

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

LARISSA BASTOS PAULINO

PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS E TRANSFERÊNCIA DE DIÓXIDO DE
CARBONO PARA SUPLEMENTAÇÃO NUTRICIONAL DE CULTURAS
ALGÁCEAS EM COLUNAS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS -
LÍQUIDO

VITÓRIA/ES

2020

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

LARISSA BASTOS PAULINO

PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS E TRANSFERÊNCIA DE DIÓXIDO DE
CARBONO PARA SUPLEMENTAÇÃO NUTRICIONAL DE CULTURAS
ALGÁCEAS EM COLUNAS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS -
LÍQUIDO

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental da
Universidade Federal do Espírito
Santo como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Ambiental.

Orientação: Prof. Dr. Ricardo Franci
Gonçalves

Co-orientação: Prof^a. Dra. Raquel
Machado Borges

VITÓRIA/ES

2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, que guia todas as ações da minha vida.

Aos meus pais, Hosana e Carlos Magno, e minha irmã, Bruna, pela força, incentivo, amor e apoio que me deram ao longo dessa caminhada.

Ao meu namorado, Lucas, pelos momentos de distração, ajuda, paciência e apoio. Obrigada por ser meu ombro amigo, por sempre me incentivar a me desafiar e confiar no meu potencial.

Ao meu orientador, Ricardo Franci, pela oportunidade concedida, confiança, paciência e orientações sempre importantes.

À minha coorientadora, Raquel Borges, pela atenção e todos os ensinamentos.

Ao Rodrigo Oss, por me ensinar e ouvir com paciência e boa vontade, sempre disposto a ajudar, e pelas dicas enriquecedoras. Agradeço especialmente por ter me ensinado as técnicas cromatográficas, fundamentais ao meu trabalho, e por toda a ajuda na construção das colunas.

À minha amiga Janaína pelo carinho, amizade, conselhos e, especialmente, por ter me incentivado a me aproximar e confiar minha vida em Deus.

Aos meus amigos Ludimila, Lorenzo, Carol, Rodolfo e Constansa pelo companheirismo, ajuda e pelos momentos vividos durante a pesquisa.

Aos meus amigos do Núcleo Água, Thaís, Mário, Regiani, Natan, Gabriela, Gabriel, Tatiana, Laila, Wallace e Renan pelos momentos compartilhados.

À professora Nátaly Jiménez Monroy, pela ajuda na análise estatísticas dos resultados.

Aos meus amigos pessoais e familiares por sempre estarem presentes na minha vida e entenderem os momentos de ausência.

E todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para esta pesquisa.

RESUMO

Esta pesquisa objetivou estudar a influência da configuração de uma coluna de bolhas, preenchida com efluente de uma lagoa de alta taxa que trata o efluente de um reator anaeróbio do tipo UASB, em relação à purificação do biogás. A purificação do biogás utilizando processos à base de microalgas possibilita a transferência de CO_2 para a fase líquida, impedindo sua emissão para a atmosfera além de aumentar o potencial energético do biogás, e proporciona, simultaneamente, a recuperação do CO_2 como biomassa microalgácea. Verificou-se o efeito da configuração da coluna variando o tipo de difusor (de bolhas finas e de bolhas grossas) e o efeito da presença de enchimento com um meio granular sintético de distribuição aleatória constituído por pedaços de tubos corrugados de polietileno de alta densidade. Para isso foram dimensionadas e construídas duas colunas: uma de bolhas finas, sem enchimento, e outra de bolhas grossas, com enchimento. Variou-se, também, a altura da coluna de líquido (0,55, 1,55 e 2,55 m) e a taxa de aplicação de biogás (2,12, 5,31, 10,6, 15,91 e 21,22 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). O aumento da taxa de aplicação de injeção do biogás proporcionou maior incremento da concentração de gás carbônico no meio líquido e um aumento dos valores do coeficiente volumétrico de transferência global K_{La} para o CO_2 na coluna de bolhas finas sem enchimento (3,58, 4,13, 6,22, 6,92 e 10,48 h^{-1} para as taxas de aplicação de 2,12, 5,31, 10,6, 15,91 e 21,22 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente) e na coluna de bolhas grossas com enchimento (2,71, 7,51, 9,44, 14,53 e 14,93 h^{-1} para as taxas de aplicação de 2,12, 5,31, 10,6, 15,91 e 21,22 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente). Adicionalmente, o aumento da taxa de aplicação acarretou no aumento da capacidade global de transferência (STR) para a coluna de bolhas finas sem enchimento (0,17, 0,33, 0,51, 0,75 e 1,05 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ para as taxas de aplicação de 2,12, 5,31, 10,6, 15,91 e 21,22 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente) e para a coluna de bolhas grossas com enchimento (0,15, 0,68, 0,86, 1,39 e 2,17 para as taxas de aplicação de 2,12, 5,31, 10,6, 15,91 e 21,22 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente). No entanto, o aumento da taxa de aplicação reduziu, de forma geral, a eficiência de transferência de massa (STE) 39,2, 29,5, 22,9, 22,6 e 23,7 % para a coluna de bolhas finas sem enchimento nas taxas de aplicação de 2,12, 5,31, 10,6, 15,91 e 21,22 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, para a coluna de bolhas grossas com enchimento, houve um aumento da STE de 34,33, 61,40, 38,74, 41,53 e 48,75 %, nas taxas de aplicação de 2,12, 5,31, 10,6, 15,91 e 21,22 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente. A altura da coluna de líquido apresentou influência nos parâmetros de transferência, sendo que o aumento da altura proporcionou maiores valores dos coeficientes cinéticos. De forma geral, a coluna de bolhas grossas com enchimento apresentou melhor desempenho que a coluna de bolhas finas sem enchimento. Os resultados sugerem que o enchimento tenha atuado como anteparo à passagem das bolhas, evitando a coalescência, quebrando as bolhas em bolhas menores e aumentando o tempo de detenção do gás na coluna. Por outro lado, as duas colunas apresentaram maiores valores de K_{La} para o metano com o aumento da taxa de aplicação, assim como o percentual de perda que variou entre 6,33 a 27,82 %. Apesar de a coluna de bolhas grossas com enchimento ter apresentado maiores valores de K_{La} , as duas configurações de colunas apresentaram perdas de metano similares. Estimou-se o potencial energético do biogás bruto e purificado para cada coluna, e os resultados indicaram que, para a coluna de bolhas grossas, não foi vantajosa a purificação do biogás devido à alta absorção de oxigênio e à perda de metano; portanto, a produção máxima de energia foi do biogás bruto (72, 7W). Por outro lado, para a coluna de bolhas finas, a purificação do biogás obteve melhores resultados, tendo o seu valor máximo (79,38 W) para a taxa de aplicação de

biogás de $2,71 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Ainda, para todas as taxas de aplicação testadas em ambas as colunas, os resultados indicaram um balanço positivo de energia.

Palavras-Chave: biogás, microalgas, transferência de massa, coluna de bolhas, aproveitamento energético

ABSTRACT

This research aimed to study the influence of the variation of the configuration of a column of bubbles, filled with effluent from a high rate algae pond treating anaerobic effluent from UASB, regarding biogas purification. The effect of the column configuration was verified by varying the type of diffuser (fine and thick bubbles) and the effect of the presence of packing. The purification of biogas using microalgae-based processes allows the transfer of CO₂ to the liquid phase, preventing its emission to the atmosphere, as well as increasing the energy potential of biogas, while simultaneously providing the recovery of CO₂ as algal biomass. The effect of column configuration by varying the type of diffuser (thin and thick bubbles) and the effect of the presence of packing using a randomly distributed synthetic granular medium consisting of pieces of high-density polyethylene corrugated tubes was verified. Thereunto, two columns were designed and constructed: one of thin bubbles, without packing, and another of thick bubbles, with packing. The height of the liquid column (0.55, 1.55 and 2.55 m) and the biogas aeration flow rate (2.12, 5.31, 10.6, 15.91 e 21.22 m³.m⁻².h⁻¹) were also varied. The increase of the biogas injection flow presented a greater increase of the carbon dioxide concentration in the liquid medium and an increase of the values of the volumetric coefficient of global transfer K_{La} to the CO₂ in the fine bubble column without packing (3.58, 4.13, 6.22, 6.92 and 10.48 h⁻¹ for flow rates of 2.12, 5.31, 10.6, 15.91 e 21.22 m³.m⁻².h⁻¹, respectively) and in the thick bubble column with packing (2.71, 7.51, 9.44, 14.53 and 14.93 h⁻¹ for flow rates of 2.12, 5.31, 10.6, 15.91 e 21.22 m³.m⁻².h⁻¹, respectively). In addition, the increase in the flow rate resulted in an increase in overall transfer capacity (STR) for the fine bubble column without packing (0.17, 0.33, 0.51, 0.75 and 1.05 gh⁻¹ for flow rates of 2.12, 5.31, 10.6, 15.91 e 21.22 m³.m⁻².h⁻¹, respectively) and for the bubble column with packing (0.15, 0.68, 0.86, 1, 39 and 2.17 for flow rates of 2.12, 5.31, 10.6, 15.91 e 21.22 m³.m⁻².h⁻¹ respectively), however, reduced the mass transfer efficiency (STE) 39, 24, 29.54, 22.95, 22.60 and 23.68% for the fine bubble column without packing at 2.12, 5.31, 10.6, 15.91 e 21.22 m³.m⁻².h⁻¹, respectively. On the other hand, for the column filled with thick bubbles, there was an increase in the STE of 34.33, 61.40, 38.74, 41.53 and 48.75%, in flows of 2.12, 5.31, 10.6, 15.91 e 21.22 m³.m⁻².h⁻¹, respectively. The height of the liquid column had influence on the transfer parameters, and the height increase presented higher values of the kinetic coefficients. Overall, the thick bubble column with packing performed better than the thin bubble column without packing. This result was related to the presence of packing, which acted as a barrier to the passage of the bubbles, avoiding coalescence and increasing the detention time. On the other hand, the columns presented higher K_{La} values for methane with increasing biogas flow rate, as well as the percentage of loss of methane ranging from 6.33 to 27.82%. Although the filled bubble column had higher K_{La} values, both column configurations showed similar methane losses. The energetic potential of the crude and purified biogas for each column was estimated, and the results indicated that for the thick bubble column the biogas purification was not advantageous due to the high oxygen uptake and methane loss; therefore, the maximum energy production was from crude biogas (72.67W). On the other hand, for the fine bubble column, biogas purification obtained better energy results than crude biogas, having its maximum value (79.38 W) for the biogas flow rate of 2.71 m³.m⁻².h⁻¹. Also, for all flows tested in both columns, the results indicated a positive energy balance.

Keywords: biogas, microalgae, mass transfer, bubble column, energy recovery.

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
BFSE	Coluna de bolhas finas sem enchimento
BGCE	Coluna de bolhas grossas com enchimento
C/N	Relação entre o carbono e o nitrogênio
CB	Coluna de Bolhas
CESAN	Companhia Espírito Santense de Saneamento
CH ₄	Metano
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO ₂	Gás carbônico
CO ₃ ²⁻	Íon carbonato
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C _s	Concentração de saturação observada
C _s *	Concentração de saturação teórica
DEE	Demanda Energética
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EROI	Energia de Retorno sobre o Investimento
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ O	Molécula de água
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
HCO ₃ ⁻	Íon bicarbonato
K _{La}	Coeficiente volumétrico de transferência
KWh	Kilowatt hora
L/G	Relação entre vazão de líquido e vazão de gás
Labsan	Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Espírito Santo
LAT	Lagoa de Alta Taxa
N ₂	Gás nitrogênio
O ₂	Oxigênio
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial hidrogeniônico
SO ₄ ²⁻	Ânion sulfato
SST	Sólidos Suspensos Totais
STE	Specific Transfer Efficiency (Eficiência específica de transferência)
STR	Specific Transfer Rate (Capacidade específica de transferência)
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos
UASB	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. ...	17
Figura 3.2– Princípio do processo de funcionamento da simbiose algal-bacteriana em lagoas de alta taxa.	19
Figura 3.3- Fotobiorreatores usados para crescimento de microalgas: (a) lagoa de alta taxa, (b) tipo placa plana, (c) tipo tubular inclinado e (d) tipo horizontal.	20
Figura 3.4 – Espécies do CO ₂ em meio aquoso.....	31
Figura 3.5 - Representação esquemática da teoria dos dois filmes.....	44
Figura 4.1 - Estação piloto de tratamento de esgoto.....	47
Figura 4.2 – Reator UASB em escala piloto.	48
Figura 4.3– Lagoas de alta taxa em escala piloto.	48
Figura 4.4 – Reservatório de biogás.	49
Figura 4.5 – Coluna de transferência.	53
Figura 4.6 – Material de enchimento.....	53
Figura 4.7 – Difusor de bolhas finas (A) de bolhas grossas (B).....	54
Figura 4.8 – Medidor de vazão.....	54
Figura 4.9 – Fluxograma do processo experimental.	55
Figura 4.10 - Sistema de tratamento de esgoto sanitário composto por UASB associado a LATs.	56
Figura 4.11 – Medidor de biogás.....	58
Figura 4.12 – Esquema do aparato experimental.	61
Figura 5.1 – Balanço de massa de DQO no UASB.....	68
Figura 5.2 – Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das taxas de aplicação e das alturas testadas em relação ao tempo para a coluna de bolhas finas.	75
Figura 5.3– Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das taxas de aplicação e das alturas testadas em relação ao tempo para a coluna de bolhas grossas.	76
Figura 5.4– Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das taxas de aplicação do biogás e dos tempos testados em relação à altura da coluna de líquido para a coluna de bolhas finas.	76
Figura 5.5– Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das taxas de aplicação e dos tempos testados em relação à altura da coluna de líquido para a coluna de bolhas grossas.	77
Figura 5.6 – Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das alturas e dos tempos testados em relação à taxa de aplicação do biogás para a coluna de bolhas finas.	77
Figura 5.7– Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das alturas e dos tempos testados em relação à taxa de aplicação do biogás para a coluna de bolhas grossas.....	78
Figura 5.8- Evolução do K _{La} em função da taxa de aplicação de biogás injetada para a coluna de bolhas finas sem enchimento.	80
Figura 5.9 - Evolução do K _{La} em função da taxa de aplicação de biogás injetada para a coluna de bolhas grossas com enchimento.....	81
Figura 5.10 - Variação do K _{La} global em função da taxa de aplicação de biogás.....	82

Figura 5.11 - Variação da concentração de saturação (C_s) em função da taxa de aplicação de biogás para a coluna de bolhas finas sem enchimento.	84
Figura 5.12 - Variação da concentração de saturação (C_s) em função da taxa de aplicação de biogás para a coluna de bolhas grossas com enchimento.	84
Figura 5.13 - Variação da concentração de saturação (C_s) global em função da taxa de aplicação de biogás.	85
Figura 5.14 – Dinâmica de crescimento da concentração de CO_2 dissolvido na fase líquida pra a coluna de bolhas finas sem enchimento.	87
Figura 5.15 – Dinâmica de crescimento da concentração de CO_2 dissolvido na fase líquida pra a coluna de bolhas grossas com enchimento.	87
Figura 5.16 – Variação da STR em função da taxa de aplicação de biogás aplicada.	89
Figura 5.17 – Comportamento da STE em função da taxa de aplicação de biogás aplicada.	90
Figura 5.18 - Box-plot da variação da concentração de metano dissolvido média das alturas e das taxas de aplicação testadas em relação ao tempo para a coluna de bolhas finas (A) e para a coluna de bolhas grossas (B).	94
Figura 5.19 – Box-plot da variação da concentração de metano dissolvido média das alturas e dos tempos testados em relação à taxa de aplicação do biogás para a coluna de bolhas finas.	95
Figura 5.20 – Box-plot da variação da concentração de metano dissolvido média das alturas e dos tempos testados em relação à taxa de aplicação do biogás para a coluna de bolhas grossas.	95
Figura 5.21 – Box-plot da variação da concentração de metano dissolvido média das taxas de aplicação e dos tempos testados em relação à torneira de amostragem para a coluna de bolhas finas.	96
Figura 5.22 – Box-plot da variação da concentração de metano dissolvido média das taxas de aplicação e dos tempos testados em relação à torneira de amostragem para a coluna de bolhas grossas.	96
Figura 5.23 - Variação do K_{La} em função da taxa de aplicação de biogás injetada para a coluna de bolhas finas sem enchimento.	98
Figura 5.24 - Variação do K_{La} em função da taxa de aplicação de biogás injetada para a coluna de bolhas grossas com enchimento.	99
Figura 5.25 - Variação do K_{La} global para o metano em função da taxa de aplicação de biogás.	100
Figura 5.26 - Variação da STE em função da taxa de aplicação de biogás.	101
Figura 5.27 – Teor de gás carbônico no biogás purificado na coluna de bolhas finas.	107
Figura 5.28 – Teor de gás carbônico no biogás purificado na coluna de bolhas grossas.	108
Figura 5.29 – Teor de oxigênio no biogás purificado na coluna de bolhas finas.	108
Figura 5.30 – Teor de oxigênio no biogás purificado na coluna de bolhas grossas.	108
Figura 5.31 – Potencial energético do biogás nas taxas de aplicação testadas para a coluna de bolhas finas.	110
Figura 5.32 – Potencial energético do biogás nas taxas de aplicação testadas para a coluna de bolhas grossas.	110
Figura 5.33 – Índice de Retorno Energético sobre o Investimento (EROI) para a coluna de bolhas finas.	112
Figura 5.34 – Índice de Retorno Energético sobre o Investimento (EROI) para a coluna de bolhas grossas.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Constantes de Henry para os principais gases do biogás.....	25
Tabela 3.2 - Artigos experimentais que utilizaram lagoa de alta taxa unida à coluna de transferência para purificação do biogás.....	36
Tabela 3.3 - Variáveis que influenciam a transferência de massa.	46
Tabela 4.1 – Valores médios dos parâmetros operacionais do UASB.....	56
Tabela 4.2 – Valores médios dos parâmetros operacionais de cada LAT.	56
Tabela 4.3 – Características físico-químicas do afluente e do efluente do reator UASB.	57
Tabela 4.4- Metodologias das análises feitas durante o período experimental.....	58
Tabela 5.1– Composição do biogás produzido no reator UASB.....	65
Tabela 5.2 – Concentrações médias de hidrogênio, metano, gás carbônico e oxigênio de diferentes estudos.....	66
Tabela 5.3 – Características do meio de cultivo da LAT.....	69
Tabela 5.4 – Matriz de correlação entre os parâmetros analisados na LAT.....	71
Tabela 5.5 – Concentrações médias de dióxido de carbono dissolvido dos ensaios de transferência.	72
Tabela 5.6 – Parâmetros de transferência para o dióxido de carbono obtidos para cada coluna.	79
Tabela 5.7 – Proporção da concentração de saturação experimental e teórica para a coluna de bolha fina sem enchimento.....	85
Tabela 5.8 – Proporção da concentração de saturação experimental e teórica para a coluna de bolha grossa com enchimento.	86
Tabela 5.9 – Matriz de correlação entre os parâmetros C_s e K_{La} e variáveis ambientais medidas para a coluna de bolhas finas sem enchimento.....	88
Tabela 5.10 – Matriz de correlação entre os parâmetros C_s e K_{La} e variáveis ambientais medidas para a coluna de bolhas grossas com enchimento.	88
Tabela 5.11 – Concentrações médias de metano dissolvido.	92
Tabela 5.12 – Parâmetros de transferência para o metano obtidos para cada coluna.....	97
Tabela 5.13 – Matriz de correlação entre o K_{La} para o metano e variáveis ambientais medidas para a coluna de bolhas finas sem enchimento.....	102
Tabela 5.14 – Matriz de correlação entre o K_{La} para o metano e variáveis ambientais medidas para a coluna de bolhas grossas com enchimento.	102
Tabela 5.15 – Composição do biogás ao longo do tempo.	104
Tabela 5.16 - Composição do biogás para as taxas de biogás testadas.....	110

SUMÁRIO

1. Introdução	13
2. Objetivos.....	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos Específicos.....	15
3. Revisão Bibliográfica	16
3.1. Biotecnologias de Tratamento de Esgoto Sanitário	16
3.2. Microalgas	20
3.3. Biogás	22
3.3.1. Solubilidade dos gases do biogás	24
3.3.2. Geração de energia a partir do biogás	26
3.4. Purificação do biogás utilizando fotobiorreatores.....	27
3.4.1. Purificação do Biogás: Sistema Interconectado de Lagoa de Alta Taxa e Coluna de Transferência.....	35
3.5. Absorção.....	43
3.5.1. Princípios da transferência de massa no sentido gás-líquido	43
3.5.1.2. Variáveis de transferência de massa	44
4. Materiais e métodos.....	47
4.1. Parque Experimental.....	47
4.2. Descrição da instalação experimental.....	47
4.2.1. Colunas de transferência.....	49
4.2.1.1. Diâmetro da bolha.....	49
4.2.1.3. Cálculo da Altura da Coluna de Transferência	50
4.2.1.4. Cálculo do diâmetro da coluna.....	52
4.3. Procedimentos de operação e controle.....	55
4.3.1. Taxa de aplicação do biogás nas colunas de transferência.....	57
4.3.2. Características físico-químicas do esgoto bruto e do efluente anaeróbio.....	57
4.5. Ensaio de transferência de massa	59
4.6. Determinação da perda de metano para o meio líquido via cromatografia gasosa...	60
4.7. Caracterização do biogás bruto e tratado	60
4.8. Estimativa dos parâmetros de transferência de massa de dióxido de carbono e do metano no sentido gás-líquido em diferentes condições operacionais	61
4.9. Cálculo da capacidade específica de transferência (STR) e da eficiência específica de transferência (STE)	62
4.10. Potencial de geração de energia elétrica a partir do biogás.....	63

4.11.	Análise Estatística	64
5.	Resultados e Discussão	65
5.1.	Caracterização do biogás bruto.....	65
5.2.	Características físico-químicas do meio de cultivo da lagoa de alta taxa	69
5.3.	Determinação da concentração de saturação (C_s) e o coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida (K_La).....	71
5.4.	Capacidade específica de transferência (STR) e eficiência específica de transferência (STE) 89	
5.5.	Influência da taxa de aplicação de biogás e da altura da torneira em relação à perda de metano	91
5.6.	Purificação do biogás e potencial energético do sistema	103
6.	Conclusão	114
7.	Recomendações	116
8.	Referências	117

1. Introdução

A crescente escassez dos recursos hídricos e energéticos tem alavancado o desenvolvimento de uma nova concepção de tratamento de águas residuárias. Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), antes limitadas a atender aos padrões legais para o lançamento de efluente em corpos d'água, agora são construídas ou adaptadas visando à recuperação de recursos advindos do próprio processo. O conceito de economia circular, que possui como principal objetivo a autorregeneração do processo e aproveitamento dos resíduos como matéria prima (PUYOL et al., 2017), aliado ao conceito NEXUS (relações entre água-energia-alimento), que visa melhorar o acesso aos serviços de água, bem como energia e alimentos (GARCIA; YOU, 2017), vêm sendo estudados para otimizar de forma sustentável diversos processos (BROUWER et al., 2018; MASI; RIZZO; REGELSBERGER, 2018). A aplicação dos conceitos em uma estação de tratamento de esgoto objetiva, dentre outros, a produção de água de reuso, bem como a recuperação de valiosos produtos como biopolímeros, nutrientes e energia.

A recuperação de energia através dos biocombustíveis é uma promissora linha de aproveitamento de recursos advindos do processo de tratamento de esgoto. Dentre os biocombustíveis, o biogás se encontra em uma posição de destaque por ser uma tecnologia ambientalmente amigável (YANG et al., 2017) e por seu elevado potencial para aliviar a dependência do mundo de combustíveis fósseis (BAHR et al., 2014). Países de clima quente como Brasil possuem um grande potencial para a produção de biogás devido à variedade de biomassa vegetal produzida, além de possuir diversas fontes de água residuária como a doméstica, a industrial e a agroindustrial (COLDEBELLA, 2006).

O metano produzido na decomposição anaeróbia, entretanto, está sempre associado ao gás carbônico (CO_2) e ao sulfeto de hidrogênio (H_2S), além de outros elementos traços contaminantes, cuja mistura gasosa é denominada biogás. A presença de CO_2 aumenta o custo de transporte do biogás e diminui seu potencial energético, enquanto o H_2S limita sua utilização por ser um gás tóxico e corrosivo (POSADAS et al., 2015). Dessa forma, é crucial uma etapa de retirada das impurezas do biogás para sua utilização.

Existem diversas tecnologias físico-químicas para purificação do biogás, caracterizadas pelos altos custos de operação e por serem pouco ecológicas (BAHR et al., 2014). A purificação biológica do biogás utilizando um consórcio de algas e bactérias em fotobiorreatores é uma alternativa menos custosa e mais vantajosa do ponto de vista ambiental. Esta solução promove a remoção simultânea de H_2S e CO_2 a baixo custo energético e baixo impacto ambiental (BAHR et al., 2014). A purificação do biogás utilizando fotobiorreatores ocorre devido à capacidade de remoção fotossintética do CO_2 pelas microalgas, com a concomitante produção de oxigênio que pode acarretar a oxidação do H_2S a SO_4^{2-} (MEIER et al., 2018; TOLEDO-CERVANTES et al., 2016). A utilização de fotobiorreatores para tratamento de águas residuárias, aliada à purificação do biogás, promove uma maior recuperação de recursos, visto que além da produção de água de reuso, há ainda a utilização dos nutrientes da água residuária e do suplemento de carbono inorgânico, fornecido pela limpeza do biogás, para o crescimento da biomassa permitindo que uma maior quantidade de biogás possa ser produzida (ALCÁNTARA; GARCÍA-ENCINA; MUÑOZ, 2015; BAHR et al., 2014; GARCÍA; YOU, 2018; PUYOL et al., 2017).

A purificação do biogás utilizando fotobiorreatores pode ser feita de forma direta, borbulhando o biogás diretamente no fotobiorreator ou de forma indireta, utilizando uma interconexão entre

um fotobiorreator e uma coluna de transferência gás-líquido. Apesar de mais antigo, o processo de purificação direta em fotobiorreatores fechados apresenta uma grande restrição operacional devido à alta concentração de oxigênio dissolvido presente no meio. Desse modo, há uma elevada absorção de O_2 pelo biogás, acarretando em riscos de explosão do sistema (MEIER et al., 2017). Por outro lado, em processos com coluna de transferência há a possibilidade de se restringir a massa de líquido em contato com o biogás, impedindo, por consequência, que elevadas transferências de O_2 aconteçam sem que a eficiência do processo de remoção de CO_2 e H_2S seja prejudicada (BAHR et al., 2014; MEIER et al., 2015).

A otimização do processo de remoção de impurezas do biogás utilizando a interconexão de um fotobiorreator e colunas de transferência de massa vêm sendo amplamente estudada. Nesse contexto, pesquisas foram desenvolvidas a fim de se estudar a influência do modo de operação da coluna (TOLEDO-CERVANTES et al., 2017a), do tipo de coluna (BAHR et al., 2014), da razão de vazão de entrada do líquido pela vazão de entrada de gás (razão L/G) (POSADAS et al., 2016; SEREJO et al., 2015; TOLEDO-CERVANTES et al., 2016, 2018), da concentração de carbono inorgânico no meio líquido (POSADAS et al., 2015b; RODERO et al., 2018), da alcalinidade (RODERO et al., 2018a) e do fotoperíodo (FRANCO-MORGADO et al., 2017; MEIER et al., 2017) na purificação do biogás. Entretanto, não há conhecimento de algum estudo que tenha avaliado a influência das configurações da coluna de transferência, como a altura, no processo de purificação do biogás em colunas com e sem enchimento. Também não foram encontrados registros de estudos que tenham comparado a influência do diâmetro da bolha na remoção de CO_2 em ambas as colunas.

Inserido no conceito da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) NEXUS concebida pela equipe do Núcleo Água (UFES), onde há o aproveitamento de energia, nutrientes e água para reuso, em um sistema composto pela associação em série de uma etapa de tratamento preliminar, seguido por um reator UASB, duas lagoa de alta taxa e, por fim, uma etapa de separação sólido – líquido para coleta e recirculação das microalgas, este trabalho teve como objetivo a implantação de colunas de transferência na lagoa de alta taxa para a purificação do biogás, a fim de estimar o aumento do potencial energético do biogás e estudar a transferência de CO_2 do biogás para o meio líquido da lagoa de alta taxa, que pode atuar como suplemento de carbono para as microalgas, durante a purificação do biogás.

