. 2004. 174 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

FONSECA, D. F. **Diversidade microbiana associada ao uso de sulfeto como doador de elétrons para a remoção de nitrogênio de efluentes de reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de esgotos sanitários**. 2012. 167 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

FONTANA, G. H. **Transferência de metano no sentido gás-líquido com vistas ao atendimento da demanda carbonácea da desnitrificação de esgoto sanitário**. 2012. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

GONÇALVES, R. F. e CHERNICHARO, C. L. Associação em série de reatores UASB e biofiltros aerados submersos para o tratamento secundário de esgoto sanitário. In: Simpósio Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental - ANDIS / ABES / AIDIS, 1997, Ravello. **Anais...** 1997.

GONÇALVES, R. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; NETO, C. O. A., SOBRINHO, P. A.; KATO M. T., COSTA, R. H. R., AISSE, M. M.; ZAIAT, M. Pós-tratamento de reatores anaeróbios por reatores com biofilme. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-**

**tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.** Belo Horizonte: [s.n] PROSAB, 2001. cap. 4, p. 171-278.

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

HARTLEY, K.; LANT, P. Eliminating non-renewable CO<sub>2</sub> emissions from sewage treatment: an anaerobic migrating bed reactor pilot plant study. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, n.3, p.384-398, out. 2006.

HOUBRON, E.; TORRIJOS, M.; CAPDEVILLES, B. An alternative use of biogas applied at the water denitrification. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 115-122, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122399006162>>.

LI, W.; ZHAO, Q.; LIU, H. Sulfide removal by simultaneous autotrophic and heterotrophic desulphurization-denitrification process. **Jornal of Hazardous Materials**, v. 162, 2009.

MODIN, O.; FUKUSHI, K.; YAMAMOTO, K. Denitrification with methane as external carbon source. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2726-2738, jun. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407001716>>.

MORAES, B. S. **Utilização de sulfeto como doador de elétrons para a desnitrificação autotrófica aplicada ao tratamento de esgoto sanitário.** Tese (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

PANDOJA FILHO, J. L. R. **Remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogênio em reator aeróbio-anóxico de leito fixo (RAALF) aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio.** Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

PAUSS, A.; ANDRE, G.; PERRIER, M.; GUIOT, S. R. Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n.6, p.1636-1643, 1990.

RHEE, G. Y.; FUHS, G. W. Waterwater denitrification with one-carbon compounds as energy source. **Jornal Water Pollut Control Fed**, v. 50, p. 2111-2119, 1978.

SANTOS, S.G.; VARESCHE, M.B.A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Comparison of methanol, ethanol and methane as electron donors of denitrification. **Environmental Engineering Science**, v. 21, n. 3, p. 313-320, 2004.

SOUZA, C., L. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB**. 2010. 127 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SUBLETTE, K. L.; KOLHATKAR, R.; RATERMAN, K. Technological aspects of the microbial treatment of sulfide-rich wastewater: A case study. **Biodegradation**, vol. 9, 1998.

SUN, F.; DONG, W.; SHAO, M.; LV, X.; LI, J.; PENG, L.; WANG, H. Aerobic methane oxidation coupled to denitrification in a membrane biofilm reactor: Treatment performance and the effect of oxygen ventilation. **Bioresource Technology**. 2013.

van HAANDEL, A.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgoto. Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: EPGRAF, 1994, 240 p.

van HAANDEL, A.; KATO, M.; von SPERLING, M. Remoção Biológica de Nitrogênio: Aplicações para o Sistema de Lodo Ativado. In: MOTA, S. B.; von SPERLING (Coord). **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. Rio de Janeiro: PROSAB, 2009. cap. 6, p. 174-226.

VERONEZ, F. A. **Desempenho de um reator UASB tratando esgoto sanitário e realizando concomitantemente o adensamento e a digestão do lodo de descarte de biofiltros aerados submersos**. 2001. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2001.

VICTORIA, J. A. R. **Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB**. 2006. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

von SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais. 1996, 211 p.

von SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. In: **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. v.1, 452 p.