Portanto, neste trabalho foi avaliado o efeito da variação da vazão de entrada do efluente derivado da lagoa de alta taxa para a purificação do biogás, utilizando duas configurações diferentes de colunas de transferência, coluna com e sem enchimento. Além disso, foi estudada a influência da altura da coluna e do diâmetro do difusor na purificação do biogás.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Estudar a influência das condições operacionais e da configuração de uma coluna de transferência gás-líquido, preenchida com o efluente de uma lagoa de alta taxa que trata o efluente de um reator anaeróbio do tipo UASB, na purificação do biogás.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência da configuração da coluna de transferência gás-líquido na capacidade de transferência de massa, na concentração de saturação do meio líquido (C_s) e no coeficiente de transferência de massa (K_{La}) do CO_2 em relação à altura da lâmina de líquido, tipo de difusor de biogás (bolha fina ou grossa) e enchimento com meio granular.
- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais na capacidade de transferência de massa na concentração de saturação do meio líquido (C_s) e no coeficiente de transferência de massa (K_{La}) do CO_2 em relação e taxa de aplicação do biogás na coluna de transferência.
- Determinar a capacidade específica de transferência de massa (STR) e a eficiência específica de transferência de massa (STE) para o CO_2 e o CH_4 a fim de estimar a transferência dos gases para o meio líquido.
- Estimar a capacidade de geração de energia do biogás produzido na estação e a Energia de Retorno sobre o Investimento (EROI) para uma ETE NEXUS dotada de reatores UASB e lagoas de alta taxa com e sem purificação de biogás.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Biotecnologias de Tratamento de Esgoto Sanitário

Em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) de lodos ativados convencionais o principal objetivo é cumprir as legislações vigentes para lançamento do efluente em corpos hídricos, como a CONAMA 430/2011. Entretanto, como resultado dos desafios enfrentados pelo mundo a respeito dos recursos hídricos e energéticos surge o novo conceito de Estação de Tratamento de Esgoto Sustentável que não mais trata o esgoto como uma visão higienista no qual o esgoto é visto apenas como um rejeito derivado da atividade humana (GARCIA; YOU, 2017; PUYOL et al., 2017; XU et al., 2017). Nessa nova visão une-se o conceito nexus com a economia circular, o esgoto passa a ser considerado uma fonte de recursos em que se é possível, através do seu tratamento, a recuperação de energia e nutrientes, a produção de água de reuso e a minimização da produção de resíduos e do uso de recursos não renováveis (MCCARTY; BAE; KIM, 2011; MO; ZHANG, 2013; VAN DER HOEK; DE FOIJ; STRUKER, 2016).

Nesse sentido, as tecnologias anaeróbias são consideradas uma das soluções mais promissoras para a recuperação de recursos (HALTAS et al., 2017; LI; YU, 2016), principalmente no âmbito energético com a possibilidade de se auto sustentar com a energia produzida e até se tornar um potencial produtor de energia (JENICEK et al., 2013; MCCARTY; BAE; KIM, 2011). A produção de energia por processos anaeróbios, utilizando o biogás, além de apresentar menores custos, apresenta também menores impactos ambientais (MO; ZHANG, 2013).

Nos processos anaeróbios de tratamento, a matéria orgânica é biodegradada na ausência de oxigênio gerando como subprodutos um gás rico em metano, biogás, e um lodo já estabilizado (CHERNICHARO et al., 2015). O processo de decomposição anaeróbia é desenvolvido por uma sequência de reações divididas em quatro fases subsequentes: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Além disso, a presença de compostos de enxofre como sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados no meio dá origem à sulfetogênese (CHERNICHARO, 2007) (Figura 3.1).



Na primeira etapa, hidrólise, ocorre a degradação dos compostos complexos em compostos simples, por bactérias digestoras. Os compostos gerados no processo de hidrólise são convertidos, na etapa acidogênica, em substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis de cadeia curta, álcoois, ácido láctico, etc. Na acetogênese, ocorre a digestão dos ácidos e álcoois produzidos na acidogênese em ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono por bactérias acetogênicas. Para a fase metanogênica, a conversão dos compostos gerados na acetogênese depende da concentração de hidrogênio no meio. Uma alta concentração de hidrogênio está associada à formação de acetato, podendo levar a uma diminuição do pH, sendo necessária a presença de arqueas metanogênicas hidrogenotróficas para produzirem metano a partir do hidrogênio. Por sua vez, a produção de metano também pode ocorrer a partir do ácido acético através das arqueias acetotróficas. Entretanto, os ácidos orgânicos e o hidrogênio produzidos na acetogênese podem ser convertidos em sulfetos por bactérias redutoras de sulfato (APPELS et al., 2008; CHERNICHARO, 2007; METCALF e EDDY, 2003; SOUZA, 2010). Segundo SOUZA (2010) as bactérias sulfatoreduzoras competem com as arqueias metanogênicas e acetogênicas e a magnitude dessa competição está principalmente relacionada a aspectos como o pH e a relação DQO/SO_4^{2-} .

De acordo com Lettinga (2006) o reator UASB (Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente, do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) é a opção mais relevante de tratamento anaeróbio de águas residuárias no Brasil. De fato, a aplicação de reatores UASB para o tratamento de esgoto doméstico aumentou em grande parte nas últimas décadas, especialmente na América Latina e na Índia (CHERNICHARO et al., 2018). Os reatores UASB têm sido aplicados predominantemente em regiões tropicais um vez que a hidrólise de composto orgânicos particulados e a metanogênese são favorecidas por altas temperaturas (KATO et al., 1994). Gao, She e Jin (2007) encontraram uma atividade metanogênica específica (AME) 2 a 8 vezes mais alta a 37 °C do que a 12 °C, e a taxa de hidrólise de 1ª ordem foi cerca de 7 a 14 vezes maior a 37 °C do que a de 12 °C.

A construção do reator UASB é simples e o reator possui baixa requisição de manutenção (MAHMOUD et al., 2004). Comparado ao sistema de lodos ativados, o tratamento anaeróbio de águas residuais economiza energia e custos operacionais, produz menos resíduos (lodo) e gera energia na forma de metano (XU et al., 2018). Entretanto, segundo Souza (2010) o grande mérito do reator UASB está no tratamento de águas residuárias com baixos tempos de detenção hidráulica (TDH) e elevados tempos de retenção de sólidos (TRS).

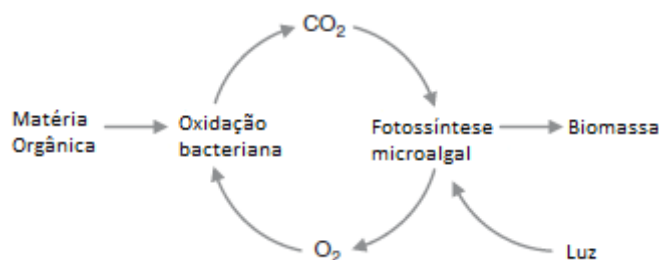
Os reatores UASB são unidades de tratamento anaeróbio que se prestam fundamentalmente à remoção de matéria orgânica carbonácea em suspensão ou dissolvida nas águas residuárias (LOBATO, 2011). O seu princípio de funcionamento consiste no fluxo ascensional de esgoto que atravessa uma região de lodo, na qual sua concentração varia ao longo do reator. Ao fundo do reator o lodo é muito denso (leito de lodo) e no topo do reator, é localizada a manta de lodo, onde há um lodo mais disperso (CHERNICHARO, 2007). O movimento ascensional das bolhas do biogás, presentes na massa líquida, acarreta no carreamento de lodo, sendo necessária a instalação de um separador trifásico na parte superior do reator, propiciando a retenção e o retorno do lodo (van HAANDEL e LETTINGA, 1994). O dispositivo garante a obtenção de altas concentrações de lodo anaeróbio no reator e permite que o biogás se desprenda da fase líquida, possibilitando sua captura (CHERNICHARO, 2007).

Apesar das vantagens da digestão anaeróbia, o efluente anaeróbio dificilmente alcança os padrões de lançamento exigidos por não conseguir atingir elevadas eficiências de remoção de nutrientes (COSTA, 2009; FRANCO-MORGADO et al., 2017). A remoção de nutrientes por microalgas é considerada uma tecnologia verde por substituir e reduzir a utilização de químicos em plantas de tratamento de esgoto (RAZZAK et al., 2017). A utilização de lagoas de alta (LAT) é uma alternativa satisfatória para o pós tratamento de efluentes anaeróbios devido a assimilação dos nutrientes remanescentes pelas microalgas (PARK; CRAGGS; SHILTON, 2011). De fato, o sistema integrado de tratamento de esgoto da união do sistema anaeróbio com lagoas de alta taxa vem sendo muito estudado (LOPES, 2017; GÓMEZ et al., 2016; SANTIAGO, 2013; FRANCHINO et al., 2013; LU et al., 2018; PRAVEEN et al., 2018; UGGETTI et al., 2014). O efluente anaeróbio se torna um substrato rico em nutrientes permitindo o crescimento das microalgas nas lagoas de alta taxa. Dessa forma, o nível do processo de tratamento é elevado, adequando o efluente para a disposição final no corpo hídrico, ao mesmo tempo em que ocorre a assimilação dos nutrientes em biomassa algácea, que pode ser utilizada como insumo no processo de codigestão anaeróbia (ABU HAJAR; GUY RIEFLER; STUART, 2016; LU et al., 2018; MÖLLER; MÜLLER, 2012). No mesmo contexto, segundo Park, Craggs e Shilton (2011), a melhor

opção de conversão da biomassa algácea em biocombustíveis é através da digestão anaeróbia para a produção de biogás com altas concentrações de metano.

As LATs são sistemas de lagoas de estabilização abertas, rasas, que possuem como objetivo a produção de microalgas e o tratamento de águas residuárias municipais, industriais ou agrícolas (SANTIAGO, 2013). Geralmente, são constituídas por tanques circulares com um braço giratório que tem como função a homogeneização do meio líquido permitindo a circulação de microalgas, água e nutrientes por toda massa líquida, aumentando a penetração da luz solar (ADENIYI; AZIMOV; BURLUKA, 2018; CARVALHO; MEIRELES; XAVIER MALCATA, 2006).

As lagoas de alta taxa se destacam dentre as lagoas de estabilização devido a sua simplicidade e economia (CRAGGS et al., 2011). Sua performance é baseada na simbiose algal-bacteriana aliadas às condições ambientais. Além da assimilação dos nutrientes, as microalgas utilizam a luz solar para fixar o gás carbônico e liberar oxigênio, através da fotossíntese. O oxigênio dissolvido é utilizado por bactérias aeróbias para a oxidação da matéria orgânica remanescente e para o processo de nitrificação (Figura 3.2) (BELLO; RANGANATHAN; BRENNAN, 2017; RAZZAK et al., 2017).



Fonte: Adaptado de Muñoz e Guieysse (2006).

Figura 3.2– Princípio do processo de funcionamento da simbiose algal-bacteriana em lagoas de alta taxa.

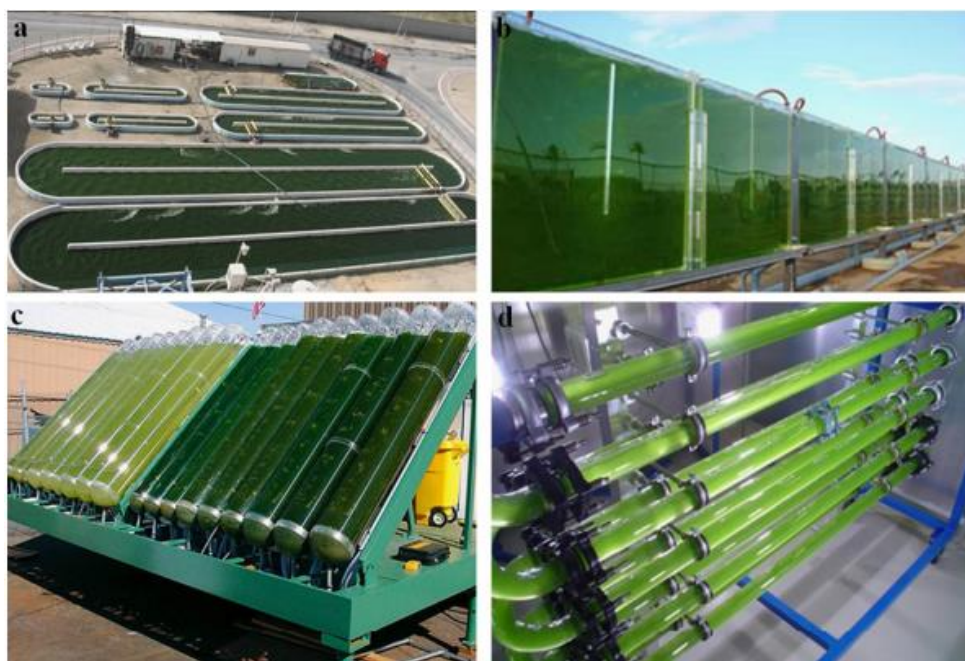
As LATs apresentam como grande vantagem um baixo custo de construção e operação além da facilidade de recuperação de recursos na forma de nutrientes como a biomassa algal-bacteriana (SUTHERLAND et al., 2014; TOLEDO-CERVANTES et al., 2017b). A performance do tratamento de águas residuárias das LATs pode ser impactada por fatores físicos como disponibilidade luminosa, temperatura e mistura, por fatores químicos como disponibilidade de nutrientes para crescimento das microalgas, oxigênio dissolvido, pH e salinidade e por fatores biológicos como a competição entre as espécies (BELLO; RANGANATHAN; BRENNAN, 2017; MONTEMEZZANI et al., 2015; SUTHERLAND et al., 2014).

Os principais fatores que afetam a performance da LAT estão relacionados com o seu design, como o tempo de detenção hidráulica (TDH) e a profundidade da lagoa (NASCIMENTO, 2001). O tempo de detenção hidráulica está relacionado com a concentração de biomassa na lagoa. Altos valores de TDH proporcionam um aumento da concentração da biomassa o que pode acarretar um impacto negativo na distribuição luminosa ao longo da lagoa (LOPES, 2017). Por outro lado, ao se diminuir o tempo de detenção hidráulica há um aumento significativo na produtividade da biomassa e na taxa de fixação de CO_2 (JUDD et al., 2015). Por outro lado, a profundidade da

lagoa de alta taxa juntamente com a concentração da biomassa algácea determinam a disponibilidade luminosa no meio de cultivo da lagoa (SUTHERLAND et al., 2014).

3.2. Microalgas

As microalgas são microrganismos fotossintéticos, em maioria fotoautotróficos, encontrados em ambientes marinhos e de água doce (BEHERA et al., 2018; MOREIRA; PIRES, 2016). Possuem rápido crescimento e por consequência, apresentam alta produtividade de biomassa. Além disso, possuem elevada capacidade de adaptação por serem capazes de tolerar ou se adaptar a condições estressantes, permitindo dessa forma seu cultivo em ambientes não controlados (MOREIRA; PIRES, 2016; VERMA; SRIVASTAVA, 2018). Entretanto, condições extremas do meio de cultivo podem levar a um retardamento do crescimento microalgáceo ou até a sua inibição (VERMA; SRIVASTAVA, 2018). Como as microalgas são organismos fotossintéticos, precisam de fonte de energia, como a luz solar, CO_2 , sais inorgânicos e água em temperaturas entre 20 e 30°C para seu crescimento ótimo (NORHASYIMA; MAHLIA, 2018). Segundo Verma et al. (2018) as principais condições a serem mantidas para maximizar o sequestro de CO_2 e o crescimento de microalgas são: temperatura, pH, alcalinidade, iluminação, mistura, aeração e nutrição adequada para microalgas. As técnicas de cultivo de microalgas mais utilizadas atualmente são os fotobiorreatores que podem ser abertos ou fechados (Figura 3.3) (BEHERA et al., 2018; RAZZAK et al., 2013).



Fonte: Adaptado de Bitog et al. (2011).

Figura 3.3- Fotobiorreatores usados para crescimento de microalgas: (a) lagoa de alta taxa, (b) tipo placa plana, (c) tipo tubular inclinado e (d) tipo horizontal.

Os fotobiorreatores são caracterizados por serem uma tecnologia relativamente simples, escalonável e flexível devido à possibilidade de integração com fontes de CO_2 e de processos de tratamento de águas residuárias. Entretanto, uma grande desvantagem é a grande área requerida em processos integrados com tratamento de águas residuárias (JUDD et al., 2015). Os

sistemas abertos apresentam como vantagem simples construção e operação e baixos custos de investimento (TOLEDO-CERVANTES et al., 2017b) entretanto, ficam expostos a variações ambientais como intensidade luminosa e temperatura, bem como a contaminações por patógenos, tais como fungos e vírus e predação por zooplânctons (PARK et al., 2011; RAZZAK et al., 2017).

As lagoas de alta taxa são a melhor configuração para produção de biomassa algácea de baixo custo (SINGH; SINGH, 2014; TOLEDO-CERVANTES et al., 2017b). Além de manter as vantagens das lagoas de estabilização convencional, como a simplicidade e a economia, as LATs conseguem superar problemas típicos de lagoas de estabilização convencionais, como a limitação de nutrientes (CRAGGS et al., 2014).

As fontes de carbono desempenham um papel fundamental na síntese de biomassa algácea, uma vez que o conteúdo de carbono é de aproximadamente 50% da biomassa (KETHEESAN; NIRMALAKHANDAN, 2011). Dentre as fontes de carbono, destaca-se o dióxido de carbono que é a principal fonte para o cultivo de microalgas fotoautotróficas (RAZZAK et al., 2017).

Entretanto, o desempenho das lagoas de alta taxa é frequentemente diminuído durante o dia, uma vez que há limitação de carbono no meio líquido, devido à remoção fotossintética do CO_2 e do bicarbonato dissolvidos (CRAGGS et al., 2014). Além disso, o sequestro do dióxido de carbono (CO_2) oriundo da atmosfera não é suficiente para suprir o crescimento das microalgas devido à limitada força motriz de transferência gás-líquido (RAZZAK et al., 2017; SINGH et al., 2016). O CO_2 é transformado em açúcar pelas microalgas, através do ciclo de Calvin. Os açúcares são então convertidos em outros compostos necessários para o crescimento e para a divisão das microalgas. O excesso de carbono fixado é armazenado na forma de amido ou óleo, dependendo da espécie (SMITH; SMITH; SMITH, 2018).

Apesar da abundância de nutrientes inorgânicos encontrados nas águas residuárias (RAZZAK et al., 2013), a razão de carbono para nitrogênio (C/N) de 3:1 encontrada nas águas residuárias é baixa quando comparada à demanda para a produção de biomassa algácea de 6:1. (CRAGGS et al., 2014). O CO_2 disponível nas LATs, tratando águas residuárias, é resultado, principalmente, da decomposição aeróbia da matéria orgânica por bactérias heterotróficas (PARK et al., 2011). Ainda há a perda, mesmo que baixa (aproximadamente 5%), de CO_2 para a atmosférica, tornando a relação ainda mais baixa e muitas vezes, limitando o crescimento das microalgas (CRAGGS et al., 2014).

Portanto, a fim de maximizar a produção de microalgas, é necessária a inserção de CO_2 para suprir a demanda carbonácea do meio de cultura. A inserção pode ser feita utilizando uma fonte pura, como o CO_2 gasoso, ou usando o CO_2 de gases de combustão ou do biogás (RAZZAK et al., 2017). De acordo com de Godos et al. (2014), a adição de CO_2 em LATs aumenta a disponibilidade de carbono e permite que o pH do meio de cultivo se mantenha entre 7,5 e 8,5 para as microalgas e bactérias. Dentre as fontes de carbono, destaca-se o biogás por ser uma fonte renovável e sustentável. O suprimento de CO_2 para o meio de cultivo utilizando o biogás, além de promover a suplementação para as microalgas, purifica o biogás alcançando maiores valores de metano em sua composição, podendo, dessa forma, ser utilizado para a produção de energia. Diversos estudos mostraram um efeito positivo da inserção do biogás em relação à

produtividade da biomassa (CONVERTI et al., 2009; KHAN et al., 2018; SUN et al., 2016; THIANSATHIT et al., 2015), ao tratamento da água residuária (GUO; ZHANG; ZHAO, 2018; IASIMONE et al., 2017; OUYANG et al., 2015; PRANDINI et al., 2016; YAN; ZHU; WANG, 2016; ZHAO et al., 2013) e ao conteúdo lipídico das microalgas.

A biomassa algácea produzida possui potencial para ser utilizada como fertilizante por conter em sua composição nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio. Pode ser utilizada também para alimentação animal ou usada como substrato para a indústria química (CRAGGS et al., 2014). Por ter uma alta concentração de lipídios em sua composição, as microalgas podem ser convertidas, através de reações químicas, em biodiesel (RAZZAK et al., 2013, 2017). Segundo Schenk et al. (2008) a produção de biodiesel por microalgas é uma das formas mais eficientes de produção de biocombustíveis, além de ser uma alternativa atrativa para o suprimento da demanda global de combustíveis para o transporte.

3.3. Biogás

A produção de biogás, um dos principais subprodutos da decomposição anaeróbia, ocorre durante a fase metanogênica, devido a conversão de acetato e hidrogênio em metano e gás carbônico pelas arqueias metanogênicas. Usualmente, sua composição química advinda de processos de degradação anaeróbia de águas residuárias é de aproximadamente, 55 a 70% v/v de metano, 30 a 45% v/v de gás carbônico e traços de outros gases como sulfeto de hidrogênio, amônia e hidrocarbonetos (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; LEONZIO, 2016). Entretanto, a composição do biogás depende das características do afluente a ser degradado anaerobiamente e das condições do processo de digestão como a temperatura e o pH (FELCA et al., 2018; TOLEDO-CERVANTES et al., 2016).

Diversos fatores podem interferir no processo de digestão anaeróbia e consequentemente, afetar a produção de biogás. De acordo com Pecora (2006), os principais fatores da digestão anaeróbia relacionados à produção de biogás são:

- Impermeabilidade ao ar

As bactérias metanogênicas são essencialmente anaeróbias. A decomposição da matéria orgânica na presença de oxigênio irá produzir apenas dióxido de carbono.

- Natureza do substrato

Os substratos nutritivos devem prover fontes de alimento aos microrganismos, particularmente os oligo-elementos, como o cálcio, magnésio, potássio, sódio, zinco, ferro, cobalto, cobre, molibdênio e manganês. Em altas concentrações, estes elementos têm um efeito inibidor sobre o processo de fermentação. Por outro lado, os elementos majoritários (carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre) têm uma importância fundamental no rendimento dos gases de fermentação.

O nitrogênio e o fósforo são nutrientes essenciais aos processos biológicos e indispensáveis no processo de tratamento de esgoto sanitário. O enxofre também pode ser considerado um elemento essencial para a metanogênese. As bactérias assimilam enxofre a partir de proteínas e na forma de sulfeto (ASSIS, 2017).

- Composição dos resíduos

Quanto maior a porcentagem de material orgânico no resíduo, maior o potencial de geração de biogás. Os principais nutrientes (substrato) dos microrganismos são carbono, nitrogênio e sais orgânicos. Uma relação específica de carbono para nitrogênio deve ser mantida entre 20:1 e 30:1. A alta relação C/N indica um rápido consumo de nitrogênio por arqueias metanogênicas e resulta em baixa produção de gás. Por outro lado, a baixa relação C/N indica acumulação de amônia, em concentrações que excedem o necessário para o crescimento microbiano, o que pode ser tóxico para as arqueias metanogênicas (VERMA, 2002).

A principal fonte de nitrogênio está nas dejeções humanas e de animais, enquanto os polímeros presentes nos restos de culturas representam o principal fornecedor de carbono.

- Teor de água

O teor de água dentro do biodigestor deve variar de 60 a 90% do peso do conteúdo total. É um dos fatores críticos no processo, os microrganismos conseguem assimilar apenas os nutrientes dissolvidos e ainda, a umidade possibilita a fluidez de enzimas por todo sistema microbiano (SILVA, 2012).

- Temperatura

A atividade enzimática das bactérias depende estritamente da temperatura, visto que é conhecido que alterações bruscas de temperatura causam desequilíbrio nas culturas envolvidas, principalmente nas arqueias formadoras de metano. Esse parâmetro influencia nas taxas de reações enzimáticas e na desnaturação de enzimas, comprometendo a eficiência do processo (REIS, 2012). Em torno de 10 °C esta atividade é muito reduzida e acima de 65 °C as enzimas são destruídas pelo calor. Portanto, a faixa ideal para a produção de biogás é de 32°C a 37°C (mesofílica) e de 50°C a 60°C (termofílica). Recomenda-se mantê-la constante para que as arqueias não diminuam sua atividade dentro do reator (ASSIS, 2017).

- pH

A concentração em íons OH⁻ no meio exterior tem uma grande influência sobre o crescimento dos microrganismos. Na digestão anaeróbia, observam-se duas fases sucessivas: a primeira se caracteriza por uma diminuição do pH em patamares próximos de 5,0 e a segunda por um aumento do pH e sua estabilização em valores próximos da neutralidade. A redução do pH é devida à ação das bactérias acidogênicas, as quais liberam rapidamente ácidos graxos voláteis. As arqueias metanogênicas (que têm taxas de crescimento mais fracas que as primeiras) se instalam progressivamente e induzem a elevação do pH através da catálise do ácido acético. No caso de tratamento anaeróbio em biodigestores (processos contínuos), o pH permanece neutro (pH ~ 7).

A produção teórica de metano do biogás pode ser estimada a partir da reação de oxidação completa do metano (Equação 3.1) (CHERNICHARO, 2007).



(16g) (64g) (44g) (36g)

Conforme a estequiometria da reação, 1 mol de metano requer 2 mols de oxigênio para sua oxidação completa à gás carbônico e água. Desta forma, cada 64 g de DQO removidas correspondem à produção teórica de 16 g de metano. Na CNTP, essa relação corresponde a 350 mL de metano produzida para cada grama de DQO removida.

De acordo com Chernicharo (1997), a expressão geral que determina a produção teórica de metano por grama de DQO removida é representada pela Equação 3.2.

$$Q_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{K(t)} \quad (3.2)$$

Onde, Q_{CH_4} é a vazão de metano ($L.d^{-1}$), DQO_{CH_4} é a carga de DQO removida no reator (gDQO) e $K(t)$ é o fator de correção para a temperatura de operação do reator ($gDQO.L^{-1}$) que pode ser representado como a Equação 3.3.

$$K(t) = \frac{P \cdot K}{r \cdot (273 + t)} \quad (3.3)$$

Em que, P é a pressão atmosférica (1 atm), K é a DQO correspondente a um mol de metano (64 gDQO.mol⁻¹), R é a constante dos gases ideais (0,08206 atm.L.mol⁻¹K⁻¹) e t é a temperatura operacional do reator (°C).

Entretanto, a concentração de metano no biogás é inferior à produção teórica devido às perdas que ocorrem. A perda do metano pode ser causada por diversos fatores, como a dissolução do gás na fase líquida, a fração perdida na tubulação de coleta do biogás e a fração que escapa para zona de sedimentação (van HAANDEL; LETTINGA, 1994).

Apesar da maior utilização do biogás ser a geração de energia (XIA; CHENG; MURPHY, 2016), há uma vasta gama de aplicações para o biogás. Ele pode ser utilizado para aquecimento doméstico, como substituto do gás natural antes da injeção nas redes, como combustível veicular, para cogerar eletricidade e calor e na indústria química (BUDZIANOWSKI, 2016; FELCA et al., 2018; MUÑOZ et al., 2015). Entretanto, para operações de grandes complexidades, uma maior pureza do biogás é requerida e a presença de impurezas como CO₂ e H₂S prejudicam sua aplicação para tais fins (SANTOS et al., 2018).

3.3.1. Solubilidade dos gases do biogás

A solubilidade é definida como a máxima quantidade de uma substância capaz de ser completamente dissolvida em uma determinada quantia de solvente (GONG; GRANT; BRITAIN, 2007). Devido à presença de gradientes de concentração, a transferência ocorre no sentido do potencial químico decrescente, ou seja, a espécie química movimenta-se da região de maior concentração para a região de menor concentração a fim de diminuir a diferença de concentração entre as substâncias e alcançar o equilíbrio (BIRD; STEWART; LIGHFOOT, 2002).

A Lei de Henry estabelece que “a quantidade de qualquer gás que se dissolve em um dado volume de um líquido, a temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão que o gás exerce acima do líquido”. Matematicamente, expressa-se a lei pela Equação 3.4.

$$C_S = K_H \cdot P_g \quad (3.4)$$

Em que C_S é a concentração do gás dissolvido no líquido em equilíbrio (mg.L^{-1}), P_g é a pressão parcial do gás acima do líquido (atm) e K_H é a constante da lei de Henry para o gás em uma dada temperatura ($\text{mg.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$). Outra forma de se representar a Lei de Henry é através da Equação 3.5.

$$H_g = \frac{c_g}{P_g} \quad (3.5)$$

Onde H_g é a constante de Henry de solubilidade para uma espécie gasosa ($\text{mg.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$), c_g é a concentração desse gás na fase aquosa (mg.L^{-1}) e P_g é a pressão parcial de determinado gás na fase gasosa (atm). Quanto maior a constante de solubilidade de Henry, maior é a solubilidade do soluto em dado solvente.

A Tabela 3.1 apresenta os valores da constante de solubilidade de Henry (H_g) no sistema internacional para os principais constituintes do biogás à temperatura de 25°C para a água como solvente.

Tabela 3.1- Constantes de Henry para os principais gases do biogás.

Gás	Constante de Henry ($\text{mol.m}^{-3}\text{Pa}^{-1}$)	Referência
Gás carbônico (CO_2)	$3,3 \times 10^{-4}$	Sander et al. (2011), Sander et al. (2006), Fernández-Prini et al. (2003) e Wilhelm et al. (1977).
Hidrogênio (H_2)	$7,7 \times 10^{-6}$	Wilhelm et al. (1977), Hine e Weimar Jr (1965), Young (1981) e Dean (1992).
Metano (CH_4)	$1,4 \times 10^{-5}$	Warneck e Williamns (2012), Sander et al. (2011), Sander et al. (2006) e Fernández-Prini et al. (2003).
Nitrogênio (N_2)	$6,4 \times 10^{-6}$	Warneck e Williamns (2012), Sander et al. (2011), Sander et al. (2006) e Wilhelm et al. (1977).
Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)	1×10^{-3}	Sander et al. (2011), Sander et al. (2006), Fernández-Prini et al.

Fonte: Adaptado de Sander et al. (2015).

Pela tabela, percebe-se uma grande diferença de solubilidade entre os gases componentes do biogás. A constante para o sulfeto de hidrogênio e para o dióxido de carbono são muito maiores do que para o metano, ou seja, o metano é bem menos solúvel que os dois componentes em uma solução aquosa.

3.3.2. Geração de energia a partir do biogás

O metano é o mais importante constituinte do biogás devido ao seu elevado poder calorífico (6 a 6,5 kWh/m³) (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008) e consequentemente, elevado potencial de geração de energia. No entanto, o metano é um gás indutor do efeito estufa e seu potencial de aquecimento é 25 vezes maior que o atribuído ao dióxido de carbono (PROBIOGAS). Dessa forma, diversas pesquisas têm estudado o biogás como fonte de energia alternativa com o intuito de oferecer soluções energéticas e minimizar os impactos ambientais da emissão de biogás (ANGELIDAKI et al., 2018; BERNAL et al., 2017; FELCA et al., 2018; HAKAWATI et al., 2017; SANTOS et al., 2018).

Segundo Probiogás, as principais vantagens da produção de energia a partir do biogás são a cogeração de eletricidade e calor, geração renovável descentralizada de energia elétrica e redução de gases indutores do efeito estufa. Considerando as vantagens do biogás, diversos países europeus integraram o biogás em seus setores de energia utilizando diferentes rotas. A produção de energia anual de biogás é cerca de 42TWh na Alemanha, 9 TWh no Reino Unido e 2,8 TWh na França, sendo que a maior utilização é para geração de energia elétrica (HAKAWATI et al., 2017). Por outro lado, no Brasil, o uso do biogás para geração de energia vem sendo incentivado pelo Projeto Brasil-Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético de Biogás no Brasil, PROBIOGÁS (PROBIOGÁS, 2015).

O uso de biogás proveniente de estações de tratamento de águas residuais é uma alternativa de energia renovável capaz de mitigar os impactos ambientais causados pela produção de CH₄ e contribuir para a melhoria do balanço energético nos sistemas de esgoto (FELCA et al., 2018). O biogás pode ser transformado em energia elétrica através de motores de combustão interna, turbinas a gás ou por células de combustíveis. Dentre as vantagens para a geração de energia elétrica a partir do biogás destaca-se a utilização de um combustível renovável de baixo custo, menor emissão de poluentes e diminuição de custos e perdas na transmissão (FIGUEIREDO, 2011). Outra vantagem está relacionada à segurança no fornecimento de energia pelo fato de muitas ETEs estarem localizadas em áreas remotas e sofrerem com a instabilidade de energia (MOREIRA, 2017).

Santos et al. (2018a) estudaram o potencial de geração de energia elétrica do biogás produzido por reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário do aterro sanitário de Itajubá (SP). Do ponto de vista energético, o melhor cenário encontrado foi o uso combinado do biogás de aterros sanitários e estações de tratamento de esgoto. Esse cenário foi capaz de gerar 685 kW de potência e a produção anual de energia capaz de fornecer cerca de 10% da energia da cidade.

Em relação ao aspecto econômico, a melhor opção é o uso de biogás de aterro sanitário de maneira isolada, devido à menor distância de transporte do gás, em comparação com outros cenários.

Bernal et al. (2017) demonstraram os benefícios ambientais e energéticos que podem ser obtidos via geração de energia a partir do biogás. Os autores calcularam o potencial energético de dados da literatura do biogás produzido a partir da digestão anaeróbia da vinhaça e obtiveram como resultado a produção de 3,26 TWhe/ano podendo evitar 1,9 MtCO₂/ano.

Santos et al. (2018b) apresentaram uma avaliação da energia potencial produzida e das emissões de CO₂ evitadas pela utilização do biogás produzido por diferentes resíduos orgânicos, considerando o volume de resíduo gerado no Brasil e a produção média de biogás. Os autores obtiveram como resultado que o biogás foi capaz de gerar 4,5 a 6,9 GW de potência e reduziria as emissões de CO₂ em 4,93% ao ano.

Quanto maior a complexidade da sua utilização, maior o grau de remoção de impurezas requerido (SANTOS et al., 2018b). O H₂S, presente no biogás, é um gás altamente corrosivo (ZAMALLOA et al., 2012), mal cheiroso e perigoso. Durante a queima do biogás para geração de calor e eletricidade, o sulfeto de hidrogênio se transforma em dióxido de enxofre, um gás altamente nocivo à saúde humana (TOLEDO-CERVANTES et al., 2016). Da mesma forma, um alto teor de CO₂ no biogás prejudica o seu uso. O CO₂, assim como a água, diminui o potencial calorífico do biogás, por absorver parte da energia gerada durante sua queima, além de aumentar os custos de transporte. Do ponto de vista ambiental, a presença de dióxido de carbono no biogás também é prejudicial. A combustão do dióxido de carbono aumenta a emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos na atmosfera (ANGELIDAKI et al., 2018; TOLEDO-CERVANTES et al., 2016).

A presença de oxigênio na composição do gás não é desejável devido aos riscos de explosão associados (ALCÁNTARA; GARCÍA-ENCINA; MUÑOZ, 2015). A Resolução ANP Nº 685/2017 limita os valores de CO₂ (3 % mol.) e O₂ (0,8 % mol.) presentes no biogás oriundo de aterros sanitários e ETEs para que o biogás possa ser utilizado. Portanto, faz-se necessário um pós-tratamento do biogás visando a obtenção de um biogás de melhor qualidade, que além de atender a legislação brasileira, seja uma fonte de energia segura e eficiente do ponto de vista econômico e ambiental.

3.4. Purificação do biogás utilizando fotobiorreatores

Existem diversos métodos de purificação do biogás, dentre os quais se encontram a adsorção, absorção físico-química, separação utilizando membranas, separação criogênica, purificação biológica e purificação química (SARKER et al., 2018; SUN et al., 2015; TOLEDO-CERVANTES et al., 2017b). Apesar das tecnologias físico-químicas serem mais populares na limpeza do biogás, estes processos possuem um alto custo de purificação (CHUANCHAI; RAMARAJ, 2018) e exibem maiores impactos ambientais comparados aos processos de limpeza biológica do biogás.

Nesse contexto, a limpeza biológica do biogás utilizando processos baseados no consórcio algal-bacteriano é uma alternativa promissora para a remoção de H₂S e CO₂ em um único estágio (TOLEDO-CERVANTES et al., 2017c). Esse sistema de purificação de biogás é baseado na alta

capacidade de fixação do CO₂ através da fotossíntese feita pelas microalgas, que pode ser imediatamente suplementado pela dissolução de CO₂ do biogás (YAN; ZHENG, 2013). A oxidação do H₂S é suportada por sua alta solubilidade aquosa e às altas concentrações de oxigênio dissolvido presentes no meio (GONZÁLEZ-SÁNCHEZ; POSTEN, 2017; POSADAS et al., 2015; RAMARAJ; UNPAPROM; DUSSADEE, 2016; TOLEDO-CERVANTES et al., 2016, 2017a). Além disso, a conversão de CO₂ em biomassa de microalgas pode levar à produção de biocombustíveis e subprodutos de alto valor agregado (CHUANCHAI; RAMARAJ, 2018; UGGETTI et al., 2018).

A purificação do biogás por microalgas pode ser combinada com sistemas que utilizam fotobiorreatores como pós-tratamento de sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto, apresentado maior viabilidade econômica e sustentabilidade ambiental (ALCÁNTARA; GARCÍA-ENCINA; MUÑOZ, 2015; TOLEDO-CERVANTES et al., 2016; RAZZAK et al., 2017). O aumento de produtividade das microalgas, devido à suplementação carbonácea do biogás, leva a uma maior taxa de consumo dos nutrientes (HEUBECK; CRAGGS; SHILTON, 2007; PRANDINI et al., 2016). Devido ao aumento da atividade fotossintética, há uma maior concentração de oxigênio dissolvido no meio, favorecendo o consumo aeróbio da matéria orgânica e adequando o efluente para a disposição em corpos hídricos.

A utilização de microalgas e cianobactérias em um sistema de fotobiorreatores é uma abordagem prática para o tratamento de gases contaminados com CO₂ (GOLI et al., 2016). Os fotobiorreatores são caracterizados por serem uma tecnologia relativamente simples, escalonável e flexível pela possibilidade de integração com fontes de CO₂ e de processos de tratamento de águas residuárias. Entretanto, uma grande desvantagem é a grande área requerida em processos integrados com tratamento de águas residuárias (JUDD et al., 2015).

Segundo Toledo-Cervantes et al (2017b), os únicos sistemas tecnicamente e economicamente viáveis para purificação do biogás foram implementados em fotobiorreatores abertos. Em contraste, apesar do alto custo de investimento e demanda de energia em comparação aos sistemas abertos, os fotobiorreatores fechados, e em especial os tubulares verticais, possuem maiores capacidades de absorção de CO₂, por apresentarem maiores taxas de transferência de massa gás-líquido, favorecendo a remoção deste composto no biogás (ANGELIDAKI et al., 2018; VERMA et al., 2018).

A limpeza do biogás utilizando fotobiorreatores pode ser feita de forma direta, borbulhando o biogás diretamente no fotobiorreator, o que geralmente é feito em fotobiorreatores fechados, ou de forma indireta, utilizando uma interconexão entre um fotobiorreator e uma coluna de bolhas. O primeiro estudo que colocou à prova a purificação do biogás utilizando fotobiorreatores foi desenvolvido por Conde et al. (1993). Neste estudo, o borbulhamento direto do biogás através de um dispositivo BIOLIFT em uma lagoa aberta permitiu alcançar teores de metano de até 97% no biogás. Apesar de pioneiro, o processo de purificação direta apresentou altas concentrações de oxigênio no biogás purificado, configurando uma grande restrição operacional, em razão dos riscos de explosão do sistema (MEIER et al., 2017).

A absorção de O₂ é um importante fator para ser levado em consideração na purificação do biogás. O biogás com uma grande concentração de metano pode ser inflamável e/ou explosivo quando em contato com o oxigênio (THIANSATHIT et al., 2015). Além disso, a concentração

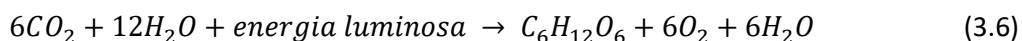
inicial de O₂ no biogás ou a produzida durante a fotossíntese das microalgas, pode inibir o crescimento algáceo devido à acumulação de oxigênio no meio de cultura causando a fotorrespiração (CARVALHO et. al, 2006). Altas concentrações de oxigênio dissolvido no caldo de cultivo podem induzir uma inibição competitiva na enzima RubisCO (ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase oxigenase) e danos oxidativos nas microalgas devido à formação de radicais de oxigênio (MUÑOZ et al., 2015).

Para minimizar esse risco em fotobiorreatores fechados, Thiansanthit et al. (2015) sugerem que o fotobiorreator esteja completamente vedado para evitar riscos de vazamentos ou entrada de gases externos. Além disso, aconselha que não se tenha partes móveis para não gerar faísca ou mudança estática agindo como fonte de ignição. Outra possível solução é a adição de mais carbono inorgânico no sistema, aumentando a razão CO₂:O₂, o que diminui a concentração de O₂ no meio de cultura (VAN DEN HENDE et al., 2011).

Outro método para diminuir a transferência de oxigênio para o biogás é o aumento do coeficiente volumétrico de transferência gás-líquido K_{La}, de forma a aumentar a dessorção de oxigênio. Entretanto, isso pode exigir um aumento do nível de mistura no fotobiorreator, aumentando também a demanda energética (MEIER et al., 2015). Abordagens menos complexas também podem ser exploradas, como a utilização de compostos facilmente biodegradáveis ou pelo controle da entrada de efluente, com a finalidade de elevar a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em fotobiorreatores de cultivo mixotrófico (PRANDINI et al., 2016).

Por outro lado, em processos com coluna de absorção há a possibilidade de se restringir a massa de líquido em contato com o biogás, impedindo, por consequência, que elevadas transferências de O₂ aconteçam sem que a eficiência do processo de remoção de CO₂ e H₂S seja prejudicada (BAHR et al., 2014; MEIER et al., 2015). Segundo García et al. (2017) o uso de uma coluna separada de absorção de biogás suporta maiores transportes de massa gás-líquido de CO₂ e uma menor absorção de O₂.

A purificação do biogás depende da habilidade das microalgas eucarióticas e das cianobactérias procarióticas de bioconverter o CO₂, presente no meio de cultivo em biomassa algácea (MUÑOZ et al., 2015). Durante a fotossíntese, um mol de oxigênio é gerado por mol de CO₂ consumido (Equação 3.6) (THIANSATHIT et. al. 2015).



Segundo Cheah et al. (2015), a cada quilo de microalga produzida, 1,83 kg de CO₂ podem ser fixados. Portanto, a utilização das microalgas para remoção de CO₂, e consequente produção de biomassa mostra-se uma opção promissora para sistemas de purificação do biogás via métodos biológicos.

O processo de purificação do biogás por microalgas pode ocorrer sob condição fotoautotrófica ou mixotrófica. No crescimento fotoautotrófico as microalgas captam o CO₂ dissolvido e o utilizam como única fonte de carbono, na presença de luz. O mesmo processo ocorre sob condições mixotróficas, entretanto o O₂ produzido na fotossíntese pode ser utilizado como fonte de alimento durante o crescimento heterotrófico das microalgas e bactérias (CEA-BARCIA et al., 2018; GOLI et al., 2016).

A biomassa possui um papel fundamental na captura de CO₂ durante a purificação do biogás (BARCIA et al, 2018; TOLEDO-CERVANTES et al, 2017a). A tolerância a altos níveis de CO₂ e de CH₄ é uma das características mais importantes das microalgas para serem utilizadas na remoção de CO₂ no biogás (SRINUANPAN et al., 2017). As características essenciais para a seleção de linhagens adequadas são: alta eficiência fotossintética, alta taxa de crescimento, alta tolerância ao CO₂ e resistência ao estresse ambiental (BEHERA et al., 2018).

A fixação de CO₂ oriundo do biogás em sistemas de consórcio algal-bacterianos requer, primeiramente, o transporte inicial de CO₂ do biogás para a fase aquosa antes da assimilação por microalgas. Após a absorção de CO₂ no caldo de cultivo, o carbono inorgânico permanece como CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻ e H₂CO₃, dependendo do equilíbrio de ionização e do pH do meio de cultivo (TOLEDO-CERVANTES et al., 2017b). O dióxido de carbono e o bicarbonato, importados através da membrana celulares das microalgas, acumulam-se principalmente como bicarbonato (XIA; CHENG; MURPHY, 2016).

O CO₂ do biogás é uma das principais fontes de carbono que afetam o crescimento das células das microalgas. O CO₂ influencia na anidrase carbônica e na RubisCO das microalgas, enzimas importantes para o metabolismo de carbono das microalgas celulares. Altas concentrações de CO₂ no biogás resultam em um aumento fotossintético das microalgas (YAN; ZHU; WANG, 2016). Além disso, segundo Baba, Suzuki e Shiraiwa (2011) as microalgas e as cianobactérias podem remodelar suas propriedades fotossintéticas para se adaptar às elevadas concentrações de CO₂. O CO₂ não apenas é utilizado para a fotossíntese, mas também pode ter outras duas destinações, como sair no sistema com o biogás purificado ou ser dessorvido no meio de cultivo (MEIER et. al., 2015). Além disso, o gás carbônico também pode influenciar positivamente o pH do meio de cultivo. Culturas de algas que são limitadas por carbono, têm um pH ligeiramente elevado, o que pode causar inibição no crescimento de algas (HEUBECK; CRAGGS; SHILTON, 2007).

Sun et al. (2016) estudaram o efeito do aumento da concentração de CO₂ durante o borbulhamento do gás no meio de cultura e constataram que não houve influência significativa na remoção de CO₂ ou na absorção de O₂ com o aumento de sua concentração. Por outro lado, Tongprawhan, Srinuanpan e Cheirslip (2014) e Heubeck, Craggs e Shilton (2007) encontraram um maior crescimento algáceo ao aumentar a concentração de CO₂, indicando que um aumento da concentração de CO₂ promove crescimento nas microalgas. De fato, espera-se que com o aumento da concentração de carbono inorgânico dissolvido no meio, aumente a disponibilidade de carbono e que a atividade fotossintética aumente.

González-Sánchez e Posten (2017) também observaram influência no crescimento das microalgas ao borbulhar diferentes concentrações de CO₂ no meio de cultivo. Entretanto, o resultado encontrado foi o contrário. À medida que as concentrações de CO₂ aumentaram, houve uma redução das taxas de crescimento específico da microalga devido ao aumento das pressões osmóticas induzidas nas células das microalgas. Meier et al. (2015) observaram inibições no crescimento da microalga *Nannochloropsis gattiana* quando níveis de CO₂ eram 15% ou maiores. A inibição observada foi resultado da queda do pH do meio de cultivo.

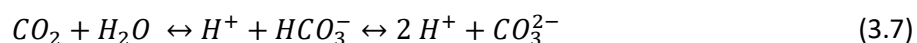
Os fatores que influenciam a purificação do biogás utilizando consórcios algais-bacterianos são altamente correlacionados e englobam as características do meio de cultivo, como a

concentração de sólidos em suspensão, a disponibilidade de carbono e o pH, assim como fatores externos como a temperatura, aeração e condições de iluminação (KAO et al., 2012; KHAN et al., 2018; MARÍN et al., 2018a; MEIER et al., 2017; SEREJO et al., 2015; THIANATHIT et al., 2015).

Por outro lado, pouco se é estudado em relação aos parâmetros do fotobiorreator que afetam a captura de CO₂ e H₂S do biogás. Apesar da diminuição do tempo de detenção hidráulica (TDH) do fotobiorreator estar atrelado com a máxima taxa de fixação de CO₂ e de produtividade da biomassa (FERNÁNDEZ et al., 2012), Rodero et al. (2019) estudaram o efeito do TDH de 3,5 e de 8 dias em uma lagoa de alta taxa e concluíram que, ao contrário do esperado, a variação do TDH não contribuiu de forma significativa na eficiência de remoção do CO₂ e do H₂S presentes no biogás.

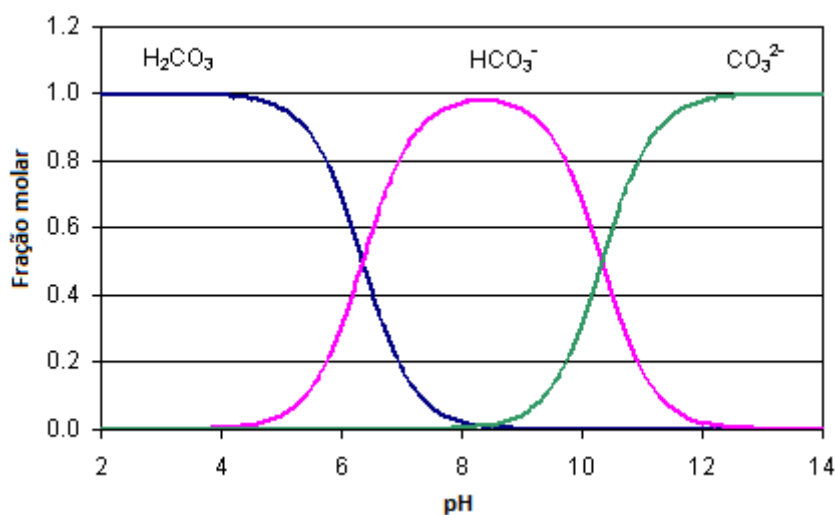
- pH

Em uma cultura de microalgas, as variações do pH são causadas principalmente pela absorção de dióxido de carbono. Apesar de também provocarem alterações no pH, o consumo de nutrientes ou outros metabólitos apresentam menor influência sobre o parâmetro, quando comparado à presença de CO₂ (THIANATHIT et al., 2015). A Equação 3.7 elucida a reação da dissociação do dióxido de carbono em meio aquoso.



O carbono dissolvido pode ser distribuído nas espécies químicas H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₃²⁻, em função do pH do meio aquoso (Figura 3.4).

Figura 3.4 – Espécies do CO₂ em meio aquoso.



Fonte: Adaptado de Putt et al. (2011)

Com pH inferior a 8, o CO₂ dissolvido torna-se muito volátil, dificultando sua utilização pelas microalgas. Por outro lado, com pH acima de 10,3, a espécie química dominante é o CO₃²⁻ e a precipitação química de sais é altamente provável de ocorrer, o que pode levar à deterioração do meio de cultivo e à lise das células algáceas. Portanto, como o HCO₃⁻ é mais facilmente absorvido pelas células algais, a melhor faixa de pH para as microalgas é entre 8 e 10, pelo menos

para sistemas expostos à atmosfera, devido à perda de CO₂ que pode ocorrer quando parte do carbono dissolvido estiver na forma volátil, ou seja, como CO₂ ou ácido carbônico. Com pH acima de 8, todo o carbono está na forma não volátil de bicarbonato ou carbonato (PUTT et al., 2011).

Nesse contexto, a maioria das microalgas apresentam uma atividade ótima em pH 7 e 8 (DE GODOS et al., 2014), entretanto, ainda que ocorra a diminuição do coeficiente de transferência de massa, o pH alcalino do meio de cultivo favorece a remoção de gases de natureza ácida como o H₂S e o CO₂ que reagem para formar bicarbonato (HCO₃⁻) e hidrossulfureto (HS⁻) (Equação 3.8 e 3.9, respectivamente) (BAHR et al., 2014; SANDER, 2015; SEREJO et al., 2015; TOLEDO-CERVANTES et al., 2016; LEBRERO et al., 2015; GONZÁLEZ-SÁNCHEZ; POSTEN, 2007). Entretanto, um pH muito alcalino aliado a altas concentrações de NH₄⁺ foram identificados como os principais fatores inibitórios que regem a eficiência dos processos fotossintéticos (GONZÁLEZ et al., 2008).



Durante a purificação do biogás, apesar de ocorrer a diminuição do pH devido à formação do ácido carbônico originário da dissolução do CO₂, a acidez é compensada pela alta atividade fotossintética das microalgas que mantém o pH alcalino (CARVALHO; MEIRELES; XAVIER MALCATA, 2006; HEUBECK; CRAGGS; SHILTON, 2007; MANN et al., 2009).

- Temperatura

A temperatura afeta principalmente a solubilidade dos compostos químicos gasosos no meio aquoso. Baixas temperaturas aumentam a solubilidade do oxigênio, do nitrogênio gasoso e do dióxido de carbono (MARÍN et al., 2018a; SEREJO et al., 2015), podendo aumentar a qualidade do biogás, por favorecer a transferência dos gases para o meio líquido durante o contato gás-líquido (MEIER et al., 2017; SANDER, 1999; MARÍN et al., 2018a; SEREJO et al., 2015). Por outro lado, a produtividade das microalgas é favorecida por altas temperaturas, devido à correlação com a atividade fotossintética (FRANCO-MORGADO et al., 2017; MARÍN et al., 2018a) e em vista disso, há um maior consumo de carbono inorgânico, contribuindo para a manutenção do pH do meio. Destaca-se que a maioria das microalgas exibe uma temperatura ótima de crescimento na faixa de 15 a 25 °C, embora algumas espécies, como a *Chlorella* possuam tolerância a maiores temperaturas (MUÑOZ et al., 2015).

- Disponibilidade de carbono

Segundo Rodero et al. (2018), a concentração de carbono inorgânico é uma das variáveis mais influentes no processo de purificação do biogás, superando até a influência da temperatura no meio fenômeno também observado por Marín et al. (2018), Posadas et al. (2017), Serejo et al. (2015) e Toledo-Cervantes et al. (2016).

Apesar de maiores temperaturas aumentarem a produtividade da biomassa e influenciarem na solubilidade dos gases (MARÍN et al., 2018b), baixas concentrações de carbono inorgânico ocasionam uma baixa capacidade tampão do caldo de cultivo, incapacitando a manutenção de

um pH alcalino na presença de gases ácidos como H_2S e CO_2 , e resultando em menores sequestros de CO_2 (RODERO et al., 2018a; TOLEDO-CERVANTES et al., 2017b).

Ainda, baixas concentrações de carbono inorgânico no meio de cultivo promovem menores eficiências de remoção de CO_2 devido à diminuição da força iônica do meio, confirmando a hipótese que meios com salinidade reduzida promovem a coalescência das bolhas (BAHR et al., 2014). Durante a coalescência, as bolhas formadas de maiores tamanhos possuem maiores velocidades quando comparadas as bolhas menores (DEEN et al., 2010) e sabe-se que maiores remoções de impurezas do biogás são alcançadas em menores velocidades. Menores velocidades induzem um maior tempo de retenção do gás no meio e, consequentemente, uma maior transferência de massa é alcançada (CHAUMAT; BILLET; DELMAS, 2007).

No mesmo contexto, elevadas concentrações de matéria orgânica biodegradável no meio de cultura do fotobiorreator possuem um impacto negativo na captura de CO_2 do biogás. A alta concentração de CO_2 dissolvido no meio, devido a oxidação da matéria orgânica biodegradável, reduz a absorção de CO_2 (POSADAS et al., 2015). De fato, Xu et al. (2015) ao analisar a influência da concentração de DQO (400 a 3200 mg.L^{-1}) no meio de cultura observou maiores remoções de impurezas do biogás em meios com concentrações medianas de DQO (1200 e 1600 mg.L^{-1}).

- Condições de iluminação

O crescimento das microalgas expostas à iluminação afeta o seu crescimento e o sequestro de CO_2 , mesmo sob condições ambientais favoráveis (VERMA et al., 2018). A luminosidade é um dos fatores mais impactantes no crescimento microalgáceo porque é a fonte de energia fundamental de síntese para o protoplasma das células das microalgas (YAN; LUO; ZHENG, 2013).

Como já discutido, as microalgas são autotróficas, ou seja, utilizam a luz como fonte de energia em condições fotoautotróficas. Portanto, características da fonte de iluminação como a intensidade luminosa, o fotoperíodo e o comprimento de onda são importantes parâmetros para o crescimento das microalgas que influenciam diretamente na purificação do biogás (CAO et al., 2017; YAN; LUO; ZHENG, 2013; YAN; ZHU; WANG, 2016).

A disponibilidade de iluminação é de extrema importância para o crescimento microalgáceo (KUMAR et al., 2010). Um sistema de iluminação adequado aumenta a penetração da luz. Por outro lado, elevadas intensidades luminosas podem levar à inibição por fotoxidação e diminuir a fixação de CO_2 (JUDD et al., 2015; OUYANG et al., 2015). Deve-se destacar, entretanto, que a disponibilidade de luz não depende exclusivamente da irradiação de luz incidente, mas também da densidade da biomassa e da configuração do fotobiorreator (MUÑOZ et al., 2015). A distribuição da luz previne a saturação, o sombreamento mútuo das células e, consequentemente, aumenta a taxa de crescimento das microalgas e o sequestro de CO_2 (VERMA et al., 2018).

A intensidade luminosa tem um importante papel na atividade fotossintética das microalgas (TONGPRAWHAN; SRINUANPAN; CHEIRSILP, 2014). Altas intensidades luminosas possuem maiores capacidades de penetração de luz, o que pode causar uma maior atividade fotossintética e uma maior absorção do CO_2 do biogás (KAO et al., 2012; KHAN et al., 2018;

OUYANG et al., 2015). Consequentemente, há uma elevação na remoção do CO₂, adicionado no caldo de cultivo (ZHAO et al., 2013). Entretanto, altas intensidades luminosas em baixas concentrações de microalgas podem levar à fotoinibição.

Quando se ultrapassa o limite de saturação das células das microalgas, a intensidade luminosa excessiva causa um fotossistema supercarregado, que pode levar a sua destruição. Por outro lado, baixas intensidades luminosas podem induzir uma baixa taxa de crescimento da biomassa o que limita a capacidade de assimilação de CO₂ no sistema (YAN et al., 2016 foto; BAHN et al., 2014; ZHAO et al., 2013). As microalgas crescem de forma satisfatória quando a intensidade da luz está entre o ponto de compensação e o ponto de saturação (CAO et al., 2017).