WERNER, M.; KAYSER, R. Denitrification with biogas as external carbon source. **Water Science Technology**, v. 23, n. 4-6, p. 701–708, 1991.

## 6. CONCLUSÕES REUNIDAS E RECOMENDAÇÕES

### 6.1 Conclusões reunidas

Observou-se o incremento do  $K_{La}$  global da coluna de transferência com o aumento da taxa de aplicação de biogás. A mesma tendência foi observada para capacidade padrão de transferência ( $STR$ ). Contudo, o incremento de  $STR$  com o aumento da taxa de aplicação de biogás não mostrou-se proporcional, o que implicou na redução da eficiência padrão de transferência ( $STE$ ) com o aumento da taxa de aplicação de biogás. Sendo o biogás um insumo limitado no sistema, a otimização do binômio  $STR$  e  $STE$  para o fim proposto deve ser uma premissa de projeto.

De forma geral, os resultados desse estudo demonstram a possibilidade da desnitrificação biológica de esgoto com fontes endógenas de elétrons, mesmo se considerada a limitação da transferência de massa do metano recuperado como biogás no reator UASB. Esse resultado se mostrou possível a partir das relações estequiométricas quando considerado os doadores de elétrons sulfeto de hidrogênio e metano que efluem do reator UASB dissolvido no efluente.

Embora os melhores resultados obtidos quando consideradas limitações na transferência de massa do metano recuperado como biogás no sentido gás-líquido estejam relacionados à utilização do sulfeto de hidrogênio e metano dissolvidos no efluente do reator UASB (desnitrificação total no cenário 7), efluente final com teor de nitrato de  $7,9 \text{ mg.L}^{-1}$  pode ser alcançado se considerada apenas a desnitrificação com metano.

Mesmo que as relações C/N e S/N reportadas em ensaios biológicos (superiores às estequiométricas) possam levar a limitações da capacidade de sustentação da desnitrificação biológica com fontes endógenas de elétrons, essas fontes podem ser utilizadas de forma a reduzir a necessidade de doadores exógenos de elétrons e, conseqüentemente, os custos de tratamento, potencializando a promoção da utilização dessa tecnologia no tratamento de efluentes sanitários, o que pode ser ainda adaptado para efluentes industriais, contribuindo para a redução efetiva do lançamento de nitrogênio nos mananciais hídricos e para um desenvolvimento mais sustentável ambientalmente.

## 6.2 Recomendações

- Avaliar o comportamento dos parâmetros de transferência em efluente secundário;
- Estudar a influência do tamanho de bolhas e da presença de enchimento na coluna de transferência;
- Realizar experimentos biológicos das hipóteses de desnitrificação consideradas nesse estudo;
- Avaliar o comportamento dos parâmetros de transferência em efluentes secundário com biomassa desnitrificante ativa;



---

**7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS REUNIDAS**

ABREU, L. M. Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación e desnitrificación. In: Taller y Seminario Latino-Americano de Tratamiento Anaeróbico de Águas Residuales, 3, 1994, Montevideo. **Anais...** Montevideo: Universidad de la República, 1994. p. 55-63.

AISSE, M. M.; LOBATO, M. B.; BONA, A.; GARBOSSA, L. H. P.; ALEM SOBRINHO, P. Avaliação de sistema reator UASB e Filtro Biológico Aerado Submerso para o tratamento de esgoto sanitário. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2001.

ALBERTO, M. C. R.; ARAH, J. R. M.; NEUE, H. U.; WASSMANN, R.; LANTIN, R. S.; ADUNA, J. B.; BRONSON, K. F. **A sampling technique for the determination of dissolved methane in soil solution.** Chemosphere: Global Change Science, v.2, p.57-63, 2000.

ALEM SOBRINHO, P.; JORDÃO, E. P. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios – uma análise crítica. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.** Belo Horizonte: [s.n] PROSAB, 2001. cap. 9, p. 491-513.

ALVES, J.W.S. **Diagnóstico Técnico Institucional da Recuperação e Uso Energético do Biogás Gerado Pela Digestão Anaeróbica de Resíduos.** Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, 2000.

ALVES, S. S.; MAIA, C. I.; VASCONCELOS, J. M. T. **Gas-liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through bubble contamination kinetics.** Chemical Engineering and Processing, v.43, p. 823-830, 2004.

ANDRADE NETO, C. O.; CAMPOS, J. R. Capítulo 1: Introdução. In: CAMPOS, J. R. (coordenador). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbico e disposição controlada no solo (Capítulo 9). Rio de Janeiro: **PROSAB/FINEP**, 1999. p. 1-28.

ARAÚJO, V. L. **Estudo do desempenho de um Biofiltro Aerado Submerso na Oxidação da Matéria Orgânica e Nitrificação Secundária de Esgoto Sanitário da Região Metropolitana de Vitória (ES).** 1996. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 1996.

BANDIPI, A. M.; ELLIOT, D. J. Groundwater denitrification with alternative carbon sources. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 6, p. 237-243, 1998.

BAUER, D. G. **Nitrificação do efluente de um reator anaeróbio do tipo UASB e um decantador primário em biofiltros aerados submersos**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 2003.

BERISTAIN-CARDOSO, R.; SIERRA-ALVAREZ, R.; ROWLETE, P.; RAZO-FLORES, E.; GOMEZ, J.; FIELD, J. A. Sulfide oxidation under chemolithotrophic denitrifying conditions. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, 2006.

BOF, V. S.; SANT'ANA, T. D. ; WANKE, R. ; SILVA, G. M. ; SALIM, F. P. C. ; NARDOTTO, J. I. O. ; SUZART NETTO, E. ; PEGORETTI, J. M. ETEs compactas associando Reatores Anaeróbios e Aeróbios ampliam a cobertura do saneamento no estado do Espírito Santo. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2001.

CAMPOS, J. R.; PAGLIUSO, J. D. Tratamento de gases gerados em reatores anaeróbios. In: CAMPOS, J. R. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, PROSAB, 1999. cap. 10, p. 249-270.

CCE. Centro para a Conservação de Energia. **Guia Técnico de Biogás**. Algés, Portugal, 2000. 117 p.

CHACON, O. R. Aplicacion de tecnologias de tratamiento anaeróbio para la depuración de águas residuales – experiências em Colombia. Taller y Seminario Latino-Americano de Tratamiento Anaeróbio de Águas Residuales, 3, 1994, Montevideo. **Anais...** Montevideo: Universidad de la República, 1994.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 246p. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; 5 ed.

CHERNICHARO, C. A. L.; van HAANDEL, A. C.; FORESTI, E.; CYBIS, F. Introdução. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: [s.n] PROSAB, 2001. cap. 1, p. 19-34.

CHOI, E.; LEE, H. S.; LEE, J. W.; OA, S. W. Another carbon source for BNR system. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 1-2, p. 363-369, 1996.

CHUNG, L.; AMIN, K.; KIM, S.; YOON, S.; KWON, K.; BAE, W. Autotrophic denitrification of nitrate and nitrite using thiosulfate as an electron donor. **Water Research**, v. 58, p. 169 – 178, 2014.

CODAS, B. V. B. **Avaliação da transferência de oxigênio**. 2001. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.

CODAS, B. V. B; SCHMIDELL, W.; ALÉM SOBRINHO, P. Avaliação da Transferência de Oxigênio em um biorreator aerado submerso com enchimento. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28, Cancún. **Anais...** 2002.

COSTA, C.; DIJKEMA, C.; FRIEDRICH, M.; GARCIA-ENCINA, P.; FERNANDEZ-POLANCO, F.; STAMS, A. J. M. Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Heidelberg, v. 53, n. 6, p. 754-762, 2000.

CUBA, R. M. F. **Avaliação do Potencial de Uso do Metano como Doador de Elétrons para a Desnitrificação em Reator Anóxico Horizontal de Leito Fixo**. 2005. 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.

CUBA, R., M., F. **Utilização do metano como doador de elétrons para remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação em reator operando em bateladas sequenciais**. 2008. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2008.

CUBA, R., M., F.; DUARTE I., C.; SAAVEDRA, N., K.; VARESCHE, M., B., A. and FORESTI, E. Denitrification coupled with methane anoxidocidation and microbial

community involved identification. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 1, p. 173-182, fev. 2011.