Cada espécie de microalga fotoautotrófica responde de forma diferente a um comprimento de onda da luz (VERMA et al., 2018). Dessa forma, diversos estudos buscam encontrar um comprimento de onda ótimo para cada microalga. Em geral, as microalgas utilizam comprimentos de onda entre 400 a 700 nm (ZHAO et al., 2016).

Cultivos de microalgas heterotróficas e mixotróficas requerem uma consideração especial para o fotoperíodo (VERMA et al., 2018). Apesar do conhecimento amplamente difundido que o fotoperíodo de iluminação intermitente de 12:12 horas é a condição ótima para o crescimento de microalgas (SHRIWASTAV; BOSE, 2015), baixas intensidades luminosas requerem um maior fotoperíodo (TOLEDO-CERVANTES et al., 2016; SEREJO et al., 2015).

A duração dos ciclos claro e escuro influencia a eficiência fotossintética e o crescimento das microalgas. A combinação de intensidade de luz e duração do ciclo claro/escuro afeta a aclimatização fotográfica e o teor de clorofila das células de microalgas (RAZZAK et al., 2013). Sabe-se ainda que a taxa de sequestro de CO₂ depende do teor de clorofila das microalgas (JUDD et al., 2015).

- Vazão de injeção do biogás

A vazão de injeção do biogás é um dos parâmetros mais importantes para a purificação do biogás. Segundo Khan et al. (2018), menores vazões de gás conseguem alcançar maiores índices de purificação do biogás. Vazões mais baixas possuem bolhas de tamanhos menores, que são mais lentas e possuem uma maior área de contato com o gás, favorecendo, portanto, a troca gasosa das impurezas do biogás com o meio líquido. Por outro lado, o maior tempo de detenção da bolha favorece a absorção de oxigênio e nitrogênio pelo biogás, como observado por Chunchai e Ramaraj (2018).

Kao et al. (2012) estudaram o efeito da vazão (0,04, 0,08, 0,16 e 0,24 L.min⁻¹) do biogás em um fotobiorreator fechado em relação a eficiência de captura de CO₂, utilizando a microalga *Chlorella* sp.. Menores vazões de gás se mostraram mais efetivas para a captura de CO₂, resultado este também encontrado por Khan et al. (2018) e Chuanchai e Ramaraj (2018). A principal razão para este comportamento é a coalescência das bolhas em vazões mais altas, que diminui o tempo de retenção do gás no fotobiorreator, e diminui, portanto, a transferência de massa gás-líquido. De forma análoga, a maior área de superfície leva a um maior contato das células de microalgas com a bolha de biogás, resultando em uma maior absorção de CO₂ (KHAN et al., 2018).

Toledo-Cervantes et al. (2018), Toledo-Cervantes et al. (2016) e Serejo et al. (2015), por sua vez, encontraram maiores concentrações de metano no biogás em conjunto com menores concentrações de CO₂, O₂, H₂S e N₂ para maiores vazões de gás. De forma análoga, Tokumura, Baba e Kawase (2007) e Iasimone et al. (2017) obtiveram maiores transferências de CO₂ do biogás para o meio líquido para maiores vazões de gás. Segundo Tokumura et al. (2007) a transferência de impurezas do biogás aumenta com o aumento da vazão do gás devido ao aumento da mistura da fase líquida e, como consequência, há um aumento da área superficial específica de transferência.

- Sólidos em suspensão

Segundo Kantarci et al. (2005) a presença de sólidos pode levar a um aumento no tamanho das bolhas, aumentando a velocidade de escoamento do gás e diminuindo a transferência de massa. Behkish et al. (2002) estudaram a transferência dos gases H₂, CO, N₂ e CH₄ em misturas líquidas com diferentes concentrações de sólidos e observaram uma diminuição significativa da transferência para todos os gases estudados. O efeito da concentração de sólidos criou bolhas maiores com áreas interfaciais gás-líquido muito pequenas, levando a menores transferências de massa. O mesmo fenômeno foi observado por Vandu e Krishna (2004) e Quicker, Schumpe e Deckwer (1984).

Entretanto, altas vazões estão relacionadas a uma diminuição do efeito de sólidos em suspensão na transferência de massa. Salla et al. (2011) estudaram a influência de partículas sólidas na transferência de massa ar-água e não observaram nenhum efeito da turbidez na transferência de massa. O resultado foi atribuído à alta mobilidade das bolhas, que não possibilitaram a adesão das partículas sólidas em suas áreas interfaciais.

3.4.1. Purificação do Biogás: Sistema Interconectado de Lagoa de Alta Taxa e Coluna de Transferência

A limpeza do biogás utilizando sistemas interconectados de lagoas de alta taxa (LAT) e colunas de bolhas (CB), vem sendo amplamente estudada, como pode ser observado ao se analisar a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Artigos experimentais que utilizaram lagoa de alta taxa unida à coluna de transferência para purificação do biogás.

Autores	Microalgas	Biogás	Fotoperíodo	Intensidade luminosa ($\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)	Meio de cultivo	Operação da Coluna	Tipo e dimensão da coluna	Porosidade do difusor (μm)	Razão L/G	Condições ótimas	Remoções encontradas	Absorção de O_2 e N_2
Alcántara, García-Encina e Muñoz (2015)	<i>Phormidium</i> sp. (71%), <i>Oocystis</i> (20%) e <i>Microspora</i> sp. (9%)	Sintético 30% CO_2 e 70% N_2	24	75	Centrado	Concorrente	Coluna de Bolhas h= 1,95 m d= 40 mm	-	0,9 e 9,4	Razão L/G: 9,4	100% CO_2	-
Bahr et al. (2013)	<i>Spirulina plantesis</i>	Sintético 30% CO_2 e 70% N_2	24	80	Meio salino mineral sintético	Concorrente	Coluna de Bolhas e Coluna com Enchimento h= 60 cm d= 45 mm	-	0,4, 0,8, 1,2 e 1,6	Razão L/G: 0,4 Tipo de coluna: Resultados similares	~100% CO_2	~0,5% O_2
Franco-Morgado et al. (2017)	<i>Mychonastes homosphaera</i> (Skuja), <i>Kalina</i> e <i>Puncochárová</i>	Sintético 30% CO_2 , 0,5% H_2S e balanceado com N_2	12:12 e 24	500	Meio salino mineral sintético	Concorrente	Coluna de Bolhas h= 80 cm d= 19 mm	-	5	Fotoperíodo 12:12	94% CO_2 e 99,5% H_2S	2,6% O_2
Franco-Morgado, Toledo-Cervantes e González-Sánchez (2018)	<i>Picochlorum</i> sp. e <i>Halospirulina</i> sp.	Sintético 70% CH_4 , 29,5% CO_2 e 0,5% H_2S	12:12	1838	Efluente anaeróbio	Concorrente	Coluna de Bolhas h= 1,70 m d= 44 mm	2	0,5	-	99,5% CO_2 e 99,3% H_2S	1,3% N_2 e 0,18% O_2
Marín et al. (2018a)	<i>Leptolyngbya lagerheimii</i> (54%), <i>Chlorella vulgaris</i> (28%), <i>Parachlorella</i>	Sintético 70% CH_4 , 29,5% CO_2 e 0,5% H_2S	-	-	Efluente anaeróbio	Concorrente	Coluna de Bolhas h= 1,65 m d= 44 mm	2	1	-	96% CO_2 e 100% H_2S	0,4 a 3,6 N_2 e 0,4 a 3,2 O_2

Toledo- Cervantes et al. (2017)	<i>Mychonastes homosphaera</i> (Skuja), <i>Kalina</i> and <i>Puncochárová</i>	Sintético 70% CH ₄ , 29.5% CO ₂ e 0.5% H ₂ S	14:10	1500	Efluente anaeróbio	Contracorrente e concorrente	Coluna de Bolhas h= 1,65 m d= 44 mm	-	0,3 a 1,0	Operação da coluna concorrente e razão L/G 0,5	100% H ₂ S e 93,9% CO ₂	0,01% O ₂ e 0,7% N ₂

Fonte: Autoria Própria.

Toledo-Cervantes et al. (2017) confirmou a sustentabilidade econômica e ambiental da tecnologia de limpeza biológica do biogás utilizando o efluente de uma lagoa de alta taxa interconectada com uma coluna de transferência convencional, ao compará-la com outras tecnologias de purificação do biogás. Apesar dos altos investimentos iniciais no processo LAT-CB, a possibilidade de venda da biomassa da lagoa de alta taxa supera o valor inicial, viabilizando a utilização da tecnologia. A energia utilizada para a mistura do meio de cultura na lagoa de alta taxa em um sistema interconectado com uma coluna de transferência é responsável pelo maior consumo de energia do sistema. Entretanto, essa energia representa apenas 40% da energia obtida pela combustão do biogás purificado pelo sistema, além da economia no processo de transporte do biogás (ALCÁNTARA; GARCÍA-ENCINA; MUÑOZ, 2015).

- Razão L/G

Além dos fatores citados anteriormente, um parâmetro operacional chave para a remoção de CO_2 e H_2S do biogás, bem como para controle da absorção de compostos como N_2 e O_2 , é a razão L/G (FRANCO-MORGADO et al., 2017; MARÍN et al., 2018b; RODERO et al., 2018; TOLEDO-CERVANTES et al., 2016, 2017b). A razão L/G é definida como a razão entre a vazão de entrada do líquido e a vazão de entrada de gás na coluna de transferência. A grande vantagem da utilização da coluna é o controle da transferência de oxigênio através do controle da razão L/G (PRANDINI et al., 2016). Dessa forma, uma menor quantidade de líquido entra em contato com o gás, diminuindo a quantidade de oxigênio transferido.

À medida que as razões L/G aumentam, as remoções de CO_2 e de H_2S presentes no biogás também aumentam, resultando em menores concentrações desses compostos no biogás. No entanto, uma maior vazão de líquido favorece a transferência de oxigênio para o biogás (FRANCO-MORGADO et al., 2017; MEIER et al., 2015; SEREJO et al., 2015; TOLEDO-CERVANTES et al., 2016).

Segundo Serejo et al. (2015), o aumento na remoção de CO_2 concomitante com as maiores concentrações de O_2 observadas devem-se a dois efeitos combinados: (i) ao aumento nos coeficientes globais de transferência de massa ($k_{La\text{CO}_2}$ e $k_{La\text{O}_2}$) com o aumento das razões L/G, resultado da maior turbulência na coluna; (ii) um aprimoramento do transporte de CO_2/O_2 , que evita a saturação do líquido com CO_2 , porém é feito às custas de um aumento na quantidade de O_2 .

Neste contexto, altas concentrações de H_2S no biogás e sua rápida oxidação em LATs auxiliam a diminuição da concentração de oxigênio transferida para o biogás. Ademais, razões L/G muito altas estagnam a remoção de dióxido de carbono do biogás por ocorrer a acidificação do meio de cultura (SEREJO et al., 2015; SRINUANPAN et al., 2017).

Marín et al. (2019) relataram que tanto a remoção de CO_2 quanto a concentração de O_2 no biogás purificado aumentaram linearmente com o aumento da razão L/G até a razão de 5. Entretanto, as concentrações de O_2 e de N_2 presentes no biogás também aumentaram à medida que a razão L/G aumentava, alcançando valores de metano no biogás inferiores a 80%. A otimização da razão L/G permitiu a obtenção de um biometano com concentrações de CO_2 de 0.1 a 1.4%, $\text{H}_2\text{S} < 0.5$ ppmv e conteúdo de metano de 94.1 a 98.9 %.

Por outro lado, Meier et al. (2018) e Toledo-Cervantes et al. (2016) observaram remoções de H₂S e CO₂ acima de 97%, independente da razão L/G testada. Entretanto, alcançaram altas absorções de N₂ e O₂ no biogás, recomendando, dessa forma, a utilização de razões menores (<1) para a purificação do biogás (TOLEDO-CERVANTES et al, 2016; TOLEDO-CERVANTES et al, 2017).

Destaca-se que, ao se analisar a Tabela 3.2 observa-se que não há consenso da razão L/G ótima, os valores variaram de 0,4 até 10 (ALCÁNTARA; GARCÍA-ENCINA; MUÑOZ, 2015; BAHR et al., 2014; MARÍN et al., 2019; POSADAS et al., 2016, 2017; RODERO et al., 2019; SEREJO et al., 2015; TOLEDO-CERVANTES et al., 2016, 2017c, 2018).

- Operação da coluna

Apesar da escassez de trabalhos na literaturas que aprofundem o assunto, a operação concorrente ou contracorrente de entrada do meio líquido e do meio gasoso na coluna afeta diretamente a eficiência de absorção dos gases (SINGH; MAJUMDER, 2011). Segundo Singh e Majumder (2011), a eficiência de transferência de massa é maior na operação em contracorrente, devido ao aumento do coeficiente volumétrico de transferência de massa. Toledo-Cervantes et al. (2016) estudou a influência do modo de operação das vazões de entrada na coluna de bolhas de forma concorrente e contracorrente na limpeza do biogás. Apesar de resultados similares de remoção de H₂S e de absorção de O₂ e N₂, para ambas as configurações, os autores observaram uma maior transferência de massa de CO₂ e, conseqüentemente, maior teor de metano para a operação de forma concorrente. O resultado observado foi resultado da acidificação do caldo de cultivo da lagoa de alta taxa, prejudicando a transferência do CO₂, quando a coluna foi operada de modo contracorrente.

- Diâmetro do difusor

O tamanho do diâmetro do difusor do biogás é um parâmetro de grande importância em colunas de transferência. A diminuição do tamanho do poro do difusor, leva à diminuição do tamanho da bolha de gás e, por consequência, ao aumento da área de transferência de massa, podendo acarretar em uma maior remoção de impurezas. A Lei de Fick demonstra a relação citada (Equação 3.10) (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002).

$$\frac{dM}{dt} = -DA \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.10)$$

Em que, $\frac{dM}{dt}$ é a taxa de transferência de massa por unidade de tempo (g/s), D é o coeficiente de difusão molecular (m²/s), A é a área onde ocorre a transferência (m²) e $\frac{\partial C}{\partial x}$ o gradiente de concentração (g/m⁴).

Grande parte dos estudos utilizam o tamanho do poro de 2 µm (Tabela 3.2). No entanto, Posadas et al. (2016) ao comparar a remoção de CO₂ utilizando um difusor de 10 µm e de 2 µm, concluíram que o tamanho do poro não teve influência significativa na remoção de dióxido de carbono. Apesar de grande parte dos estudos utilizarem bolhas finas para borbulhamento do biogás, Codas, Schmidell e Além (2002), ao estudarem bolhas finas e bolhas grossas com e sem enchimento em uma coluna de bolhas, obtiveram uma maior transferência de oxigênio para os

aeradores de bolhas grossas. Entretanto, destaca-se que não há estudos aprofundados sobre a influência de bolhas grossas na purificação do biogás ou a sua interação com outras configurações de coluna.

- Presença de recheio

A coluna de bolhas com recheio é um tipo de modificação da coluna de absorção simples (DEEN et al., 2010). A presença de enchimento na coluna pode levar a um aumento da remoção de impurezas do biogás por uniformizar a distribuição das bolhas de gás sobre a seção transversal e aumentar a área de contato gás-líquido, maximizando a transferência de massa (DEEN et al., 2010; THERNING; RASMUSON, 2001; TOLEDO-CERVANTES et al., 2017b). Entretanto, poucos estudos utilizando as colunas de bolhas com enchimento em sistemas de purificação biológica do biogás são encontrados na literatura, possivelmente em razão do potencial risco de entupimento dos poros pela biomassa (TOLEDO-CERVANTES et al., 2016).

Bahr et al. (2014) comparou o desempenho de purificação do biogás em uma coluna de absorção com recheio (anéis Raschig de vidro de 4 mm) e uma coluna de bolhas sem recheio, para diferentes valores de pH (7, 8, 9 e 10) e de vazões de entrada de líquido na coluna (20, 40, 60 e 80 mL/min). Como resultado, observaram que para todas as variáveis testadas, as duas colunas apresentaram desempenho de transferência de massa de CO₂ semelhante. O resultado indicou que maiores estudos precisam ser feitos para aprofundamento no tema, testando diferentes tipos de recheios e condições de operação da coluna com recheio.

Codas, Schmidell e Além (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 está provavelmente 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}, uma vez que durante o estudo não foi utilizado enchimento e os autores identificaram um aumento do fenômeno de coalescência.

- Altura da coluna

Poucos estudos investigam o efeito da altura da coluna no desempenho da transferência de massa gás-líquido. Codas, Schmidell e Além (2002) ao estudarem as alturas de 2,6, 3,2, 3,8 e 4,4 metros observaram um aumento na transferência do gás metano com o aumento da altura. Bahr et al. (2013) observou 90% de transferência do CO₂ e 100% de transferência do H₂S presentes no biogás quando aumentou a altura de 0,6 para 1,9 m. De acordo com Yunt (1998) e Codas (2001), o aumento do tempo de residência das bolhas no reator, resultante do aumento de sua altura, conduz a um aumento da transferência dos gases. De forma adversa, Lau, Lee e Chen (2012) encontraram que o aumento na razão altura/diâmetro reduziu a transferência de oxigênio. O resultado encontrado foi devido à distância que as bolhas de gás tiveram que percorrer pela coluna líquida, favorecendo a ocorrência da coalescência das bolhas e, dessa forma, reduziu-se a retenção do gás.

3.5. Absorção

A absorção é um processo de separação onde há o contato entre uma corrente líquida e uma corrente gasosa de forma que haja a transferência de massa do soluto gasoso para a fase líquida. A absorção pode ocorrer de forma física devido à solubilidade do soluto gasoso no líquido, como o caso do presente trabalho, ou através de reações químicas entre o soluto e o líquido (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 2001). A absorção física pode ser descrita em três etapas:

- 1) Difusão/convecção do gás na direção da superfície líquida;
- 2) Solubilização no líquido;
- 3) Transporte do gás dissolvido da superfície para o seio do líquido por difusão/convecção.

3.5.1. Princípios da transferência de massa no sentido gás-líquido

A transferência de massa pode ser definida como o movimento de espécies de uma mistura. Para colunas de transferência de massa, o principal mecanismo da transferência é pela difusão molecular (REVELLO, 1998). Devido à presença de gradientes de concentração, a transferência ocorre no sentido do potencial químico decrescente, a fim de diminuir a diferença de concentração entre as substâncias e alcançar o equilíbrio (INCROPERA; DEWITT, 1990).

Assim, a massa transferida pelo fluxo molar do soluto (j) é proporcional ao gradiente de concentração entre a interface (C_i) e o centro da fase (C) (Equação 3.11).

$$j = k(C_i - C) \quad (3.11)$$

O fluxo molar do soluto pode ser definido como a massa transferida (N) por unidade de área de transferência (a), apresentado pela Equação 3.12.

$$j = \frac{N}{a} \quad (3.12)$$

Unindo as Equações 3.11 e 3.12, tem-se a Equação 3.13.

$$N = ka(C_i - C) \quad (3.13)$$

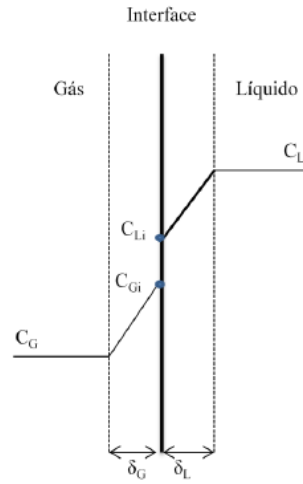
Onde k é o coeficiente de transferência de massa dependente da concentração a ser levada em consideração, no meio líquido ou gasoso.

3.5.1.1. Modelos de transferência de massa de sistemas gás-líquido

Dentre as explicativas para descrever o processo de transferência de massa entre as fases líquidas e gasosas, a teoria dos dois filmes, proposta por Lewis e Whitman (1924), é a mais utilizada para descrever processos de absorção de CO_2 (LI et al., 2014). A teoria sugere que quando duas fases entram em contato, geram dois filmes que oferecem resistências à transferência de massa, que possuem uma espessura δ , uma no lado do gás e outra do lado do líquido. A transferência de massa pela teoria dos dois filmes é dividida em três etapas. Primeiro ocorre a transferência de massa do centro de uma das fases até a interface, em seguida, acontece a transferência de massa através da interface gás-líquido e por fim a massa é

transferida da interface para o centro da segunda fase (Figura 3.5) (CARVALHO; MEIRELES; XAVIER MALCATA, 2006).

Figura 3.5 - Representação esquemática da teoria dos dois filmes.



Fonte: David (2013)

A maior parte da resistência ocorre durante a transferência através do filme líquido, devido à predominância da resistência na transferência de massa da fase líquida (PUTT et al., 2011). O coeficiente de transferência de massa do lado do líquido (k_L) pode ser descrito pela Equação 3.14.

$$k_L = \frac{-D_L \frac{dC_L}{dx}}{C_{Li} - C_L} \quad (3.14)$$

No qual C_{Li} é a concentração da interface no lado do líquido, C_L a concentração no seio da fase líquida e $\frac{dC_L}{dx}$ pode ser definido pela Equação 3.15.

$$\frac{dC_L}{dx} = \frac{-C_{Li} - C_L}{\delta_L} \quad (3.15)$$

Dessa forma, reorganizando a Equação 3.15 tem-se a Equação 3.16.

$$k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \quad (3.16)$$

Onde, D_L é o coeficiente de difusividade molecular e δ_L é a espessura do filme líquido.

3.5.1.2. Variáveis de transferência de massa

A taxa de transferência de massa do gás (N) (Equação 3.17) na fase gasosa se dá em termos da concentração do gás (C_G) e na interface (C_{Gi}). Por outro lado, para fase líquida, a taxa de transferência do gás é calculada pela concentração gasosa na interface (C_{Li}) e no líquido (C_L) (Equação 3.18). A taxa de transferência global (C_{Ls}) é obtida pela concentração do soluto de equilíbrio entre a fase líquida e gasosa (Equação 3.19).

$$N = k_G A (C_G - C_{Gi}) \quad (3.17)$$

$$N = k_L A (C_{Li} - C_L) \quad (3.18)$$

$$N = K_L A (C_{LS} - C_L) \quad (3.19)$$

Onde, k_G é o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa, k_L é o coeficiente de transferência de massa no meio líquido, K_L é o coeficiente de transferência de massa global e A a área interfacial total.

Uma das suposições da teoria dos dois filmes é a de que na interface as concentrações do solvente e do soluto estão em equilíbrio. Portanto, a lei de Henry em sua forma adimensional (Equação 3.20) pode ser aplicada.

$$C_{Li} = \frac{C_{Gi}}{K_H} \quad (3.20)$$

Então, ao unir as Equações 3.17 a 3.20, obtêm-se a Equação 3.21.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{K_H k_G} \quad (3.21)$$

O coeficiente global de transferência de massa referente à fase líquida (K_L) é uma combinação dos coeficientes e transferência de massa do lado do líquido (k_L) e do lado do gás (k_G) (Equação 22).

$$K_L = \frac{k_L k_G k_H}{k_L + k_G k_H} \quad (3.22)$$

Portanto, de acordo com a teoria dos dois filmes, a transferência de massa de CO_2 para o meio líquido é governada pela Equação 3.23.

$$N = K_L A (C_s - C) \quad (3.23)$$

Ao se dividir ambos os lados da Equação 3.13 pelo volume da fase líquida, tem-se a Equação 3.24.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{N}{V} = k_L \frac{A}{V} (C_s - C) = k_L a (C_s - C) \quad (3.24)$$

Onde dC/dt é a taxa mássica de transporte de CO_2 no líquido ($\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$), $k_L a$ é o coeficiente de transferência de massa de CO_2 (h^{-1}) e a é a área interfacial de transferência de massa pelo volume total de líquido. Integrando a Equação 3.14 nos limites de $t = t_0$ a $t = t$ e $C = C_0$ a $C = C$, encontra-se a Equação 3.25.

$$C = C_s - (C_s - C_0) \cdot e^{(-k_L a t)} \quad (3.25)$$

Onde, C_0 é a concentração do gás dissolvido no instante zero (mg/L) e t é o tempo referente à duração do ensaio (s). A Equação 3.25 fornece a concentração do CO_2 na fase líquida a cada instante de tempo t durante uma absorção física do CO_2 .

O estudo do fenômeno da transferência de massa é essencial para entender a termodinâmica de transferência de interesse de carbono, bem como os balanços de carbono com base na vazão de biogás ou a taxa de produção microbiana específica e/ou taxas de consumo de CO₂. Segundo Talbot et al. (1991), para sistemas que visam a transferência de CO₂, o k_La é de grande importância para o projeto, para o aumento de escala e para a operação de um sistema de cultura de biomassa microalgácea.

O k_La caracteriza a capacidade de transferência de massa de CO₂, e dessa forma, estabelece se determinada tecnologia será capaz de sustentar uma determinada taxa de crescimento celular. Fatores como a área interfacial disponível da bolha, tempo de contato, pressão parcial do CO₂ e vazão do gás são parâmetros chaves para a melhora da transferência de massa gás-líquido (CARVALHO; MEIRELES; MALCATA, 2006).

Há um grande interesse na determinação de quais os reais aspectos efetivamente presentes na transferência de massa gás-líquido (SALLA et al., 2011). A Tabela 3.3 apresenta os principais fatores que podem influenciar a transferência de massa.

Tabela 3.3 - Variáveis que influenciam a transferência de massa.

Geometria do reator	Propriedades físico-químicas do gás e do líquido	Variáveis operacionais
Diâmetro e tipo do reator	Densidade	Velocidade superficial do gás
Diâmetro do difusor	Peso molecular	Temperatura
Distribuição do gás ao longo do reator	Viscosidade	Pressão
	Tensão superficial	Velocidade
	Difusividade	Altura da coluna d'água

Fonte: Adaptado de Lemoine e Morsi (2005).

4. Materiais e métodos

4.1. Parque Experimental

A presente pesquisa faz parte de um projeto de desenvolvimento e inovação financiado pela Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, envolvendo uma parceria entre a Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN), a empresa Fluir Engenharia Ambiental e a Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

O estudo foi realizado no parque experimental em escala piloto localizada na Estação de Tratamento de Esgoto de Araçás (ETE Araçás) da Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN) (Figura 4.1). A ETE Araçás recebe 520 L/s de esgoto, que após passar por tratamento preliminar constituído por gradeamentos grosseiro e fino e desarenação, tem uma pequena parcela, correspondente a 0,56 L/s do esgoto afluente, desviada para a ETE piloto.

Figura 4.1 - Estação piloto de tratamento de esgoto.



Fonte: Autoria Própria.

Na ETE piloto, o esgoto é direcionado para o reator UASB, onde ocorre o tratamento anaeróbio e a produção do biogás. O efluente proveniente do UASB é encaminhado para uma etapa de pós-tratamento em duas lagoas de alta taxa subsequentes (LAT 1 e LAT 2), onde ocorre a produção de microalgas. Na etapa seguinte, tem-se o processo de separação sólido-líquido para coleta da biomassa algácea, gerando um lodo misto (algas-bactérias-floculante) por coagulação, floculação e sedimentação, que posteriormente retorna ao reator UASB para codigestão com esgoto sanitário.

4.2. Descrição da instalação experimental

O aparato experimental foi composto por um reator UASB, duas lagoas de alta taxa, duas colunas de transferência gás-líquido, difusores de gás, tanque de armazenamento do biogás, compressor e medidores de vazão tipo rotâmetro.

O reator UASB, responsável pelo fornecimento de biogás, é constituído de plástico reforçado com fibra de vidro (PRFV). O reator possui altura útil de 4,8 m, diâmetro de 1,0 m, volume útil total de 3,78 m³ (Figura 4.2)

Figura 4.2 – Reator UASB em escala piloto.



Fonte: Autoria Própria.

As lagoas de alta taxa foram construídas em plástico reforçado com fibra de vidro (PRFV), com volume útil total de 13,7 m³ cada uma. As lagoas são dotadas de dois canais com comprimento de 10,0 m, largura de 2,4 m e área de 22,8 m² (Figura 4.3).

Figura 4.3– Lagoas de alta taxa em escala piloto.



Fonte: Autoria Própria.

O biogás produzido no UASB é armazenado em um reservatório chamado gasômetro (Figura 4.4). Este compartimento foi construído em fibra de vidro, com formato circular de 1 metro de diâmetro e 1,3 metros de altura, resultando em um volume útil total de, aproximadamente, 1000L.

Figura 4.4 – Reservatório de biogás.



Fonte: Autoria Própria.

Na porção superior da campânula encontravam-se dois registros, um responsável para a alimentação do reservatório (mangueira preta) e outro correspondente à saída do mesmo (mangueira transparente).

4.2.1. Colunas de transferência

A metodologia utilizada para o dimensionamento da coluna foi baseada em Putt et. al. (2011).