DELAZARE, T. **Desnitrificação de esgoto sanitário tratado a nível secundário através de biofiltros submersos utilizando comparativamente metanol e metano como fonte de carbono**. 2004. 174 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

EISENTRAEGER, A.; KLAG, P.; VANSBOTTER, B.; HEYMANN, E.; DOTT, W. Denitrification of groundwater with methane as sole hydrogen donor. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2261-2267, 2001.

FAZOLO, A.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Estimativa dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa em um reator aeróbio de leito fixo utilizado no pós-tratamento de efluente anaeróbio. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**: coletânea de trabalhos técnicos. Belo Horizonte: [s.n] PROSAB, 2001. cap. 22, p. 203-218.

FONSECA, D. F. **Diversidade microbiana associada ao uso de sulfeto como doador de elétrons para a remoção de nitrogênio de efluentes de reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de esgotos sanitários**. 2012. 167 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

FONTANA, G. H. **Transferência de metano no sentido gás-líquido com vistas ao atendimento da demanda carbonácea da desnitrificação de esgoto sanitário**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. Correlações para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Acta Science Technology**, v. 28, n. 1, p. 29-37, 2006.

GARBOSSA, L. H. P. **Avaliação de sistemas anaeróbio-aeróbio com biomassa imobilizada para remoção de matéria carbonácea e nitrogênio de esgoto sanitário e uso de biogás na desnitrificação**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-23112006-214314/pt-br.php>> .

GARCIA-OCHOA, F.; GOMEZ, E. **Theoretical prediction of gas-liquid mass transfer coefficient, specific area and hold-up in sparged stirred tanks.** *Chemical Engineering Science*, v. 59, p.2489-2501, 2004.

GIORDANI, G., ZALDIVAR, J.M., VIAROLI, P. **Simple tools for assessing water quality and trophic status in transitional water ecosystems.** *Ecological Indicators* 9, 982–991. 2009.

GONÇALVES, R. F. e CHERNICHARO, C. L. Associação em série de reatores UASB e biofiltros aerados submersos para o tratamento secundário de esgoto sanitário. In: Simpósio Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental - ANDIS / ABES / AIDIS, 1997, Ravello. **Anais...** 1997.

GONÇALVES, R. F.; ARAÚJO, V. L.; BOF, V. S. Combining upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors and submerged aerated biofilters for secondary domestic wastewater treatment. **Water Science and Technology**. v. 40, n. 8, p. 71-79, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122399006113>>.

GONÇALVES, R. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; ANDRADE NETO, C. O., ALEM SOBRINHO, P. A.; KATO M. T., COSTA, R. H. R., AISSE, M. M.; ZAIAT, M. Pós-tratamento de reatores anaeróbios por reatores com biofilme. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.** Belo Horizonte: [s.n] PROSAB, 2001. cap. 4, p. 171-278.

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

HARTLEY, K.; LANT, P. **Eliminating Non-Renewable CO<sub>2</sub> Emissions from Sewage Treatment: An Anaerobic Migrating Bed Reactor Pilot Plant Study.** *Biotechnology and Bioengineering*, v.95, n.3, p.384-398, 2006.

HENZE, M.; HARREMOËS, P.; JANSEN, J. L. C.; ARVIN, E. **Wastewater treatment: biological and chemical processes.** 2. ed. Berlim: Springer-Verlag, 1997, 383 p.

HER, J. J.; HUANG, J. S. (1995). Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. **Bioresource Technology**, v. 54, n. 1, p. 45-51, 1995.

HOUBRON, E.; TORRIJOS, M.; CAPDEVILLES, B. An alternative use of biogas applied at the water denitrification. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 115-122, 1999.

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

ISAACS, S. H.; HENZE, M. (1995). Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. **Water Research**, v. 29, n. 1, p. 77-89, 1995.

ISLAS-LIMA, S., THALASSO, F., GOMEZ-HERNANDEZ, J. **Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification.** *Water Res.* 38, 13–16, 2004.