4.2.1.1. Diâmetro da bolha

O diâmetro da bolha, d_b (m), foi calculado pelas Equações 4.2 a 4.3 (MOO-YOUNG; BLANCH, 1981).

$$\frac{d_b}{d_0} = 3,23 Re_{0L}^{-0,1} Fr_0^{0,21} \quad (4.1)$$

Onde, d_0 (m) é o tamanho do orifício, Re_{0L} é o número de Reynolds definido pela Equação 4.3 e Fr_0 é o número de Froude calculado pela Equação 4.4.

$$Re_{0L} = \frac{4\rho_L Q_G}{\pi\mu_L d_0} \quad (4.2)$$

$$Fr_0 = \frac{Q_G^2}{d_0^5 g} \quad (4.3)$$

Em que, σ é a tensão superficial do líquido (0,072 N/m), g é a aceleração da gravidade (9,81m/s²), ρ_L é a densidade do líquido (1005 kg/m³), μ_L é a viscosidade dinâmica do líquido (0,001015 Pa/s) e ρ_G é a densidade do gás (1,784 kg/m³).

Para a coluna com enchimento de bolhas grossas, o difusor possui aproximadamente 0,002 m de diâmetro, o que resulta em um diâmetro da bolha de 0,007538 m. Foi utilizado o maior diâmetro da bolha para fim de dimensionamento das colunas, por esse apresentar maiores requisições de configuração da coluna, como a altura, para alcançar a mesma eficiência de remoção de CO₂ do biogás. Uma vez que bolhas de maior diâmetro possuem uma maior velocidade de escoamento, o que diminui a transferência de massa. (KANTARCI et al., 2005)

4.2.1.2. Transferência gás-líquido

A taxa de transporte de CO₂ da superfície da bolha foi estimada utilizando-se a Equação 3.23, onde A é a área superficial da bolha (m²), C_s é a concentração de saturação do gás carbônico (mol/m³) e k_L (m/s) foi calculado pela relação de Akita e Yoshida (1974) (Equação 4.5).

$$K_L = 0,5 \frac{D}{d_b} \left(\frac{\nu_L}{D}\right)^{1/2} \left(\frac{gd_b^3}{\nu_L^2}\right)^{1/4} \left(\frac{gd_b^2 \rho_L}{\sigma}\right)^{3/8} \quad (4.4)$$

Onde, D é o coeficiente de difusão no soluto na fase líquida (1,910.10⁻⁹ m²/s), d_b é o diâmetro da bolha (0,007538 m) e ν_L é a viscosidade cinemática do líquido (0,000001 m²/s). Utilizando-se a lei de Danton (Equação 4.6) calcula-se a pressão parcial do CO₂ (atm).

$$P_{pCO_2} = P_T * x_{CO_2} \quad (4.5)$$

Onde P_T é a pressão total (1 atm) e x_{CO_2} é a fração molar do CO₂ no biogás (0,055).

Através da lei de Henry (Equação 4.7), a 25°C, estima-se a concentração molar de saturação do CO₂ (mol/m³).

$$C_s = P_{PCO_2} k_{H,CO_2} \quad (4.6)$$

Onde k_{H,CO_2} é a constante de Henry para o CO₂ a 25°C (0,033848318 mol.atm⁻¹.L⁻¹).

Através do valor da concentração de saturação do CO₂ é possível calcular a altura da coluna como será visto na seção 4.5.3.

4.2.1.3. Cálculo da Altura da Coluna de Transferência

A taxa de transferência de CO₂ da fase gasosa para a fase líquida, N (mol/m³s), em termos da taxa de variação da pressão parcial de CO₂ na bolha de gás, é dada pela Equação 4.8 (PUTT et. al, 2011).

$$N = VV_m \frac{dP_{pCO_2}}{dt} \quad (4.7)$$

Onde V é o volume da bolha de gás (m³) e V_m é o volume molar do gás ideal (40,89 mol/m³.atm), a 25°C, calculado utilizando a lei dos gases ideais (Equação 4.9).

$$V_m = \frac{1}{RT} \quad (4.8)$$

Igualando a equação de transferência de massa (Equação 3.23) com a taxa de variação da pressão parcial do CO₂ em relação ao tempo (Equação 4.8) obtêm-se a Equação 4.10.

$$40,89V \frac{dP_{pCO_2}}{dt} = 0,00028 \times 33,85 \times P_{pCO_2} \times A \quad (4.9)$$

Integrando-se a Equação 4.10 em relação à pressão e ao tempo e considerando uma transferência de massa de CO₂ do biogás para o meio líquido em 90% e por consequência $P_{pCO_2,1}/P_{pCO_2,2} = 10$, têm-se um tempo $t = 12,33$ s.

A transferência de 90% de CO₂ do biogás para o meio líquido foi definida baseado em resultados de estudos similares de remoção do dióxido de carbono do biogás através de um sistema de coluna de bolhas interconectada com um fotobiorreator (Tabela 3.2). Para o cálculo da velocidade da bolha utilizou-se o método de Clift et. al. (1978) Equação 4.11.

$$u_{b\infty} = \frac{\mu_L}{\rho_L d_b} M^{-0,149} (J - 0,857) \quad (4.10)$$

Onde, $J = 0,94H^{0,747}$ para ($2 < H \leq 59,3$) e $J = 3,42H^{0,441}$ para ($H > 59,3$) e H a constante de Henry (Equação 4.12).

$$H = \frac{4}{3} E_o M^{-0,149} \left(\frac{\mu_L}{\mu_a} \right)^{-0,14} \quad (4.11)$$

Em que E_o é a constante de Eötvös (Equação 4.13) e M é o número de Morton definido pela Equação 4.14.

$$E_o = \left(\frac{g(\rho_L - \rho_G)d_b^2}{\sigma} \right) \quad (4.12)$$

$$M = \frac{g\mu_L^4(\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2 \sigma^3} \quad (4.13)$$

No qual, σ é a tensão superficial do líquido (0,072 N/m). Dessa forma, a velocidade de subida da bolha calculada foi de 0,23 m/s. Portanto, relacionando o tempo que o biogás deve permanecer na coluna para a transferência de 90% de dióxido de carbono do biogás para o meio líquido ($t = 12,33$ s), com a velocidade de subida da bolha (0,23 m/s), obtêm-se a altura mínima para a coluna de 2,86 m. Deste modo, foi definida uma altura de 3 metros para as colunas de bolhas.

4.2.1.4. Cálculo do diâmetro da coluna

Com o objetivo de cálculo do diâmetro da coluna, considerou-se a área da seção transversal da coluna de bolhas (A_c) como 3,33 vezes a área da bolha de gás (A_{bg}). Então 30% do volume da coluna será de gás para se aumentar o contato gás-líquido (Equação 4.15) para se aproximar das dimensões dos estudos similares de purificação de biogás (Tabela 3.2).

$$A_c = 3,33(A_{bg}) \quad (4.14)$$

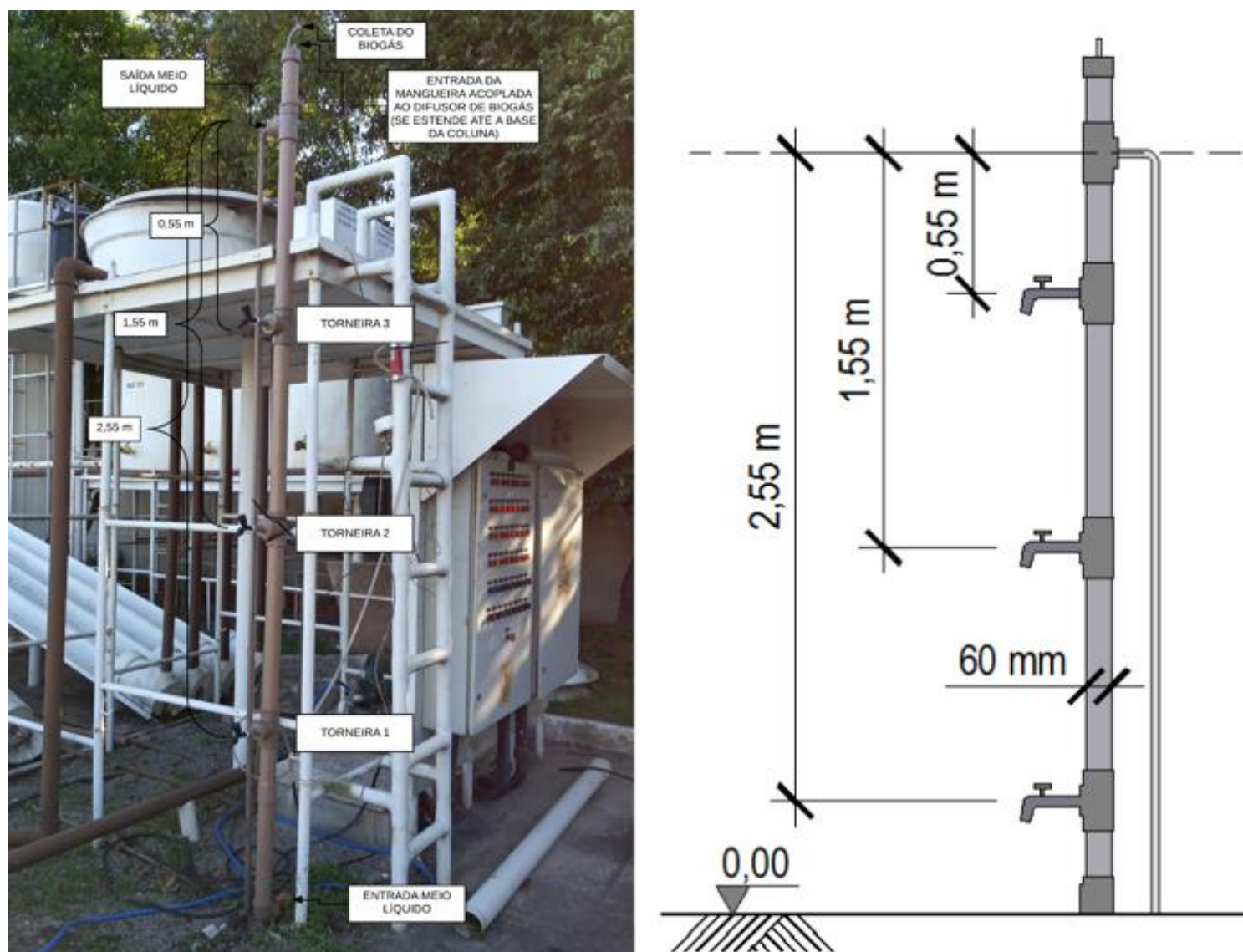
A área da bolha de gás pode ser definida pela Equação 4.16.

$$A_{bg} = \frac{Q}{v} \quad (4.15)$$

Onde, Q é a vazão de gás ($0,34 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) e v é a velocidade de subida da bolha ($0,23 \text{ m/s}$). Dessa forma, o diâmetro mínimo da coluna é de 51 mm, portanto o diâmetro adotado foi de 60 mm.

Portanto, para este estudo, foram construídas duas colunas de transferência gás-líquido, uma de bolhas grossas com enchimento (BGCE) e outra de bolhas finas sem enchimento (BFSE). As colunas foram construídas em PVC, com 60 mm de diâmetro, volume útil total de 8,48 L para a coluna sem enchimento e 6,60 L para a coluna com enchimento e altura total de três metros com três torneiras de diferentes alturas (0,55 m, 1,55 m e 2,55 m) em relação à saída do meio líquido da coluna, para que dessa maneira fosse possível fazer a avaliação da relação entre a altura da coluna e os parâmetros de transferência do CO_2 e do CH_4 (Figura 4.5). A distância entre a base da coluna e da torneira 1, de 0,45 m, foi definida de acordo com a metodologia adotada por Morais (2015) e Fontana (2012) a fim de minimizar uma possível interferência da proximidade do difusor do biogás com a tomada de amostra do meio líquido na torneira 1.

Figura 4.5 – Coluna de transferência.



Fonte: Autoria Própria.

A coluna com enchimento foi preenchida com 80% do seu volume total por enchimento sintético de distribuição aleatória, constituído de pedaços (anéis) de tubos corrugados de polietileno de alta densidade de diâmetro de 1", cortados em pedaços de aproximadamente 2 cm (Figura 4.6). O enchimento possuía área superficial de $114 \text{ m}^2/\text{m}^3$, vazios de 94% e massa específica de $64 \text{ kg}/\text{m}^3$.

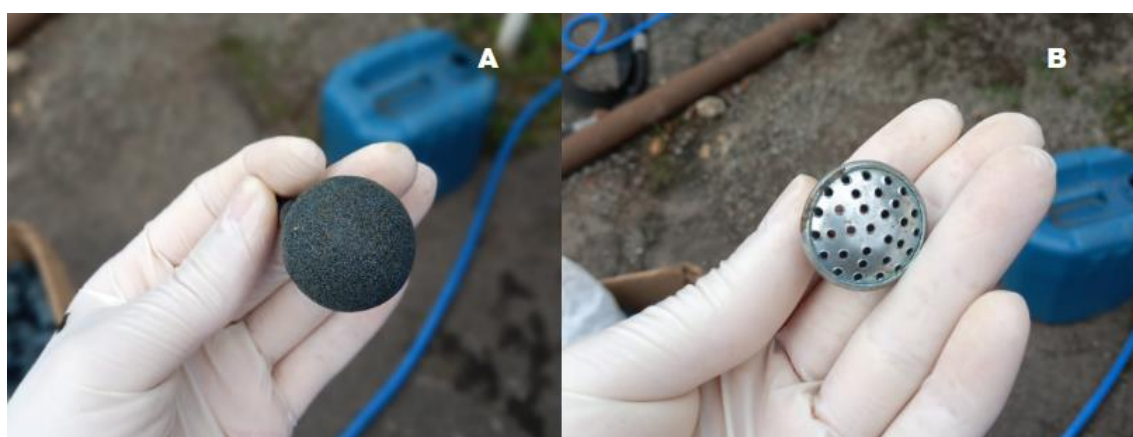
Para as bolhas grossas, foi utilizado um difusor de diâmetro de aproximadamente 2 mm e para as bolhas finas, foi utilizado um difusor de aquário (Figura 4.7). O diâmetro do difusor de bolhas grossas foi medido através do programa ImageJ (versão 1,52a). O programa foi calibrado a partir de um padrão com dimensões conhecidas e a medida do diâmetro foi feita utilizando a ferramenta de comprimento fornecida pelo ImageJ. Utilizou-se 24 medições do diâmetro do orifício do difusor, resultando em um diâmetro médio de $2,16 \pm 0,17 \text{ mm}$.

Figura 4.6 – Material de enchimento.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 4.7 – Difusor de bolhas finas (A) de bolhas grossas (B).



Fonte: Autoria própria

Pode-se considerar a coluna sem enchimento como um sistema bifásico, sendo a fase líquida constituída do meio de cultivo da lagoa de alta taxa e a fase gasosa relativa ao biogás, injetado na base da coluna a partir de um difusor de bolhas finas. Por outro lado, a coluna com enchimento pode ser considerada um sistema trifásico, com a mesma fase líquida e gasosa, entretanto com uma fase sólida representada pelo enchimento sintético.

Um equipamento moto-compressor, Schulz CSA – 8,2, com 30L de capacidade e pressão de trabalho de 8 bar, foi utilizado para gerar a pressão necessária para injeção do biogás nas colunas de transferência. Para a medição da vazão de entrada do biogás injetada nas colunas de transferência, foi utilizado um rotâmetro Blaster modelo BL14, com faixa de vazão de 0 a 1 L/min (Figura 4.8).

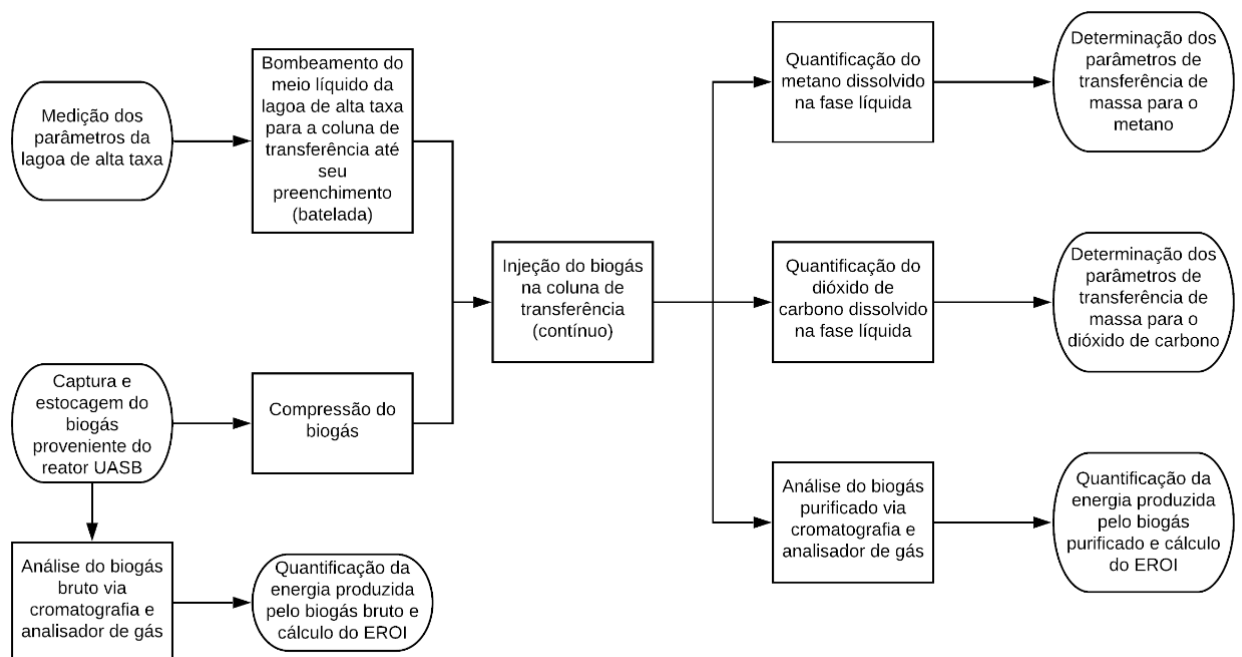
Figura 4.8 – Medidor de vazão.



Fonte: Autoria Própria.

O procedimento experimental foi norteado segundo a Figura 4.9.

Figura 4.9 – Fluxograma do processo experimental.



4.3. Procedimentos de operação e controle

O controle da vazão do reator UASB foi realizado diariamente na caixa de distribuição 2 utilizando o método volumétrico, no qual a vazão é determinada medindo-se, utilizando o cronômetro, o tempo necessário para encher um béquer de 2L. Ajustes eventuais eram feitos na vazão para a vazão de referência (0,12 L/s) para se manter o tempo de detenção hidráulica

(TDH) de 7,5 horas. A Tabela 4.1 mostra os valores dos parâmetros operacionais durante o período desta pesquisa.

Tabela 4.1 – Valores médios dos parâmetros operacionais do UASB.

Variáveis operacionais	Valor médio
Vazão (L.s ⁻¹)	0,12
TDH (h)	7,5
Velocidade ascensional (m.h ⁻¹)	0,55
Carga orgânica volumétrica (COV) (KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	1,06
Carga hidráulica volumétrica (CHV) (m ⁻³ .m ⁻³ .h ⁻¹)	0,11
Carga biológica (kgDQO.kgSV.d ⁻¹)	0,21

Fonte: Adaptado de Maciel (2019).

O controle da vazão das lagoas de alta taxa (LAT) foi realizado diariamente na caixa de distribuição 3, utilizando-se o método volumétrico idêntico ao feito para a medição da vazão no reator UASB. A fim de se manter o TDH das lagoas de alta taxa de 3 dias, foram feitos ajustes eventuais da vazão para a vazão de referência de cada LAT (0,04 L/s). A Tabela 4.2 mostra os valores dos parâmetros operacionais da LAT durante o período desta pesquisa.

Em relação à produtividade da biomassa, durante o período de pesquisa mesmo havendo uma inoculação inicial de *Chlorella* sp (L06), houve uma biodiversidade encontrada nas lagoas de alta taxa. Do gênero Bacillariophyceae foram identificadas as espécies *Gomphonema* sp2 e *Navicula* sp, do Chlorophyceae, *Chlamydomonas* sp, *Chlorella vulgaris*, *Desmodesmus communis*, *Desmodesmus quadricauda*, *Desmodesmus* sp, *Dictyosphaerium ehrenbergianum*, *Kirchneriella obesa*, *Scenedesmus dimorphus*, *Senedesmus* sp2, do gênero Chrsophyceae identificou-se a *Synura* sp 1, do Cyanophyceae, *Oscillatoria nigra*, *Planktothrix* sp, *Pseudanabaena* sp, *Raphidiopsis* sp, *Synechocystis* sp, do Euglenophyceae, *Lepocinclis* sp e *Trachelomonas* sp, e do gênero dos Fitoflagelados, o Fitoflagelado sp1. Entretanto, destaca-se que a *Chlorella vulgaris* foi a mais abundante (OSS, 2019).

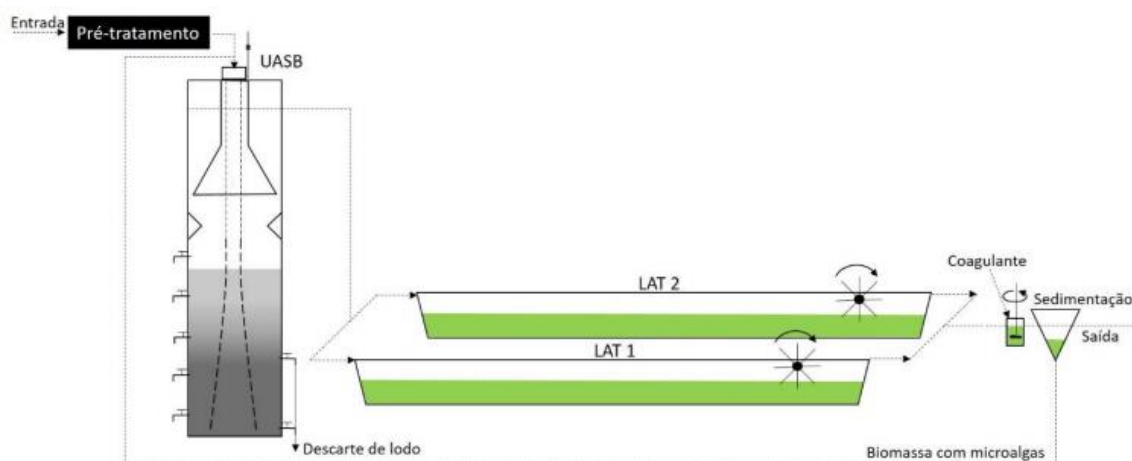
Tabela 4.2 – Valores médios dos parâmetros operacionais de cada LAT.

Variáveis operacionais	Valor médio
Vazão (L.s ⁻¹)	0,04
TDH (d)	3
Produtividade de biomassa (g.m ⁻² .d ⁻¹)	20

Fonte: Autoria Própria.

As LATS foram alimentadas com efluente do UASB, conforme apresentado na Figura 4.10.

Figura 4.10 - Sistema de tratamento de esgoto sanitário composto por UASB associado a LATs.



Fonte: Adaptado de Gonçalves et al. (2019)

4.3.1. Taxa de aplicação do biogás nas colunas de transferência

A coluna de transferência foi operada utilizando as vazões de injeção de biogás de $0,1 \text{ L.min}^{-1}$, $0,25 \text{ L.min}^{-1}$, $0,5 \text{ L.min}^{-1}$, $0,75 \text{ L.min}^{-1}$ e 1 L.min^{-1} , as quais corresponde a taxas específicas de aplicação de 2,12, 5,31, 10,6, 15,91 e $21,22 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Optou-se por esses valores de vazão para se alcançar condições de transferência de massa de CO_2 similares aos estudos já feitos a respeito do tema (PUTT ET AL., 2011; ALCÁNTARA et al., 2015; BAHR et al., 2014; FRANCO-MORGADO et al., 2018; GARCÍA et al., 2017; MARÍN et al., 2018a; MUÑOZ et al., 2015).

4.3.2. Características físico-químicas do esgoto bruto e do efluente anaeróbio

Os valores médios dos parâmetros físico-químicos para o esgoto bruto, afluente do reator UASB, e o efluente do reator UASB durante o período experimental estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Características físico-químicas do afluente e do efluente do reator UASB.

Variáveis	Afluente	Efluente
DQO (mg.L^{-1})	$402 \pm 144,12$	$144 \pm 58,12$
DQO (mg.L^{-1})	$154 \pm 76,80$	$82 \pm 48,57$
ST (mg.L^{-1})	$933 \pm 371,72$	$641 \pm 213,54$
SV (mg.L^{-1})	$293 \pm 234,20$	$116 \pm 51,19$
SST (mg.L^{-1})	$117 \pm 45,52$	$43 \pm 22,39$
SSV (mg.L^{-1})	$88 \pm 37,31$	$28 \pm 19,77$
NTK (mg.L^{-1})	$53 \pm 18,79$	$47, \pm 828,57$
P Total (mg.L^{-1})	$4,2 \pm 0,71$	$4,2 \pm 0,93$
Sulfato (mgS.L^{-1})	$25,5 \pm 6,02$	$13,7 \pm 5,55$
Sulfeto (mgS.L^{-1})	$10,5 \pm 0,45$	$17,6 \pm 0,56$
pH**	$7,28 \pm 0,32$	$7,09 \pm 0,28$
Turbidez (NTU)**	$101,2 \pm 18,11$	$53,8 \pm 11,77$
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)**	$25,05 \pm 2,04$	$24,8 \pm 2,08$

**somente esgoto sanitário

Fonte: adaptado de Maciel (2019).

4.4. Procedimentos de monitoramento

As análises laboratoriais da fase líquida foram realizadas de acordo com os procedimentos recomendados pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 22ª Edição (APHA, 2012) (Tabela 4.4). As análises foram realizadas nas dependências do Laboratório montado na CESAN em Araçás, sendo que os parâmetros temperatura, oxigênio dissolvido (OD) e pH foram medidos *in situ* utilizando uma sonda multiparâmetro 556 MPS, da YSI®. As análises de temperatura, pH, oxigênio dissolvido e dióxido de carbono total no meio líquido eram feitas imediatamente antes do começo dos ensaios. As análises de sulfato, DQO e SST, por sua vez, eram feitas semanalmente.

Tabela 4.4- Metodologias das análises feitas durante o período experimental.

Parâmetro	Unidade	Método	Referência
Sólidos Suspensos Totais (SST)	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	APHA, 2012
Turbidez	NTU	Nefelométrico (2130 B)	APHA, 2012
Determinação de pH	-	Potenciométrico	APHA, 2012
Temperatura	°C	Potenciométrico	APHA, 2012
Sulfato	mg.L ⁻¹	Turbidimétrico ?	APHA, 2012
Oxigênio dissolvido	mg.L ⁻¹	Eletrométrico	APHA, 2012
Dióxido de Carbono Total	mg.L ⁻¹	Titulométrico	APHA, 2012
Demanda Química de Oxigênio	mg.L ⁻¹	Colorimétrico com refluxo fechado	APHA, 2012

Fonte: Autoria Própria.

O biogás bruto, oriundo do separador trifásico do reator UASB, foi coletado através de uma mangueira de gás de 3/8 polegadas e diariamente sua vazão era monitorada através de um medidor da marca Ritter modelo TG 5 (Figura 4.11).

Figura 4.11 – Medidor de biogás.



Fonte: Maciel (2019).

4.5. Ensaios de transferência de massa

Os ensaios de transferência foram realizados em triplicatas para cada taxa de aplicação de biogás experimentada. Todos os ensaios foram realizados entre 12h e 14h, período em que a radiação e, conseqüentemente, a atividade fotossintética das microalgas era maior. Segundo Chen et al. (2011) ao meio dia, a luz do sol fornece a maior intensidade de luz. A radiação solar exerce influência na atividade fotossintética das microalgas aumentando o consumo de CO_2 e, dessa forma, o pH se eleva e sabe-se que pH maiores do meio líquido propiciam maiores transferências de gases ácidos, como o CO_2 (RODERO et al., 2018a). Buscou-se assim avaliar o efeito do maior consumo de CO_2 pelas microalgas nas transferências de gases ácidos para a fase líquida.

A amostragem da fase líquida foi realizada com 0 min, 2 min, 4 min, 6 min, 7 min, 8 min, 9 min, 10 min, 15 min, 20 min e 30 min de transferência para composição da curva de concentrações de dióxido de carbono dissolvido na fase líquida em função do tempo de aplicação de biogás. Coletava-se aproximadamente 40 mL do meio líquido da coluna de transferência, em frascos de plástico para análises laboratoriais de 250 mL, diretamente dos pontos de amostragem e a concentração de dióxido de carbono dissolvido total foi determinada via alcalinidade de acordo com o método 4500 do Standard Methods (APHA/WWA/WEF, 1998).