LETTINGA, G. A good life environment for all through conceptual, technological and social innovations. **Water Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 1–9, 2006.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of gas absorption. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 1215-1220, dez. 1924. Disponível em: <<http://chemeng.iisc.ernet.in/courses/CH204/crepapers/iec24.pdf>>.

LI, W.; ZHAO, Q.; LIU, H. Sulfide removal by simultaneous autotrophic and heterotrophic desulphurization-denitrification process. **Jornal of Hazardous Materials**, v. 162, 2009.

MAGALHÃES, E. A.; SOUZA, S. N. M.; AFONSO, A. D. L.; SILVA, J. N. Desenvolvimento e avaliação de um sistema de purificação de biogás: influência da pressão e razão líquido/gás na absorção de CO<sub>2</sub>. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 14, n. 4, p. 226-237, 2006.

McCULLOUGH, B. D.; WILSON, B. On the accuracy of statistical procedures in Microsoft Excel 2003. **Computational Statistics and Data Analysis**, v. 49, p. 1244-1252, 2005.

MESCHNER, K. L.; HAMER, G. Denitrification by methanotrophic/ methylotrophic bacterial associations in aquatic environments. In: GOLTERMANN, H. L. (Ed.). **Denitrification in the Nitrogen Cycle**. Plenum Press: New York, 1985, p. 257-271.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. Nova York: McGraw Hill, 2003. 1819 p.

MODIN, O.; FUKUSHI, K.; YAMAMOTO, K. Denitrification with methane as external carbon source. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2726-2738, jun. 2007.

MORAES, B. S. **Utilização de sulfeto como doador de elétrons para a desnitrificação autotrófica aplicada ao tratamento de esgoto sanitário**. Tese (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MULLER, S.; MURRAY, D. B.; MACHNE, R. **A new dynamic model for highly efficient mass transfer in aerated bioreactors and consequences for  $K_{La}$  identification**. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 109, 2012.

NADAIS, H.; CAPELA, I.; ARROJA, L.; DUARTE, A. Effects of organic, hydraulic and fat shocks on the performance of UASB reactors with intermittent operation. **Water Science Technology**, v. 44, n. 4, p. 49-56, 2001.

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.

PANDOJA FILHO, J. L. R. **Remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogênio em reator aeróbio-anóxico de leito fixo (RAALF) aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio**. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

PAUSS A, ANDRE G, PERRIER M, GUIOT S R. **Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process**. *Appl. Environ Microbiol*, v.56, n.6, p.1636–1643, 1990.

POPEL, H. J.; WAGNER, M. Modelling of oxygen transfer in deep diffused aeration tanks and comparison with full scale plant data. **Water Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 71-80, 1994.

RAGHOEBARSING, A. A.; POL, A.; vande PAS-SCHOONEN, K. T.; SMOLDERS, A. J. P.; ETTWIG, K. F.; RIJPSTRA, I. C.; SCHOUTEN, S.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; OP DEN CAMP, H. J. M.; JETTEN, M. S. M.; STROUS, M. A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification. **Nature**, n. 440, p. 918-921, fev. 2006.

RAJAPAKSE, J.P.; SCUTT, J.E. Denitrification with natural gas and various new growth media. **Water Research**, v. 33, n. 18, p. 3723-3734, dez. 1999.

RHEE, G. Y.; FUHS, G. W. Wastewater denitrification with one-carbon compounds as energy source. **Jornal Water Pollut Control Fed**, v. 50, p. 2111-2119, 1978.

RUIZ, I. et al. Tratamiento anaerobio de aguas residuales urbanas a temperatura ambiente em digestores UASB de laboratorio y planta piloto. In: Seminário Latino Americano de Digestão Anaeróbia, 4, 2000, Recife. **Anais...** Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2000.

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

SÁNCHEZ, E., COLMENAREJO, M.F., VICENTE, J., RUBIO, A., GARCÍA, M.G., TRAVIESO, L., BORJA, R. Use of the water quality index and dissolved oxygen deficit as simple indicators of watersheds pollution. *Ecological Indicators* 7, 315–328. 2007.