Para a quantificação da perda de metano, a amostragem da fase aquosa da coluna de transferência foi realizada com 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min e 30 min. Coletava-se aproximadamente 5 mL de fase líquida contida na coluna de transferência, evitando-se ao máximo turbulências. Após o preenchimento desejado fechava-se imediatamente os frascos de antibiótico de 10 mL, com tampas de vedação de borracha. O maior intervalo de tempo adotado entre as amostragens foi devido à menor solubilidade do metano em meio aquoso (SANDER, 2015) e por consequência, menor transferência gás-líquido ao longo do tempo (FONTANA, 2012; MORAIS, 2015).

4.6. Determinação da perda de metano para o meio líquido 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).

- Coletava-se cerca de 5 mL de fase líquida contida na coluna de transferência, evitando-se ao máximo turbulências. Após o preenchimento desejado fechava-se imediatamente os frascos de antibiótico de 10 mL, com tampas de vedação de borracha.
- Em seguida, após preservação em geladeira até o momento da análise, os frascos eram ambientados por pelo menos 50 minutos à temperatura controlada (25°C) e agitados vigorosamente para permitir o estabelecimento do equilíbrio entre a fase líquida e gasosa.
- 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.
- A amostra gasosa da *headspace* era injetada manualmente no cromatógrafo gasoso modelo GC-14B da marca SHIMADZU, equipado com um Detector de Condutividade Térmica (TCD), a coluna cromatográfica será a Porapak Q 80/100 mesh. O gás hidrogênio foi utilizado como gás de arraste na vazão de 30 mL/min.
- O volume das amostras foi determinado a partir da densidade e da massa do meio líquido contida nos frascos e o volume da fase gasosa (*headspace*) foi determinado pela diferença entre o volume de amostra e a capacidade total de 10mL do frasco.
- Conforme a metodologia aplicada a concentração de metano dissolvido era determinada de acordo com a Equação 4.1.

$$[CH_4]_{dissolvido} = \frac{\frac{[\%CH_4]_{gás}}{100} \cdot [d \cdot V_{gás} + (P_T - P_V) \cdot K_H \cdot V_L]}{V_L} \quad (4.16)$$

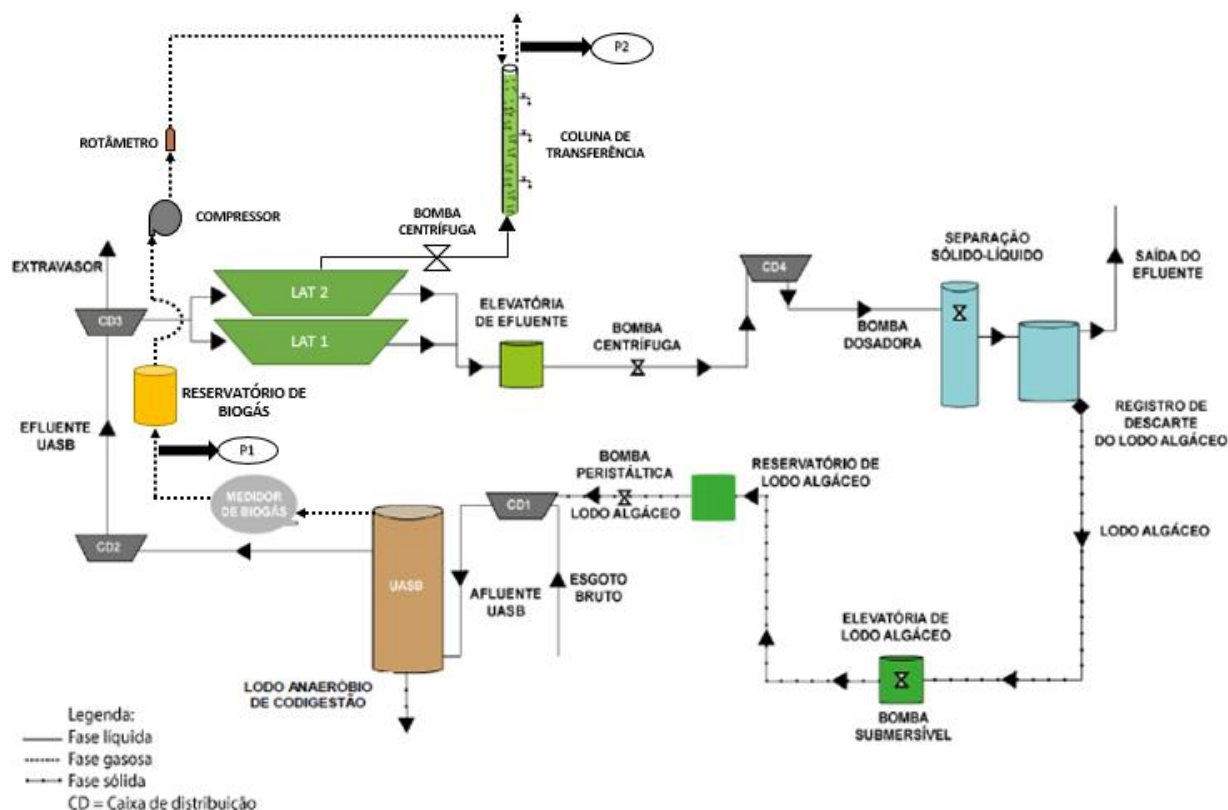
Onde, $[CH_4]_{dissolvido}$ é a concentração de metano dissolvido em mg.L⁻¹, $[\%CH_4]_{gás}$ é a concentração percentual de metano na fase gasosa do frasco (%), d é a densidade do metano (calculada como 595,4 mg.L⁻¹ a 25°C e 0,91 atm), $V_{gás}$ é o volume da fase gasosa (mL), P_T é a pressão atmosférica (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⁻¹.atm⁻¹ a 25°C) e V_L é o volume da fase líquida (mL).

4.7. Caracterização do biogás bruto e tratado

A caracterização do biogás bruto e tratado foi realizada por meio de análise via cromatografia gasosa no Laboratório de Saneamento (LABSAN)-UFES. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso modelo GC-14B da marca SHIMADZU, equipado com um Detector de Condutividade Térmica (TCD) e uma coluna cromatográfica Porapak Q 80/100 mesh. O gás hidrogênio foi utilizado como gás de arraste na vazão de 30 mL/min. O biogás foi caracterizado qualitativamente e quantitativamente em relação á metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S). Para a determinação do teor de oxigênio e de hidrogênio no biogás foi utilizado um analisador de gás TESTO 454 M/XL.

O ponto de coleta do biogás bruto (P1) foi localizado a montante da câmara de armazenamento. Por outro lado, as amostras de biogás purificado eram coletadas na saída da coluna de transferência (P2) (Figura 4.12). A amostragem do biogás purificado foi realizada com 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min e 30 min para composição da curva de purificação do biogás em função do tempo de aplicação. Frisa-se que todos os cuidados foram tomados no intuito de evitar uma possível mistura entre biogás coletado e o ar atmosférico. Para a coleta das amostras de biogás bruto e purificado foram utilizadas câmaras de ar de 26". A escolha das câmaras de ar se deu a partir dos estudos de Ribeiro (2015) e Pena, Rocha e Nucci (2015).

Figura 4.12 – Esquema do aparato experimental.



Fonte: Adaptado de Assis (2019).

As amostras, após sua coleta, eram encaminhadas para a sala de cromatografia do Laboratório de Saneamento da UFES (LABSAN). As análises foram feitas em duplicata para cada taxa de aplicação testada, portanto para cada coluna obteve-se 12 amostras de biogás bruto.

4.8. Estimativa dos parâmetros de transferência de massa de dióxido de carbono e do metano no sentido gás-líquido em diferentes condições operacionais

A estimação da concentração de saturação (C_s) e o coeficiente volumétrico de transferência ($K_L a$) para o dióxido de carbono e do metano em fase líquida foram feitas através da Equação 3.25. A partir das concentrações de CO_2 e de CH_4 dissolvidos na fase líquida das colunas de transferência foi possível o estabelecimento das curvas de comportamento da concentração de CO_2 e de CH_4 durante o tempo de aplicação de biogás.

Para ambos os gases, foram feitos ensaios de transferência no sentido gás-líquido em diferentes condições operacionais para que isto posto, através de uma regressão não linear, tenha sido possível ajustar o perfil de variação da concentração de CO₂ e de CH₄ dissolvidos ao longo do tempo para cada taxa de aplicação de biogás.

A regressão não linear foi feita utilizando o macrocomando “Solver” do Excel para que, em cada caso, fossem encontrados os valores de C_s e K_La capazes de minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre os valores da concentração de CO₂ e CH₄ dissolvido medidos e os valores estimados pelo modelo. As configurações do “solver” foram definidas de acordo com SOUZA (1998): utilização de escala automática, convergência de 1x10⁻⁷, estimativas tangenciais, derivadas centrais e erros percentuais menores ou iguais a 10%. A precisão dos ajustes será avaliada pelo coeficiente de determinação R².

Através dos valores encontrados de C_s e K_La para as duas colunas de transferência de massa, foram determinados os parâmetros globais conforme as Equações 4.17 e 4.18, respectivamente.

$$\bar{C}_s = \frac{(\frac{C_{s,1} + C_{s,2}}{2}).(h_1 - h_2) + (\frac{C_{s,2} + C_{s,3}}{2}).(h_2 - h_3)}{(h_1 - h_3)} \quad (4.17)$$

$$\overline{K_L a} = \frac{(\frac{K_L a_1 + K_L a_2}{2}).(h_1 - h_2) + (\frac{K_L a_2 + K_L a_3}{2}).(h_2 - h_3)}{(h_1 - h_3)} \quad (4.18)$$

Onde, $\bar{C}_s$ é a concentração de saturação média para o reator (mg/L), C_{s,1}, C_{s,2} e C_{s,3} são as concentrações de saturação (mg/L) obtidas para as alturas das colunas de transferência 1 (3,0 m), 2 (1,5 m) e 3 (0,5 m), respectivamente e h₁, h₂ e h₃ são as alturas das colunas de transferência 1 (2,55 m), 2 (1,55 m) e 3 (0,55 m), respectivamente.

4.9. Cálculo da capacidade específica de transferência (STR) e da eficiência específica de transferência (STE)

Através do C_s e do K_La foi possível obter também outros parâmetros de interesse como a capacidade específica de transferência de massa (STR) (MORAIS, 2015) (Equação 4.19) e a eficiência específica de transferência de massa (STE) (MORAIS, 2015) (Equação 4.20) no sentido gás-líquido.

$$STR = \overline{K_L a} \cdot \bar{C}_s \cdot V \quad (4.19)$$

Onde, STR é a capacidade Padrão de Transferência (mg/h), $\overline{K_L a}$ é o coeficiente volumétrico global de transferência de dióxido de carbono (h⁻¹), $\bar{C}_s$ são as concentrações de saturação global (mg/L) e V o volume útil da coluna de bolhas (L).

$$STE = \frac{STR}{W_G} \quad (4.20)$$

Onde, STE é a eficiência específica de transferência de dióxido de carbono (%), STR é a capacidade específica de transferência de dióxido de carbono (mg/h) e W_G é a vazão mássica do gás (CO₂ ou CH₄) injetado na coluna de transferência (mg/h).

4.10. Potencial de geração de energia elétrica a partir do biogás

Após a caracterização do biogás purificado, estimou-se a energia que pode ser gerada a partir do biogás (Equação 4.21) (CETESB, 2016). O cálculo da potência disponível considerando apenas o teor de metano no biogás foi feito de acordo com Maciel (2019), Santos et al. (2018), Felca et al., 2018, Bernal et al., 2017, Assis (2017), Azeredo (2016) e Santos et al., (2016), por esse ser o único gás combustível presente no biogás em quantidades significativas.

$$P = Q_B \cdot PCI \cdot \eta \cdot C_{CH_4} \quad (4.21)$$

Onde P é a potência disponível (W), PCI é o poder calorífico inferior do metano (35,5 MJ/m³), η é a eficiência da tecnologia de conversão de energia elétrica (33 %, valor típico dos motores de combustão interna - CETESB 2006). A conversão por motor de combustão interna foi escolhida pelo baixo custo de capital, confiabilidade e menor requisição de processamento (ALBARRACIN, 2016), C_{CH_4} é a porcentagem de metano presente no biogás e Q_B é a vazão de biogás produzida em m³/ano.

O gasto de energia com o rotor de eixo horizontal da lagoa de alta taxa não ultrapassa 0,57 kWh/kgDQO tratada ou 2052 kJ/kgDBO (CRAGGS, 2005). Portanto, a partir desse valor, foi-se estimada a Demanda Energética do rotor (DEE).

A energia consumida para o borbulhamento de biogás na coluna de absorção foi estimada de acordo com a Equação 4.22. Considerou-se uma perda de pressão de uma coluna de água de 3 metros (3 kPa) e uma eficiência do compressor de 70 % (TOLEDO-CERVANTES et al., 2017a).

$$E_{biogás} = \frac{Q_{biogás} \cdot \Delta P \cdot t}{0,7} \quad (4.22)$$

Onde $E_{biogás}$ é a energia requerida para borbulhamento do biogás (kW), ΔP é a queda de pressão (kPa), $Q_{biogás}$ é a vazão do biogás (m³/s) e t são as horas de operação da coluna em um ano (8760 h).

A energia requerida para a circulação de líquido na coluna de bolhas foi calculada utilizando a Equação 4.23.

$$E_{líquido} = \frac{Q_{líquido} \cdot \rho \cdot g \cdot H \cdot t \cdot 3600}{0,7} \quad (4.23)$$

Onde $E_{líquido}$ é a energia requerida para circulação do líquido (kW), $Q_{líquido}$ é a vazão de líquido na coluna (m³/s), calculada a partir do tempo experimental de saturação, e o volume da coluna, ρ é a densidade do meio líquido (1005 kg/m³), g é a constante da gravidade (9,8 m/s) e H é a altura da coluna de água (m).

Para comparação com outros sistemas utilizou-se o cálculo do Índice de Retorno Energético sobre o Investimento (EROI), ou seja, a razão entre a quantidade de energia que entra no sistema (E_{entra}) pela quantidade de energia demandada pelo sistema (E_{sai}) (Equação 4.24).

$$EROI = \frac{E_{entra}}{E_{sai}} \quad (4.24)$$

4.11. Análise Estatística

Para a análise estatística deste projeto foi utilizado o software Excel na versão 2016 para a construção dos gráficos de linha e dispersão, para a regressão não linear e para realizar a estatística descritivas dos dados. Ainda, utilizou-se o software R versão 3.5.1 (2018) para aplicar os testes de comparação entre as medianas e para a elaboração dos gráficos box-plot.

Inicialmente as variáveis foram testadas em relação à sua normalidade a fim de se escolher o teste mais apropriado para cada tipo de variável. As variáveis que apresentaram distribuição normal foram submetidas ao teste t de Student. Por outro lado, as variáveis com distribuição não-normal foram submetidas ao teste U de Mann-Whitney, utilizado no software R como o teste de Wilcoxon utilizando duas variáveis. Além disso, utilizando o software MATLAB R2016a se aplicou a correlação de Pearson para construir a matriz de correlação entre as variáveis.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização do biogás bruto

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da caracterização do biogás bruto produzido no reator UASB, analisado via cromatografia gasosa.

Tabela 5.1– Composição do biogás produzido no reator UASB.

Amostra	H ₂ (%)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	Outros (%)
1	0,00	7,11	68,05	4,77	12,96
2	0,00	7,75	67,39	5,10	12,01
3	0,00	7,82	65,93	4,86	12,18
4	0,00	7,75	68,31	4,70	11,28
5	0,00	7,08	61,76	4,26	19,82
6	0,00	9,99	62,21	4,23	13,57
7	0,00	8,73	65,22	3,74	13,58
8	0,00	8,50	65,93	3,75	13,32
9	0,00	7,98	66,43	4,77	12,84
10	0,00	8,43	65,99	4,82	12,33
11	0,00	5,67	62,59	4,04	22,03
12	0,00	6,14	62,74	4,02	20,96
13	0,00	9,83	64,69	4,73	10,92
14	0,00	7,76	66,81	4,76	12,91
15	0,00	8,65	65,86	3,34	13,50
16	0,00	7,79	65,96	3,33	15,12
17	0,00	7,93	63,17	3,38	17,59
18	0,00	6,46	63,67	3,39	20,02
19	0,00	7,08	66,97	3,86	15,01
20	0,00	9,18	66,25	3,90	11,49
21	0,00	7,21	65,66	3,85	16,07
22	0,00	7,32	68,17	3,97	13,22
23	0,00	7,14	67,42	4,02	14,28
24	0,00	7,85	64,56	4,21	15,53
Média	0,00	7,80	65,49	4,16	14,69
Desvio					
Padrão	0	1,02	1,90	0,53	3,11
Mediana	0,00	7,79	65,93	4,04	13,57
Mínimo	0,00	5,67	61,76	3,33	10,92
Máximo	0,00	9,99	68,31	5,10	22,03

Fonte: Autoria Própria

A composição de metano e gás carbônico do biogás bruto produzido na ETE está em consonância com os resultados da literatura reportados na Tabela 5.2. Destaca-se que a detecção de outros gases pode-se referir a produtos intermediários formados durante a produção do biogás, como o H₂S e outros constituintes de menores concentrações, como monóxido de carbono, vapor de

amônia, originário principalmente da fermentação de excrementos de aves ou de tipos especiais de resíduos, hidrocarbonetos de halogênios, presentes nos esgotos, e compostos de silício (siloxanos), que estão presentes em cosméticos, detergentes, tintas de impressão e materiais de construção e, portanto, no lixo doméstico e nas águas residuais direcionadas à estação de tratamento (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Tabela 5.2 – Concentrações médias de hidrogênio, metano, gás carbônico e oxigênio de diferentes estudos.

Biogás	H₂S (ppm)	CH₄ (%)	CO₂ (%)	O₂ (%)	Referência
Tratamento anaeróbico de esgoto doméstico (UASB)	Abaixo do limite de detecção	65,49	4,16	7,83	Presente estudo
Tratamento anaeróbico de esgoto doméstico (UASB)	5500	68,98	4,79	3,67	FONTANA (2002)
Tratamento anaeróbico de esgoto doméstico (UASB)	2078	77,56	9,99	0,47	ELLER (2013)
Tratamento anaeróbico de esgoto doméstico (UASB)	1700	77,33	4,51	2,82	DELAZARE (2004, apud LIMA e PASSAMANI, 2012)
Tratamento anaeróbico de esgoto doméstico (UASB)	-	70-80	5-10	-	NOYOLA, MORGAN-SAGASTUME E LÓPEZ-HERNÁNDEZ (2006)

Fonte: Autoria Própria

O metano foi o principal constituinte do biogás produzido conforme o esperado. A variação de sua concentração apresentada no biogás decorre de diversos fatores dentre os quais destaca-se a relação DQO/SO₄²⁻ no esgoto (ASSIS, 2017), bem como as possíveis perdas de metano dissolvido no efluente ou pelo escape para a atmosfera através da zona de sedimentação do reator e/ou da linha de condução do gás (van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Em relação ao H_2S , apesar do odor característico do gás estar presente nas amostras, não foi possível detectá-lo, via cromatografia gasosa, em nenhuma das amostras do biogás bruto. Tendo em vista que a formação do sulfeto de hidrogênio é oriunda da redução do sulfato durante a sulfetogênese, esperava-se que o gás estivesse presente na composição do biogás bruto, uma vez que o sulfato estava presente em concentrações normais ($25,5 \pm 6,02 \text{ mg S.L}^{-1}$) no esgoto bruto de acordo com o resultado encontrado por Assis (2015), $26,7 \text{ mg S.L}^{-1}$. Analisou-se a hipótese de que, por o sulfeto de hidrogênio estar presente em concentrações muito baixas no biogás e ser um gás altamente solúvel em água (de acordo com a constante de Henry, 1×10^{-3}) (SANDER, 2015), o gás poderia ter sido dissolvido completamente na água dentro do equipamento de monitoramento da vazão de biogás ou na água que envolve o reservatório do biogás.

Entretanto, ao se fazer a análise do biogás imediatamente após a saída do UASB, não se detectou sulfeto de hidrogênio em sua composição. Dessa forma, uma análise de sulfato no esgoto bruto e no efluente do UASB foi feita e observou-se uma baixa redução de sulfato durante o período experimental (53,73 %), quando comparada aos resultados obtidos por Assis (2017), durante o ensaio sem codigestão anaeróbia do esgoto sanitário e lodo algáceo, e Sarti et al. (2008). A ausência de H_2S no biogás, portanto, pode ser fruto da alta concentração de sulfato dissolvido no efluente. Outra possibilidade pode ser a conversão do H_2S a SO_2 , devido à alta concentração de oxigênio presente no biogás, de acordo com a Equação 5.1.



A presença do oxigênio e de outros gases como o nitrogênio, nas amostras de biogás, pode ser devido ao fato de esses compostos estarem dissolvidos no esgoto bruto (ELLER, 2013). Além disso, haja vista que o ar atmosférico é composto por nitrogênio (78%, aproximadamente) e oxigênio (21%, aproximadamente), pode ter ocorrido a intrusão de ar ocasionando alterações na composição do biogás em relação ao oxigênio, nitrogênio e gás carbônico.

A concentração relativamente baixa do CO_2 deve-se à grande solubilidade desse composto em meio aquoso, permanecendo no efluente do UASB como íons bicarbonato (van HAANDEL e LETTINGA, 1994). Digestores de lodo, normalmente, apresentam maiores composições de CO_2 no biogás (20 a 35%) devido à alta concentração de matéria orgânica (AGRAWAL; HARADA; OKUI, 1997).

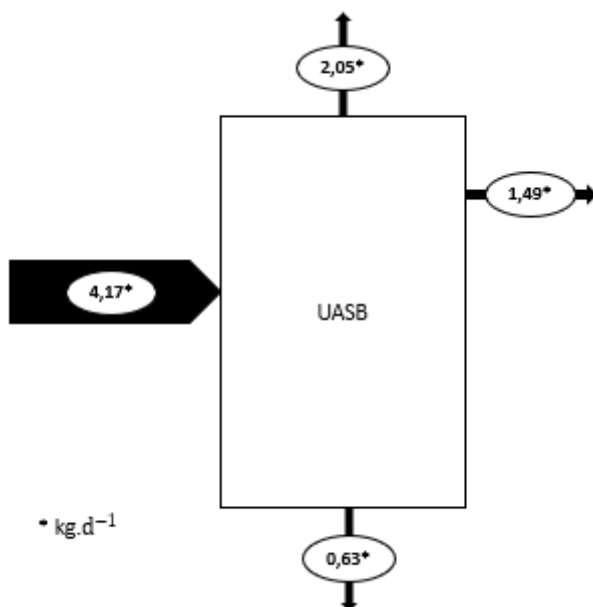
Através da análise estatística, observa-se que não houve diferença significativa nas variações da concentração de oxigênio (valor-p = 0,5385), de metano (valor-p = 0,7034) e dos outros gases (valor-p = 0,1223) na composição do biogás bruto coletado ao longo dos dias do experimento para as duas colunas. Com relação ao gás carbônico, entretanto, o teste estatístico indicou que houve diferença significativa entre a mediana das amostras no biogás bruto das colunas (valor-p = 0,0013). Vale a pena ressaltar que a diferença observada para o gás carbônico pode estar relacionada a mudanças nas estações do ano, durante a pesquisa, impactando em variáveis do biogás bruto, como a temperatura, favorecendo a solubilização do CO_2 no meio aquoso.

Durante o período experimental, a produção média de biogás foi de $0,80 \text{ m}^3.\text{d}^{-1} \pm 0,03$. Considerando que o reator UASB foi projetado para uma população de 76 habitantes, a produção per capita do biogás corresponde a $10,53 \text{ L.hab}^{-1}.\text{d}^{-1}$. O resultado encontrado esteve

de acordo com os relatos de Assis (2017), que encontrou $0,75 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de biogás produzido em um reator UASB tratando esgoto sanitário sem codigestão anaeróbia de esgoto sanitário e lodo algáceo. Ainda, considerando uma carga orgânica volumétrica de $1,06 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e o volume útil do reator UASB de $3,78 \text{ m}^3$, encontra-se uma carga orgânica aplicada de $4,01 \text{ kgDQO} \cdot \text{d}^{-1}$. Combinando este resultado com a produção média de biogás de $0,80 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ e o teor médio de metano encontrado no biogás (65,49 %) encontra-se, portanto, uma relação de $130,65 \text{ mLCH}_4/\text{gDQO}$ removida.

Através do balanço de massa de DQO no reator UASB, com $4,17 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ de DQO afluyente e considerando a relação de $0,15 \text{ kgST/KgDQO}$ aplicada (VERONEZ, 2001) encontra-se a relação de $255,57 \text{ mLCH}_4/\text{gDQO}$ removida para o efluente (Figura 5.1). Portanto, o valor de CH_4 coletado representa uma perda de 51,12 %. O resultado encontrado vai ao encontro da faixa reportada na literatura por Souza, Chernicharo e Aquino (2011) de 20 a 60%. Por outro lado, Hartley e Lant (2006), através de dados de trabalhos já publicados e simplificações do balanço de massa de DQO, encontraram valores de perda de metano maiores que 80 %, indicando uma supersaturação para o metano, no efluente do UASB, em relação à saturação calculada pela lei de Henry.

Figura 5.1 – Balanço de massa de DQO no UASB.



Uma vez que a remoção de DQO durante o período experimental para o reator UASB foi de $258 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a relação de perda de metano para o meio líquido foi de $255,57 \text{ mLCH}_4/\text{gDQO}$ e a densidade do metano é $595,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a concentração encontrada de metano no meio líquido foi de $39,26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Ao se confrontar com a concentração teórica de saturação ($30,80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) encontra-se um grau de supersaturação de 1,28, ou seja, a concentração do efluente do UASB é aproximadamente 1,3 vezes a concentração de saturação dada pela Lei de Henry. O resultado encontrado é menor do que o reportado por Hartley e Lant (2006), que encontraram como menor valor de saturação 1,9 e como maior 6,9, e menor que o resultado reportado por Souza (2010) de 1,6.

Percebe-se, portanto, que a percepção comum de que os efluentes dos sistemas de tratamento anaeróbico estão saturados, em equilíbrio com a concentração de metano na fase gasosa, com metano dissolvido é equivocada. Muitas vezes, é supersaturado e, portanto, a perda de metano no efluente representa perda de energia, além do metano ser um potente gás de efeito estufa (HARTLEY; LANT, 2006).

5.2. Características físico-químicas do meio de cultivo da lagoa de alta taxa

No que diz respeito à transferência gás-líquido dos gases presentes no biogás, é importante observar no meio líquido fatores que podem interferir na transferência como temperatura, pH, concentração de carbono inorgânico, concentração de oxigênio dissolvido, turbidez, concentração de matéria orgânica e a concentração de sólidos em suspensão totais (Tabela 5.3). Ressalta-se que, durante a análise da fase líquida em relação aos parâmetros citados, não houve diferença significativa nas medianas das amostras quanto aos parâmetros DQO (valor-p = 0,7972), carbono inorgânico total (valor-p = 0,7972), sólidos em suspensão (valor-p = 0,5726), oxigênio dissolvido (valor-p = 0,4376), pH (valor-p = 0,0599), turbidez (valor-p = 0,1059) e temperatura (valor-p = 0,5181).

Tabela 5.3 – Características do meio de cultivo da LAT.

Coluna	Parâmetro	Unidade	Média (DP)
Coluna de bolhas finas sem enchimento	Temperatura	°C	25,1±1,2
	pH	-	8,4±0,3
	Carbono Inorgânico Total	mgCO ₂ .L ⁻¹	47,0±3,3
	Oxigênio Dissolvido	mgO ₂ .L ⁻¹	10,5±2,6
	Turbidez	NTU	47,6±5,0
	DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	136±118
	SST	mg.L ⁻¹	85,7±174,3
Coluna de bolhas grossas com enchimento	Temperatura	°C	25,5±1,8
	pH	-	9,2±0,9
	Carbono Inorgânico Total	mgCO ₂ .L ⁻¹	45,5±3,9
	Oxigênio Dissolvido	mgO ₂ .L ⁻¹	12,0±0,7
	Turbidez	NTU	54,9±4,5
	DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	176 ±98
	SST	mg.L ⁻¹	111,4±59,7

Fonte: Autoria Própria

Nas LATs, as microalgas fornecem oxigênio dissolvido, para as bactérias heterotróficas, que o utilizam para a decomposição da matéria orgânica. Essa simbiose entre algas e bactérias afeta diretamente parâmetros importantes como a concentração de oxigênio dissolvido no meio, dióxido de carbono, de matéria orgânica, sólidos e pH (TORRES, 2011).

Em relação às duas colunas, a concentração média de oxigênio dissolvido foi de 11,7 mg.L⁻¹; o valor médio do pH foi de 8,8; e o valor médio de dióxido de carbono total (CO₂T) foi 46,1 mgCO₂.L⁻¹. O pH correlaciona-se diretamente com a concentração de OD e de dióxido de carbono no meio de cultivo (Tabela 5.4), conforme esperado. No período em que a fotossíntese é mais acentuada, a concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido aumenta e os íons bicarbonato presentes no meio líquido dissociam-se produzindo CO₂ e OH⁻, elevando o pH (Equação 3.8). Por outro lado, durante a noite, a fotossíntese é limitada e há redução do pH e da concentração de oxigênio dissolvido no efluente (SILVA e MARA 1979; TORRES, 2014).

Os valores encontrados de oxigênio dissolvido e pH estiveram de acordo com os dados relatados na literatura. Lopes (2017) encontrou valores de pH para a lagoa de alta taxa variando entre 7,7 a 8,9; por outro lado, a concentração de oxigênio dissolvido foi ligeiramente maior, entre 10 a 18,2 mg.L⁻¹. Gómez et al. (2016) encontraram valores de OD entre 11,5 e 13,3 mg.L⁻¹ para uma lagoa de alta taxa tratando efluente anaeróbio, e Nascimento (2001) observou valores de pH de até 10,5 para uma lagoa de alta taxa operada sob um tempo de detenção hidráulica de 6 dias.

O meio líquido da LAT apresentou valor médio de concentração de DQO de 156 mg.L⁻¹, similar aos valores encontrados por Lopes (2017), que estudou a influência da altura útil e do tempo de detenção hidráulica em uma LAT tratando efluente anaeróbio. Valores ligeiramente inferiores foram encontrados por Santiago (2013), ao estudar o desempenho de LAT tratando esgoto sanitário submetido a diferentes níveis de radiação solar. A concentração de DQO é um indicador da concentração de biomassa, já que o aumento da DQO é decorrente da conversão do carbono inorgânico em biomassa algácea (LOPES, 2017).

A DQO apresentou correlação inversamente proporcional à concentração de oxigênio dissolvido, cujo resultado deve-se à oxidação da matéria orgânica no meio de cultivo a CO₂ (Tabela 5.4). De fato, confirma-se a hipótese, ao se observar a correlação direta entre os parâmetros de concentração de CO₂T e DQO. Entretanto, o aumento da concentração de CO₂ no meio leva a sua acidificação; a DQO apresentou, portanto, correlação direta com o pH.

A concentração média de SST encontrada foi de 100 mg.L⁻¹ e a turbidez foi de 51 NTU. Ao se analisar a Tabela 5.4, percebe-se que a turbidez apresentou grande correlação com os sólidos em suspensão totais. A turbidez dificulta a penetração dos raios solares no meio de cultivo, diminuindo a atividade fotossintética das microalgas e sua contribuição de oxigênio ao meio. Entretanto, como a turbidez está relacionada à concentração de microalgas em suspensão, esse parâmetro possui uma correlação direta com o pH.

A concentração de oxigênio dissolvido e o pH mostraram ser os parâmetros mais influenciados pela turbidez com valores muito similares, embora sob influências inversas. A proximidade da influência da turbidez na concentração de oxigênio dissolvido e no pH pode ser devido ao fato

de que nos sistemas de cultivos de microalgas em ambientes externos, a luz solar é a principal fonte de luz para o crescimento das microalgas, entretanto a intensidade luminosa tende a diminuir rapidamente devido aos efeitos de sombreamento da luz decorrente do crescimento microalgáceo, que aumenta a turbidez do meio e ocasiona um decaimento na concentração de microalgas (CHEN et al., 2011).

A temperatura média foi de 25,1 °C; e, como esperado, apresentou correlação diretamente proporcional à concentração de OD, ao pH, à turbidez, aos SST e inversamente proporcional à concentração de carbono inorgânico no meio e à concentração de matéria orgânica. A atividade fotossintética das microalgas é favorecida por temperaturas mais elevadas; e, em vista disso, há uma maior produção de oxigênio dissolvido e um maior consumo de carbono inorgânico, contribuindo para a manutenção do pH do meio (FRANCO-MORGADO et al., 2017).

Por outro lado, o aumento da temperatura diminui a solubilidade do dióxido de carbono (SEREJO et al., 2015) e, por consequência, a concentração de dióxido de carbono dissolvido se mostrou mais influenciada pela temperatura (correlação de -0,4278), quando comparada aos outros parâmetros. Portanto, em um sistema de lagoa de alta taxa com suplementação do carbono inorgânico originário da purificação do biogás, possivelmente o aumento da temperatura prejudique a retirada do CO₂ do biogás e sua passagem para o meio líquido. De fato, segundo Lee et al. (2017), quanto maior a temperatura do meio líquido mais rápida será a transferência gás-líquido, entretanto, uma menor quantidade de gás será transferida.

Tabela 5.4 – Matriz de correlação entre os parâmetros analisados na LAT.

	OD (mgO ₂ .L ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	Temperatura (°C)	SST (mg.L ⁻¹)	CO₂T (mgCO ₂ .L ⁻¹)	DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)
OD (mgO₂.L⁻¹)	1,0000	0,1735	-0,4302	0,0390	0,6803	0,0260	-0,4324
pH	0,1735	1,0000	0,3641	0,2787	0,1297	0,2005	0,3086
Turbidez (NTU)	-0,4302	0,3641	1,0000	0,0865	0,4219	0,0628	0,0482
Temperatura (°C)	0,0390	0,2787	0,0865	1,0000	0,1921	-0,4278	-0,2946
SST (mg.L⁻¹)	-0,6806	-0,0801	0,1219	0,0256	1,0000	-0,0688	0,2026
CO₂T (mgCO ₂ .L ⁻¹)	0,0260	0,2005	0,0628	-0,4278	0,2156	1,0000	0,3155
DQO (mgO₂.L⁻¹)	-0,4324	0,3086	0,0482	-0,2946	-0,0008	0,3155	1,0000

5.3. Determinação da concentração de saturação (C_s) e o coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida (K_{La})

As concentrações médias de dióxido de carbono dissolvido, ao longo do tempo de transferência para as taxas de aplicação de biogás, avaliadas para as duas colunas estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Concentrações médias de dióxido de carbono dissolvido dos ensaios de transferência.

Coluna de bolhas finas sem enchimento												Coluna de bolhas grossas com enchimento									
Taxa de aplicação de biogás (m ³ .m ⁻² .h ⁻¹)		2,12		5,31		10,6		15,91		21,22		2,12		5,31		10,6		15,91		21,22	
Torneira	Tempo (min)	Média (mg.L ⁻¹)	DP (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)	DP (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)	DP (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)	DP (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)	DP (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)	DP (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)	DP (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)	DP (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)	DP (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)	DP (mg.L ⁻¹)
1 (2,55 m)	0	48,63	0,57	47,75	0,01	51,42	0,01	41,01	0,05	42,91	0,00	41,61	0,38	42,98	0,30	44,83	0,02	49,85	0,01	49,87	0,06
	2	49,53	0,13	49,97	0,02	57,30	0,00	48,13	0,01	52,08	0,01	44,27	0,27	46,72	0,00	48,82	0,05	61,06	2,22	61,04	0,87
	4	49,72	0,19	50,99	0,01	57,39	0,00	48,59	0,12	52,23	0,04	44,43	0,01	48,86	0,10	52,71	0,20	61,65	0,06	66,43	0,84
	6	50,47	0,16	52,24	0,15	58,48	0,02	50,93	0,01	55,09	0,03	44,54	0,30	50,61	0,12	54,04	0,12	64,14	1,09	69,87	2,67
	7	50,94	0,63	52,62	0,18	59,00	0,03	51,47	0,14	55,94	0,01	44,66	0,16	52,16	0,45	54,51	0,27	65,81	0,08	70,16	1,14
	8	51,04	0,00	52,92	0,11	59,85	0,05	51,89	0,01	56,06	0,11	44,79	0,22	54,39	0,67	55,31	0,91	66,45	1,08	71,29	3,57
	9	51,16	0,00	53,07	0,55	60,10	0,06	52,12	0,14	56,55	0,15	45,03	0,01	55,06	0,35	56,26	0,08	67,94	0,21	71,63	0,95
	10	51,72	0,19	53,96	0,44	60,46	0,09	52,47	0,14	56,88	0,05	45,16	0,55	56,05	1,21	57,32	0,13	68,21	1,84	71,81	2,16
	15	52,29	0,52	54,68	0,44	61,57	0,06	54,04	0,11	59,89	0,11	46,38	0,33	56,30	3,18	58,26	0,86	68,75	2,01	72,02	1,34
	20	52,33	0,26	55,71	0,67	62,22	1,24	55,07	0,03	60,24	0,05	47,89	0,13	56,86	0,97	58,87	0,14	68,95	1,46	72,41	1,47
	30	53,25	0,18	56,65	0,55	64,21	1,30	56,02	0,21	60,30	0,04	49,49	0,26	57,81	0,95	59,13	0,86	69,04	0,35	72,68	3,61
	0	47,61	0,23	47,77	0,01	52,57	0,02	40,14	0,01	43,43	0,00	41,30	0,20	42,29	0,25	43,83	0,02	49,99	0,07	48,32	0,01

2 (1,55 m)	2	48,70	0,09	49,32	0,02	55,45	0,00	42,08	0,01	46,62	0,01	42,52	0,01	44,39	0,02	46,36	0,00	59,15	0,00	55,59	0,71
	4	49,05	0,32	49,47	0,01	55,51	0,01	42,11	0,03	49,91	0,02	42,72	0,04	46,54	0,02	49,87	0,03	59,39	0,28	56,39	0,65
	6	49,77	0,13	50,24	0,00	56,55	0,02	46,45	0,11	51,45	0,01	43,07	0,02	48,97	0,12	52,53	0,11	59,64	0,86	68,10	1,10
	7	49,79	0,04	50,32	0,01	56,99	0,01	47,01	0,04	51,81	0,02	43,29	0,04	50,19	0,36	52,91	0,03	60,98	0,79	68,33	2,83
	8	49,86	0,53	50,42	0,18	57,50	0,01	47,11	1,36	52,28	0,01	43,66	0,10	52,03	0,17	54,98	0,07	61,72	0,07	68,68	1,12
	9	49,80	0,00	50,46	0,09	57,52	0,05	47,47	0,08	52,44	0,05	43,90	0,25	53,35	0,22	55,14	0,12	62,10	0,11	68,92	0,98
	10	50,09	0,18	50,57	0,34	57,86	0,01	47,95	0,10	52,50	0,01	44,29	0,41	54,02	0,17	55,58	0,53	63,42	0,83	69,14	0,83
	15	50,71	0,04	51,48	0,33	59,19	0,07	49,77	0,15	54,46	0,05	45,58	0,31	54,86	1,04	56,12	0,16	64,56	1,04	69,10	1,68
3 (0,55 m)	20	51,28	0,38	52,50	0,18	60,20	0,03	51,01	0,05	54,84	0,02	46,21	0,64	55,38	1,41	56,66	0,05	65,01	1,04	69,61	1,31
	30	52,43	0,53	53,24	1,06	62,20	0,02	52,73	0,20	54,88	0,06	47,29	0,66	55,97	0,15	57,26	0,07	65,40	1,15	69,97	0,13
	0	48,99	0,12	47,66	0,00	51,21	0,12	40,68	0,02	43,44	0,00	41,42	0,03	41,87	0,22	44,09	0,04	50,03	0,00	49,63	0,03
	2	49,06	0,14	48,37	0,00	53,25	0,00	42,58	0,01	45,96	0,00	42,05	0,44	44,53	0,15	46,49	0,03	52,21	0,04	55,28	0,91
	4	49,20	0,01	48,77	0,02	53,44	0,02	42,69	0,01	46,18	0,00	42,80	0,03	45,03	0,07	49,77	0,00	56,78	0,01	58,70	0,61
	6	49,42	0,14	49,00	0,01	54,03	0,01	43,93	0,02	47,26	0,00	43,06	0,17	46,36	0,02	50,38	0,02	56,87	1,57	64,78	0,69
	7	49,50	0,03	49,31	0,00	54,14	0,02	45,46	0,01	47,68	0,01	43,25	0,35	47,18	0,15	51,04	0,02	57,03	0,51	65,79	0,26
	8	49,54	0,00	49,77	0,00	54,37	0,02	45,95	0,00	47,99	0,02	43,43	0,14	48,05	0,12	52,44	0,03	55,42	0,41	66,81	0,50
3 (0,55 m)	9	49,77	0,00	49,80	0,01	54,84	0,02	46,37	0,06	48,06	0,01	43,63	0,11	49,04	0,09	53,95	0,09	57,68	0,07	67,26	1,34
	10	49,79	0,01	49,84	0,01	54,98	0,02	46,83	0,04	48,18	0,01	43,96	0,18	49,80	0,93	54,49	0,01	58,15	1,22	67,38	0,22

15	50,44	0,16	51,71	0,01	55,96	0,01	48,10	0,03	50,18	0,03	44,44	0,67	50,75	2,50	55,54	0,09	59,40	0,07	68,60	0,99
20	50,95	0,15	52,25	0,02	56,83	0,02	49,13	0,03	50,55	0,02	45,70	0,21	51,27	1,65	56,24	0,01	59,84	0,10	69,16	0,57
30																				
	51,16	0,37	54,29	0,07	58,01	0,02	49,92	0,06	50,58	0,04	46,95	1,60	51,87	0,17	57,04	0,85	60,04	1,02	69,97	0,84

Fonte: Autoria Própria.

Dentre todos os parâmetros analisados na Tabela 5.3, encontrou-se, na literatura, apenas o ajuste do C_s e do $K_L a$ em relação à temperatura do meio líquido e apenas para o gás oxigênio (BARRUT et al., 2012; CORRÊA, 2006; LEE, 2017; SALLA et al., 2011). A correção dos coeficientes, apenas em relação à temperatura, pode ser explicada devido ao grande efeito do aumento da temperatura na eficiência da transferência de massa; a constante de Henry e o coeficiente de difusão aumentam com temperatura, diminuindo a solubilidade do gás (BARRUT, 2012).

A concentração de dióxido de carbono dissolvido apresentou um crescimento exponencial ao longo do tempo, em todas as alturas, para todas as taxas de aplicação, o que está de acordo com a modelagem do fenômeno descrita pela Equação 3.15. Apesar de inicialmente o meio líquido conter dióxido de carbono dissolvido, não sendo possível alcançar o déficit máximo, nos primeiros minutos do experimento a transferência de massa ocorreu de forma mais eficiente, devido ao maior déficit de dióxido de carbono em relação à concentração de saturação.

É possível observar que valores próximos aos alcançados, no final do experimento, foram obtidos já nos primeiros 10 minutos de transferência para as duas colunas, independentemente da taxa de aplicação do biogás e da altura da torneira de amostragem (Figura 5.2 e Figura 5.3). Esse comportamento pode ser justificado devido à alta solubilidade do CO_2 (SANDER, 2015), que favorece a transferência do gás ao meio líquido.

Figura 5.2 – Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das taxas de aplicação e das alturas testadas em relação ao tempo para a coluna de bolhas finas.

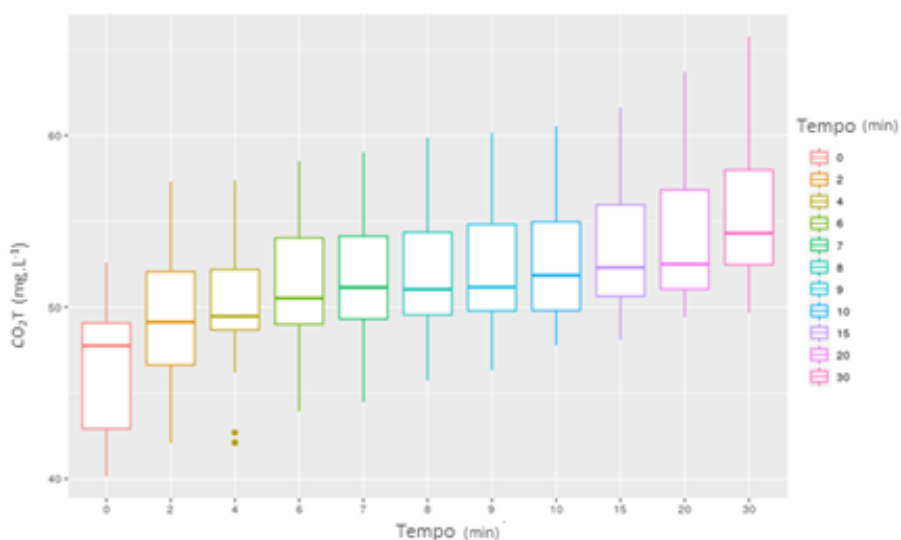
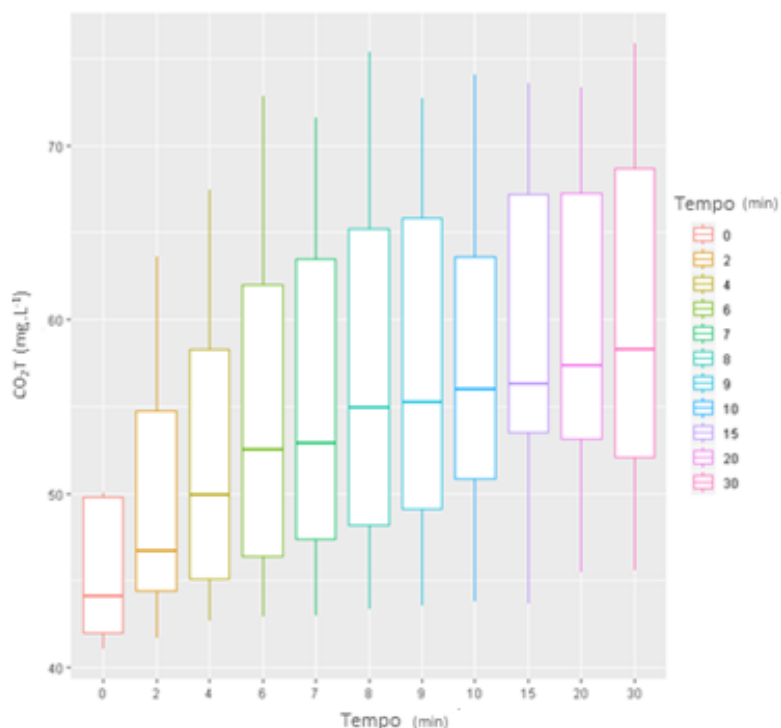


Figura 5.3– Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das taxas de aplicação e das alturas testadas em relação ao tempo para a coluna de bolhas grossas.



Observa-se ainda que, de modo geral, maiores colunas de líquido (Figura 5.4 e Figura 5.5) e maiores taxas de aplicação (Figura 5.6 e Figura 5.7) apresentaram maiores incrementos de dióxido de carbono. Nota-se também que, para todas as relações de torneira e taxa de aplicação de entrada do biogás, a coluna de bolhas grossas com enchimento apresentou um maior incremento de dióxido de carbono, quando comparada à coluna sem enchimento de bolhas finas. A explicação para os resultados obtidos será apresentada ao se discutir os parâmetros cinéticos de transferência.

Figura 5.4– Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das taxa de aplicação do biogás e dos tempos testados em relação à altura da coluna de líquido para a coluna de bolhas finas.

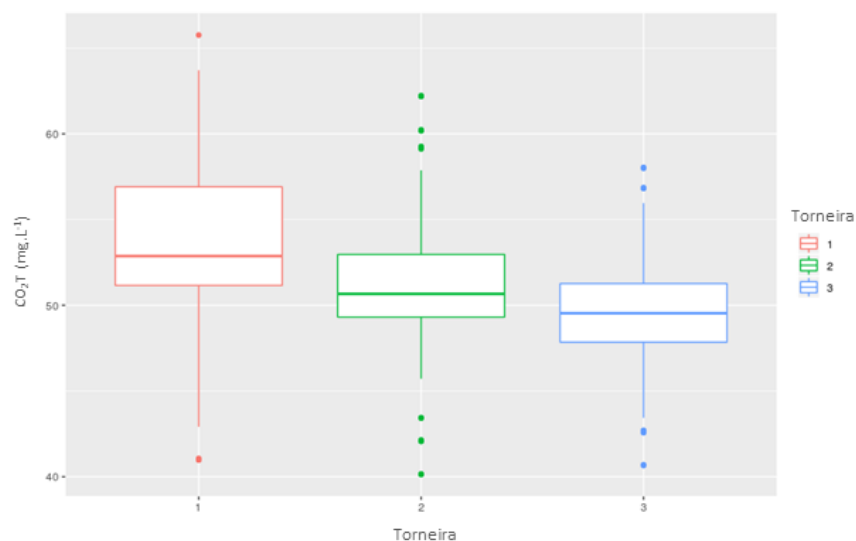


Figura 5.5– Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das taxas de aplicação e dos tempos testados em relação à altura da coluna de líquido para a coluna de bolhas grossas.

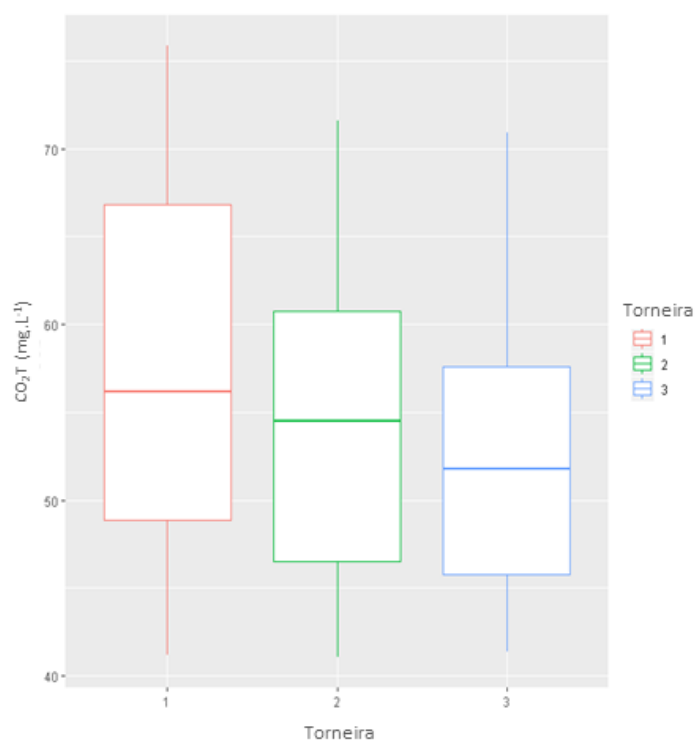


Figura 5.6 – Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das alturas e dos tempos testados em relação à taxa de aplicação do biogás para a coluna de bolhas finas.

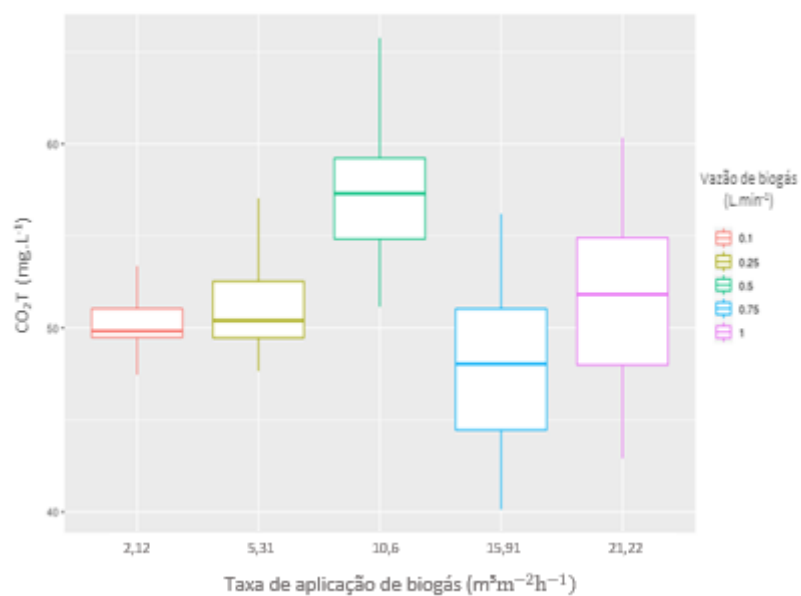
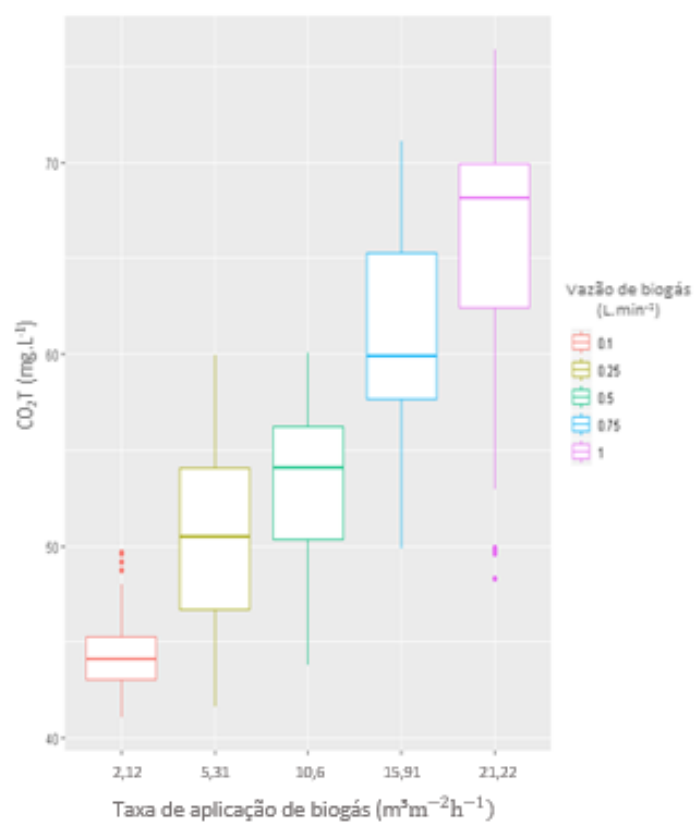


Figura 5.7– Box-plot da variação da concentração de dióxido de carbono dissolvido média das alturas e dos tempos testados em relação à taxa de aplicação do biogás para a coluna de bolhas grossas.



A partir das concentrações médias de dióxido de carbono dissolvido, para cada tempo de amostragem, apresentadas na Tabela 5.5, foram calculados os coeficientes de transferência K_La e C_s para cada uma das três torneiras monitoradas, sempre com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,90; e seus valores globais para cada taxa de aplicação de biogás testada das duas colunas. Utilizando os parâmetros globais, foram calculados a STR e a STE para as duas colunas (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 – Parâmetros de transferência para o dióxido de carbono obtidos para cada coluna.

Taxa de aplicação de biogás ($m^3.m^{-2}h^{-1}$)	Torneira	Coluna de bolhas finas sem enchimento					Coluna de bolhas grossas com enchimento				
		K_La (h^{-1})	C_s ($mg.L^{-1}$)	R^2	STR ($g.h^{-1}$)	STE (%)	K_La (h^{-1})	C_s ($mg.L^{-1}$)	R^2	STR ($g.h^{-1}$)	STE (%)
2,12	1 (2,55m)	5,05	53,55	0,9810			3,47	50,77	0,9170		
	2 (1,55m)	4,31	52,73	0,9662			2,69	49,50	0,9860		
	3 (0,55 m)	0,71	56,81	0,9613			2,02	50,03	0,9899		
	Global	3,58	53,96		0,17	39,24	2,71	49,94		0,15	34,33
5,31	1 (2,55m)	6,56	56,77	0,9924			8,80	58,18	0,9713		
	2 (1,55m)	4,50	53,72	0,9649			7,31	56,96	0,9636		
	3 (0,55 m)	1,01	64,24	0,9883			6,65	52,51	0,9762		
	Global	4,13	57,13		0,33	29,54	7,51	56,13		0,68	61,40
10,6	1 (2,55m)	10,16	63,00	0,9266			10,39	59,30	0,9938		
	2 (1,55m)	4,89	62,55	0,9663			10,01	57,54	0,9788		
	3	4,64	58,49	0,9695			7,41	57,56	0,9810		

(0,55 m)										
	Global	6,22	61,63		0,51	22,95	9,44	57,98		0,86 38,74
15,91	1	12,15	55,06	0,9562			17,53	68,78	0,9630	
	(2,55m)									
	2	5,13	53,70	0,9056			14,71	64,56	0,9097	
	(1,55m)									
	3	4,97	51,00	0,9673			11,24	59,93	0,9624	
	(0,55 m)									
	Global	6,92	53,35		0,75	22,60	14,53	64,43		1,39 41,53
21,22	1	12,94	59,87	0,9486			20,36	72,53	0,9990	
	(2,55m)									
	2	11,00	54,96	0,9818			13,84	70,79	0,9152	
	(1,55m)									
	3	7,06	51,00	0,9470			11,80	70,14	0,9805	
	(0,55 m)									
	Global	10,48	55,17		1,05	23,68	14,93	71,05		2,17 48,75

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 5.8 e a Figura 5.9 apresentam a evolução do K_{La} em função das taxas de aplicação de biogás aplicadas para as três alturas de coluna estudadas para a coluna de bolhas finas sem enchimento e a de bolhas grossas com enchimento, respectivamente.