SANTOS, S.G.; VARESCHE, M.B.A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Comparison of methanol, ethanol and methane as electron donors of denitrification. **Environmental Engineering Science**, v. 21, n. 3, p. 313-320, 2004.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotechnologia industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001, v. 2, p. 277-331.

SCHMIDELL, W.; SOARES, H.; ETCHEBEHERE, C.; MENES, R. J.; BERTOLA N.; CONTRERAS, E. **Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. Florianópolis: Tribo da Ilha, 2007, 720 p.

SCHMIDT, I.; SLIEKERS, O.; SCHMIDT, M.; BOCK, E.; FUERST, J.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S.; STROUS, M. New concepts of microbial treatment process for the nitrogen removal in wastewater. **FEMS Microbiology Reviews** , v. 27, n. 4, p. 481-492, out. 2003.

SIMÕES, F.S., MOREIRA, A.B., BISINOTI, M.C., GIMENEZ, S.M.N., YABE, M.J.S. Water quality index as a simple indicator of aquaculture effects on aquatic bodies. **Ecological Indicators** V. 8, p. 476–484. 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**. 2010. 127 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L.; AQUINO, S. F. **Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions**. In: 12th WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, 2010, Guadalajara, Jalisco – México. *Proceedings...*México: IWA, 2010a.

SOUZA, G. S. **Introdução aos modelos de regressão linear e não-linear**. Brasília: EMBRAPA-SPI/EMBRAPA-SEA, 1998. 489 p.

SUBLETTE, K. L.; KOLHATKAR, R.; RATERMAN, K. Technological aspects of the microbial treatment of sulfide-rich wastewater: A case study. **Biodegradation**, vol. 9, 1998.

SUN, F.; DONG, W.; SHAO, M.; LV, X.; LI, J.; PENG, L.; WANG, H. Aerobic methane oxidation coupled to denitrification in a membrane biofilm reactor: Treatment performance and the effect of oxygen ventilation. **Bioresource Technology**. 2013.

SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. **Bioresource Technology**, v. 61, n. 2, p. 151-157, ago. 1997.

THALASSO, F.; VALLECILLO, A.; GARCÍA-ENCINA, P.; FDZ-POLANCO, F. The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification. **Water Research**, v. 31, n. 1, p. 55-60, jan. 1997.

van HAANDEL, A.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgoto. Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: EPGRAF, 1994, 240 p.

van HAANDEL, A. C. e MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para projetos e operações**. Campina Grande: Epgraf, 1999.

van HAANDEL, A.; KATO, M.; von SPERLING, M. Remoção Biológica de Nitrogênio: Aplicações para o Sistema de Lodo Ativado. In: MOTA, S. B.; von SPERLING (Coord).

**Nutrientes de esgoto sanitário:** utilização e remoção. Rio de Janeiro: PROSAB, 2009. cap. 6, p. 174-226.

VERONEZ, F. A. **Desempenho de um reator UASB tratando esgoto sanitário e realizando concomitantemente o adensamento e a digestão do lodo de descarte de biofiltros aerados submersos.** 2001. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2001.

VICTORIA, J. A. R. **Filtro biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB.** 2006. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

von SPERLING, M. **Princípios básicos do Tratamento de Esgotos.** Belo Horizonte: DESA/UFMG, v. 2, 1996. 211p.

von SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. In: **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. v.1, 452 p.

WAKI, M.; SUZUKI, K.; OSADA, T.; TANAKA, Y.; IKE, M.; FUJITA, M. Microbiological activities contributing to nitrogen removal with methane: effects of methyl fluoride and tungstate. **Bioresource Technology**, v. 94, n. 3, p. 339–343, set. 2004.

WAKI, M.; SUZUKI, K.; OSADA, T.; TANAKA, Y.; 2005. Methane-dependent denitrification by a semi-partitioned reactor supplied separately with methane and oxygen. **BioresourceTechnology**, v. 96, n. 8, p. 921–927, mai. 2005.

WERNER, M.; KAYSER, R. Denitrification with biogas as external carbon source. **Water Science Technology**, v. 23, n. 4-6, p. 701–708, 1991.

ZAIAT, M. **Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias.** 1996. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.