Figura 5.8- Evolução do K_{La} em função da taxa de aplicação de biogás injetada para a coluna de bolhas finas sem enchimento.

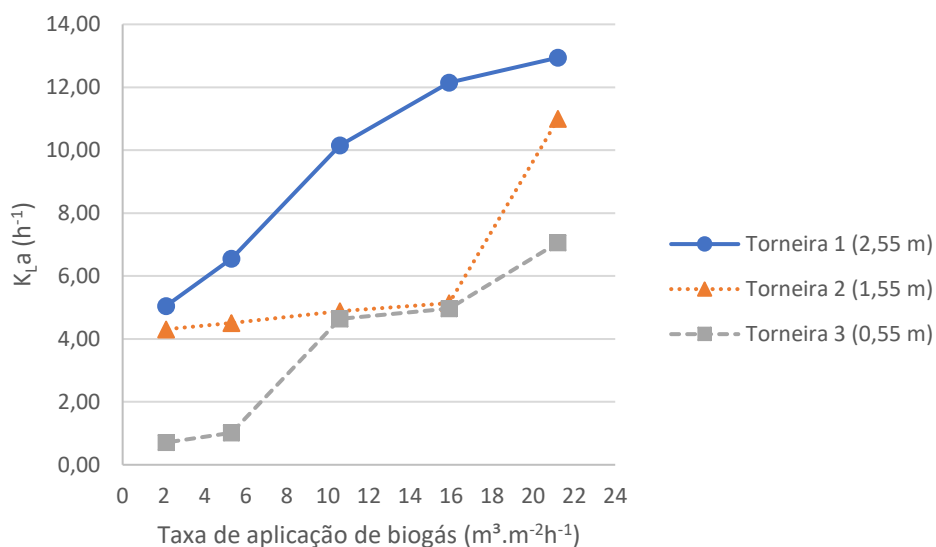
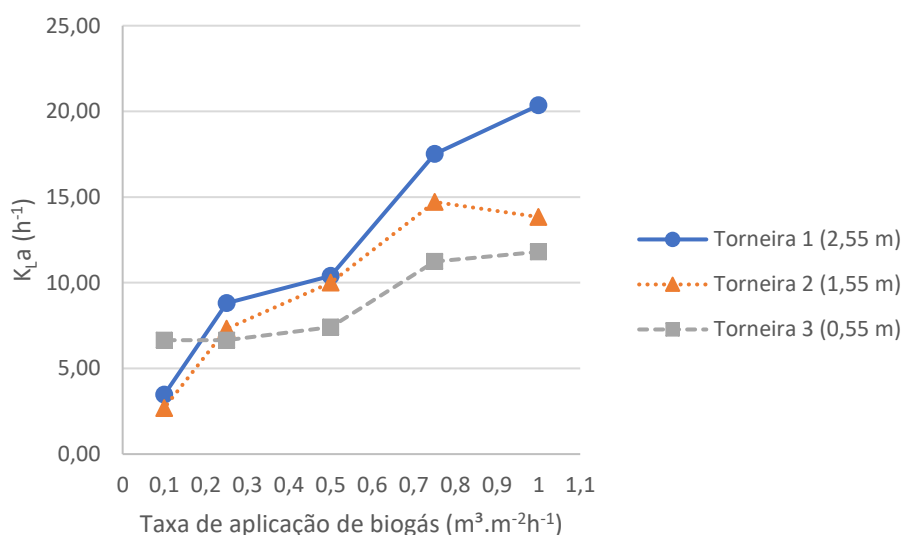


Figura 5.9 - Evolução do K_{La} em função da taxa de aplicação de biogás injetada para a coluna de bolhas grossas com enchimento.



Segundo Lau, Lee e Chen (2012), a altura da coluna de líquido está relacionada com a retenção de gás, com a dinâmica de bolhas e com a mistura entre a fase gasosa e líquida. Ao se analisar a Tabela 5.6 e as Figura 5.2 e 5.3, em relação à altura, é possível observar que, de forma geral, o aumento da altura da coluna de líquido de ambas as colunas implicou no aumento do K_{La} , o que indica uma maior velocidade de absorção de CO_2 , sendo que o valor máximo alcançado foi de $20,4 \text{ h}^{-1}$ para a coluna de bolhas grossas com enchimento. Em concordância com o resultado obtido, Codas, Schmidell e Além (2010) observaram um aumento do K_{La} para o oxigênio com o aumento da altura da coluna de água, alcançando valores entre 8 a 19 h^{-1} . Observa-se, também, um aumento do K_{La} global, ao se aumentar a taxa de aplicação de biogás. Segundo Tokumura, Baba e Kawase (2007), o aumento da taxa de entrada de gás aumenta a mistura da fase líquida e resulta em um aumento da área superficial específica da bolha, causando, dessa forma, um aumento no coeficiente de transferência gás-líquido.

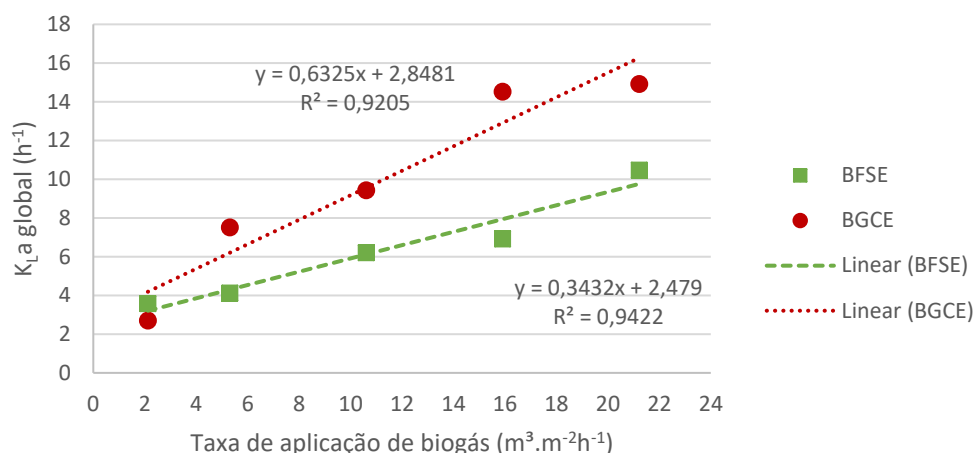
No mesmo contexto, as taxas de aplicação mais baixas de biogás apresentaram quedas mais bruscas nos valores de K_{La} , $0,71 \text{ h}^{-1}$ e $1,01 \text{ h}^{-1}$ para as taxas de aplicação de $2,12$ e $5,31 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente, ao se diminuir a altura da coluna de líquido para o seu menor valor, torneira 3 ($0,55 \text{ m}$). Além do coeficiente de transferência gás-líquido ser menor em baixas taxas de aplicação devido à diminuição da área superficial específica da bolha, ocorre uma saturação mais rápida do meio líquido, diminuindo o déficit de CO_2 da fase líquida o que, por consequência, diminui a velocidade de transferência gás-líquido, obtendo menores valores de K_{La} .

O K_{La} , nas taxas de aplicação de biogás testadas, variou entre $3,58$ a $10,48 \text{ h}^{-1}$ para a coluna de bolhas finas sem enchimento e $2,91$ a $14,93 \text{ h}^{-1}$ para a coluna de bolhas grossas com enchimento. Assim como no presente estudo, o aumento do K_{La} com o aumento da taxa de aplicação do biogás tem sido amplamente observado. Barrut et al. (2012), ao borbulhar ar contendo CO_2 em água utilizando um dispositivo airlift nas taxas de aplicação de biogás de $59,68$ a $119,37 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, obtiveram valores de K_{La} entre $0,005$ e $0,01 \text{ s}^{-1}$, no qual o valor mais alto foi obtido para a taxa de aplicação de $119,37 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Pchara (2016) aplicou diferentes taxas de aplicação de biogás ($1,40$, $2,81$ e $5,61 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) para o CO_2 puro em um fotobiorreator fechado e observou o maior resultado de K_{La} , aproximadamente 16 h^{-1} , para a taxa de $5,61 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Flores (2015), ao estudar a absorção de CO_2 em uma coluna de bolhas preenchida por uma solução carbamato em diferentes taxas de aplicação, observou que maiores resultados do K_{La} foram obtidos com o aumento da taxa de aplicação.

Apesar de bolhas menores possuírem maiores áreas interfaciais específicas e maiores tempos de retenção no interior do sistema (BARRUT et al., 2012), a coluna de bolhas grossas com enchimento (BGCE) apresentou maiores valores de K_{La} , quando comparado à coluna de bolhas finas sem enchimento (BFSE), resultando um maior coeficiente K_{La} global (Figura 5.10). O mesmo desempenho foi observado por Cudas, Schmidell e Além (2010), que também compararam as mesmas configurações de colunas de bolhas, entretanto, para a transferência de oxigênio.

O resultado pode ser explicado devido à coalescência das bolhas na coluna de bolhas finas sem enchimento. A presença do enchimento previne a coalescência, uma vez que o enchimento atua como anteparo para a passagem das bolhas, diminuindo sua velocidade, além de promover a redução do seu tamanho devido ao choque com sua superfície, promovendo uma maior área interfacial. Uma maior área interfacial ocasiona uma elevada capacidade de transferência de massa e é fortemente dependente do diâmetro médio das bolhas produzidas e da taxa de aplicação de gás aplicada (FAN et al., 2008; TALBOT et al., 1990).

Figura 5.10 - Variação do K_{La} global em função da taxa de aplicação de biogás.



Os valores de K_{La} para o CO_2 , utilizando colunas de bolhas, encontrados na literatura são ligeiramente maiores do que os encontrados pelo presente trabalho, variando entre 1,44 até 360 h^{-1} (ELHAJJ; AL-HINDI; AZIZI, 2014). Entretanto, ressalta-se que este trabalho possuiu uma alta concentração de CO_2 dissolvido inicialmente no meio líquido (Tabela 5.3), próxima à concentração de saturação, e que, na literatura, os estudos utilizam água ausente de CO_2 dissolvido ou meios reagentes com CO_2 , favorecendo a rápida absorção do gás devido ao seu déficit no meio líquido.

De fato, Bahr et al. (2014), ao estudarem a absorção do CO_2 do biogás em uma coluna de absorção utilizando efluente de uma lagoa de alta taxa, obtiveram valores de K_{La} para o CO_2 similares aos apresentados neste trabalho, variando de 3,3 a 9,9 h^{-1} . Esses resultados são similares ao encontrado por Meier et al. (2018), que, ao borbulharem biogás em um fotobiorreator, obtiveram um K_{La} para CO_2 de 7 h^{-1} . Além disso, cabe ressaltar que o CO_2 se dissocia no meio líquido alterando seu pH, podendo distorcer as estimativas do coeficiente de transferência de massa, uma vez que, quando o CO_2 é transferido, ele libera H^+ , o que diminui o pH e prejudica a transferência de massa.

Em relação à concentração de saturação (C_s), apesar de a concentração de saturação ser função da pressão parcial do gás e não da taxa de aplicação de gás aplicado na coluna, observou-se relativa aleatoriedade de seus valores em função da altura da coluna para a coluna de bolhas finas sem enchimento (Figura 5.11), dificultando inferências sobre seu comportamento. Por outro lado, observou-se, na coluna de bolhas grossas, uma tendência de aumento da concentração de saturação, ao se aumentar a altura da coluna de líquido. Ademais, a coluna de bolhas grossas apresentou um aumento dos valores da concentração de saturação com o incremento da taxa de injeção do biogás (Figura 5.12 e 5.13).

Figura 5.11 - Variação da concentração de saturação (C_s) em função da taxa de aplicação de biogás para a coluna de bolhas finas sem enchimento.

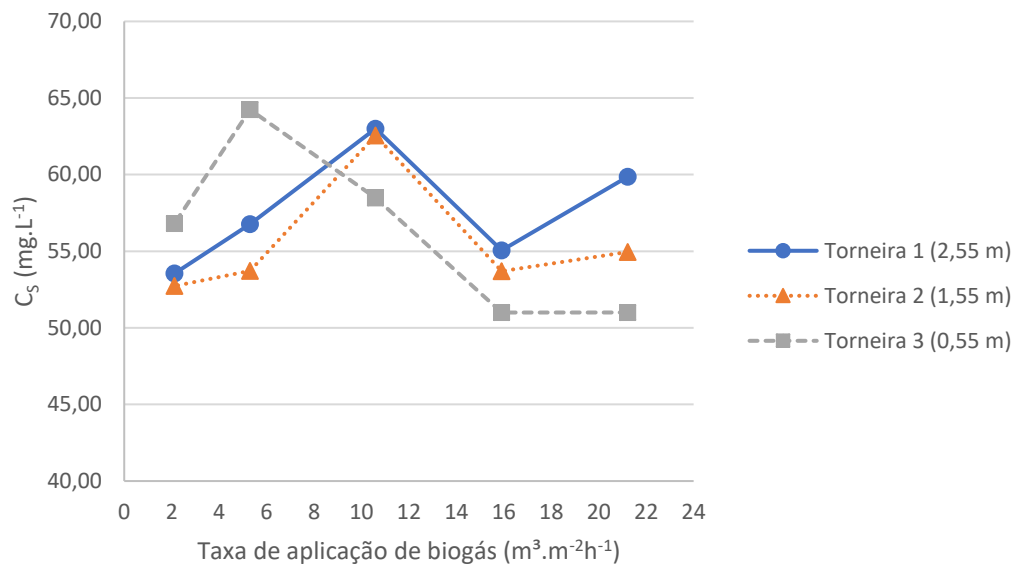


Figura 5.12 - Variação da concentração de saturação (C_s) em função da taxa de aplicação de biogás para a coluna de bolhas grossas com enchimento.

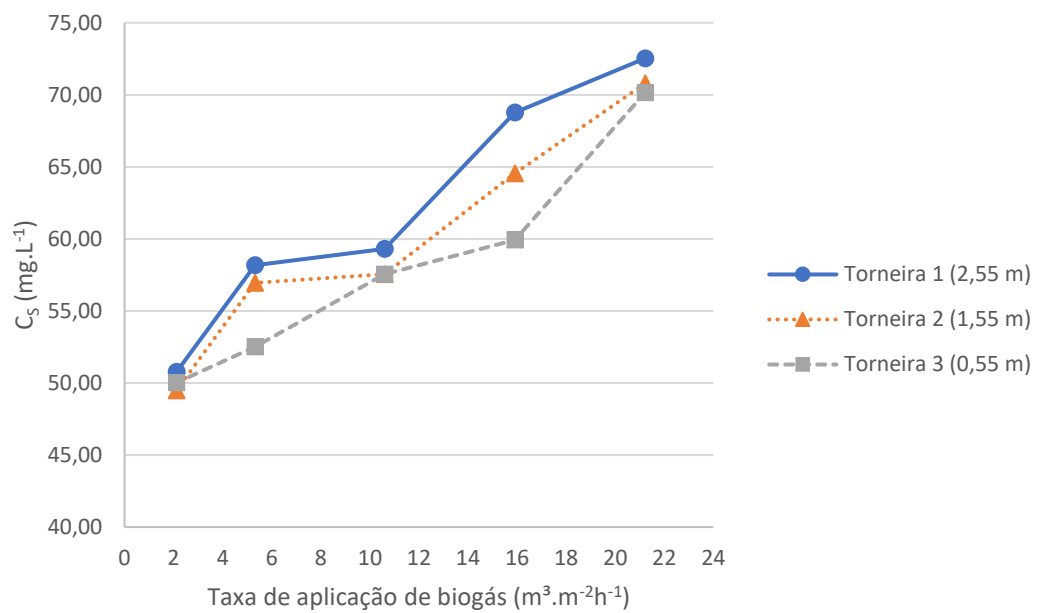
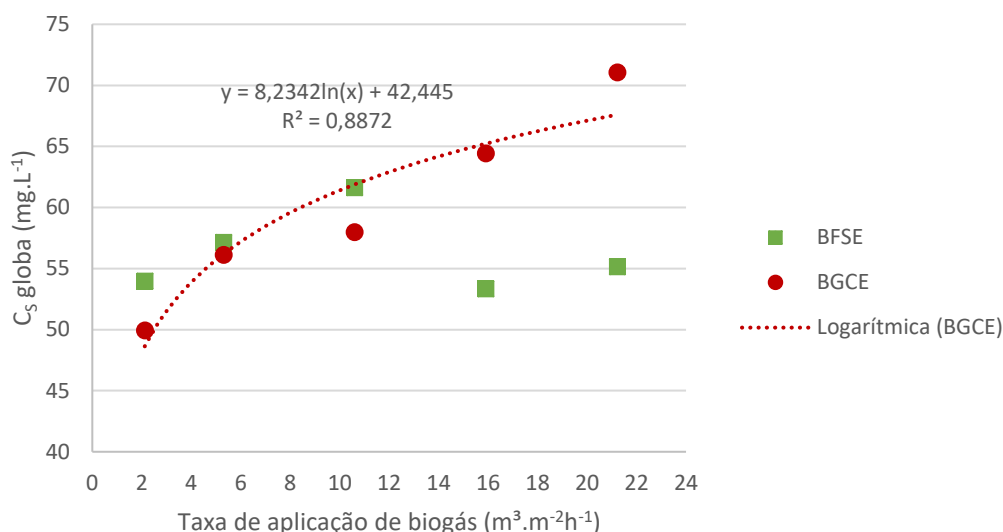


Figura 5.13 - Variação da concentração de saturação (C_s) global em função da taxa de aplicação de biogás.



A concentração de saturação encontrada refere-se aos valores obtidos através da Equação 3.15, baseado nos ensaios de transferência experimentais. Para ocorrer a transferência de massa, a concentração de dióxido de carbono dissolvido tem que ser maior que a concentração de saturação para fornecer a força motriz da transferência (HARTLEY e LANT, 2006).

A proporção da concentração de saturação encontrada pela concentração de saturação teórica (C_s/C_s^*) indica o grau de sub ou supersaturação do sistema avaliado, no qual a concentração de saturação teórica (C_s^*) foi obtida a partir da lei de Henry, considerando a pressão hidrostática da coluna de líquido. A Tabela 5.7 e 5.8 apresentam os valores obtidos da proporção C_s/C_s^* para cada altura da torneira e a taxa de aplicação de biogás aplicada para a coluna de bolha fina sem enchimento e bolha grossa com enchimento, respectivamente.

Tabela 5.7 – Proporção da concentração de saturação experimental e teórica para a coluna de bolha fina sem enchimento.

		Taxa de aplicação de biogás ($m^3.m^{-2}.h^{-1}$)				
		2,12	5,31	10,6	15,91	21,22
C_s/C_s^*	Torneira 1					
	(2,55m)	0,85	0,78	0,90	0,81	0,76
	Torneira 2					
	(1,55m)	0,84	0,82	0,95	0,82	0,80
	Torneira 3					
	(0,55 m)	0,83	0,83	0,95	1,05	0,93

Global	0,84	0,81	0,94	0,87	0,82
--------	------	------	------	------	------

Tabela 5.8 – Proporção da concentração de saturação experimental e teórica para a coluna de bolha grossa com enchimento.

		Taxa de aplicação de biogás ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)				
		2,12	5,31	10,6	15,91	21,22
C_s/C_s^*	Torneira 1 (2,55m)	1,08	1,02	0,88	0,87	0,76
	Torneira 2 (1,55m)	1,11	1,01	0,90	0,89	0,78
	Torneira 3 (0,55 m)	1,14	0,99	0,95	0,87	0,83
	Global	1,12	1,01	0,91	0,88	0,78

Quando analisada a proporção C_s/C_s^* , observa-se que a coluna de bolhas finas sem enchimento apresentou uma tendência à subsaturação em todas as torneiras e não foi influenciada pela taxa de aplicação do biogás. Entretanto, a torneira 3 (0,55 m) apresentou concentrações mais próximas à concentração de saturação. Por outro lado, a coluna de bolhas grossas com enchimento não apresentou tendência conclusiva em relação à altura da coluna. Em contrapartida, ao se aumentar a taxa de aplicação de biogás na coluna, aumentou a tendência para a supersaturação, sendo que na taxa de aplicação de $15,91 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ o aumento da altura proporcionou uma tendência maior à supersaturação. Para a taxa de aplicação de $21,22 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, o efeito contrário foi observado; houve uma tendência de supersaturação ao se diminuir a altura da coluna líquida.

Em um contexto prático, em relação à tecnologia de suplementação carbonácea de uma lagoa de alta taxa utilizando o biogás como fonte de CO_2 , uma condição de supersaturação conduziria a uma otimização do sistema, tendo em vista que uma maior concentração de dióxido de carbono estaria disponível para ser utilizada pela biomassa. Além disso, ao se analisar a Tabela 5.6, observa-se que valores de $K_L a$ mais altos foram obtidos ao se aumentar a taxa de aplicação, o que implica em uma maior velocidade de transferência de dióxido de carbono para a massa líquida. Portanto, a coluna de bolhas grossas com enchimento apresentou melhores resultados em relação à maximização da suplementação de CO_2 bem como a limpeza do biogás.

Através da aplicação dos valores de $K_L a$ experimentais médios encontrados e a C_s teórica, foi possível descrever a dinâmica da variação da concentração de CO_2 na fase líquida para a coluna de bolhas finas e para a coluna de bolhas grossas (Figura 5.14 e Figura 5.15, respectivamente). Para isso, foi utilizada a Equação 3.15, que descreve o comportamento da concentração de CO_2 dissolvido em função do tempo, utilizando a concentração de saturação global da coluna de transferência como parâmetro de relativização. Nota-se que, nos primeiros 10 minutos de transferência, independente da configuração da coluna, a concentração de CO_2 já está muito

próxima à concentração de saturação para as taxas de aplicação mais altas. Por outro lado, para a menor taxa de aplicação testada ($2,12 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), a concentração de CO_2 alcançou valores próximos à concentração de saturação em tempos superiores a uma hora. Frisa-se que, mesmo possuindo menor concentração inicial de CO_2 dissolvido, a fase líquida da coluna de bolhas grossas conseguiu chegar à concentração de saturação em tempos inferiores (exceto para a taxa de aplicação de $2,12 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) comparada à coluna de bolhas finas.

Figura 5.14 – Dinâmica de crescimento da concentração de CO_2 dissolvido na fase líquida pra a coluna de bolhas finas sem enchimento.

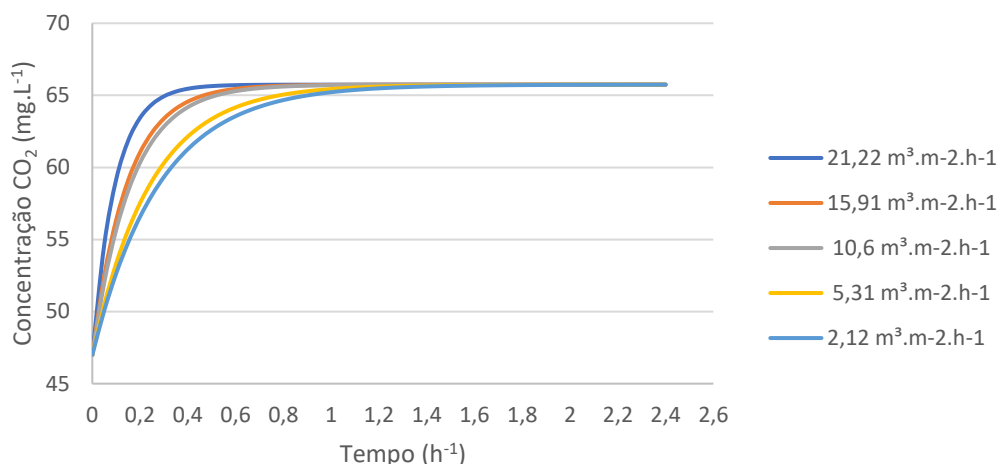
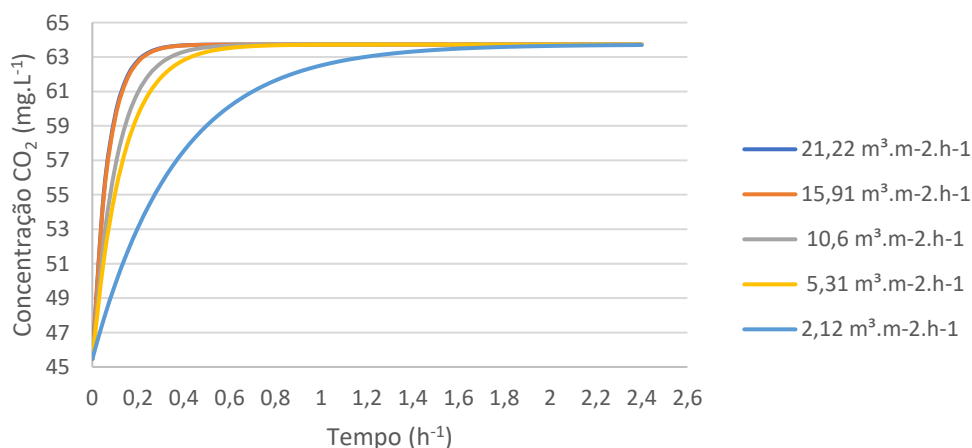


Figura 5.15 – Dinâmica de crescimento da concentração de CO_2 dissolvido na fase líquida pra a coluna de bolhas grossas com enchimento.



De acordo com Chisti (1989), o parâmetro K_L depende fortemente das propriedades do líquido; entretanto, não foi possível fixar as condições da fase líquida por essa vir de um sistema aberto (LAT), que está susceptível às condições ambientais ao longo do período da pesquisa. Dessa forma, foi feita uma matriz de correlação entre os fatores que podem ter causado uma possível influência nos resultados do C_s e do K_{La} global para as duas colunas (Tabela 5.9 e 5.10). Destaca-se que, como as condições não foram fixadas, não é possível saber de fato a real influência dos fatores ambientais nos parâmetros K_{La} e C_s .

Tabela 5.9 – Matriz de correlação entre os parâmetros C_s e K_{La} e variáveis ambientais medidas para a coluna de bolhas finas sem enchimento.

	Taxa de aplicação de biogás ($m^3.m^{-2}.h^{-1}$)	pH	Turbidez (NTU)	Temperatura (°C)	SST ($mg.L^{-1}$)	CO ₂ T ($mgCO_2.L^{-1}$)	DQO ($mgO_2.L^{-1}$)
C_s ($mg.L^{-1}$)	-0,1177	0,6571	-0,2654	-0,2160	-0,4822	-0,7736	-0,0329
K_{La} (h^{-1})	0,9706	0,6746	-0,5214	-0,5984	-0,0797	-0,5291	-0,6509

Tabela 5.10 – Matriz de correlação entre os parâmetros C_s e K_{La} e variáveis ambientais medidas para a coluna de bolhas grossas com enchimento.

	Taxa de aplicação de biogás ($m^3.m^{-2}.h^{-1}$)	pH	Turbidez (NTU)	Temperatura (°C)	SST ($mg.L^{-1}$)	CO ₂ T ($mgCO_2.L^{-1}$)	DQO ($mgO_2.L^{-1}$)
C_s ($mg.L^{-1}$)	0,9845	0,5597	-0,4238	-0,5045	-0,2172	-0,9179	-0,6495
K_{La} (h^{-1})	0,9594	0,3043	-0,5639	-0,6765	-0,0296	-0,9560	-0,4136

Através da análise das tabelas acima, observa-se que, como analisado na Tabela 5.5, a variação da taxa de aplicação foi possivelmente o fator de maior influência nos parâmetros K_{La} e C_s para a coluna de bolhas grossas. Por outro lado, para a coluna de bolhas finas, o aumento da taxa de aplicação não teve grande influência na concentração de saturação, apenas no coeficiente K_{La} . Como esperado, para ambas as colunas, o pH influenciou positivamente o alcance dos parâmetros. Maiores valores de pH favorecem a transferência de gases ácidos, dessa forma, maiores concentrações de saturação são rapidamente obtidas em um pH mais alcalino. Em relação à temperatura, maiores temperaturas podem ter afetado negativamente os parâmetros de transferência. A temperatura do meio líquido afeta a transferência de massa, uma vez que a constante de Henry e o coeficiente de difusão aumentam com a temperatura. A solubilidade do gás, portanto, diminui ao se aumentar a temperatura (BARRUT et al., 2012).

Assim como reportado por Kantarci, Borak e Ulgen (2005), o aumento da turbidez e da concentração de sólidos em suspensão, no meio líquido, podem ter causado um impacto negativo na transferência de massa. A presença de sólidos pode impactar nas propriedades da bolha, aumentando seu tamanho e reduzindo o tempo de detenção na coluna, diminuindo a eficiência da transferência do CO₂ para a fase líquida. O aumento da concentração de dióxido de carbono dissolvido pode ter ocasionado um efeito negativo no K_{La} . Concentrações de CO₂ altas no meio líquido diminuem o gradiente de concentração de CO₂ entre as fases líquidas e gasosas,

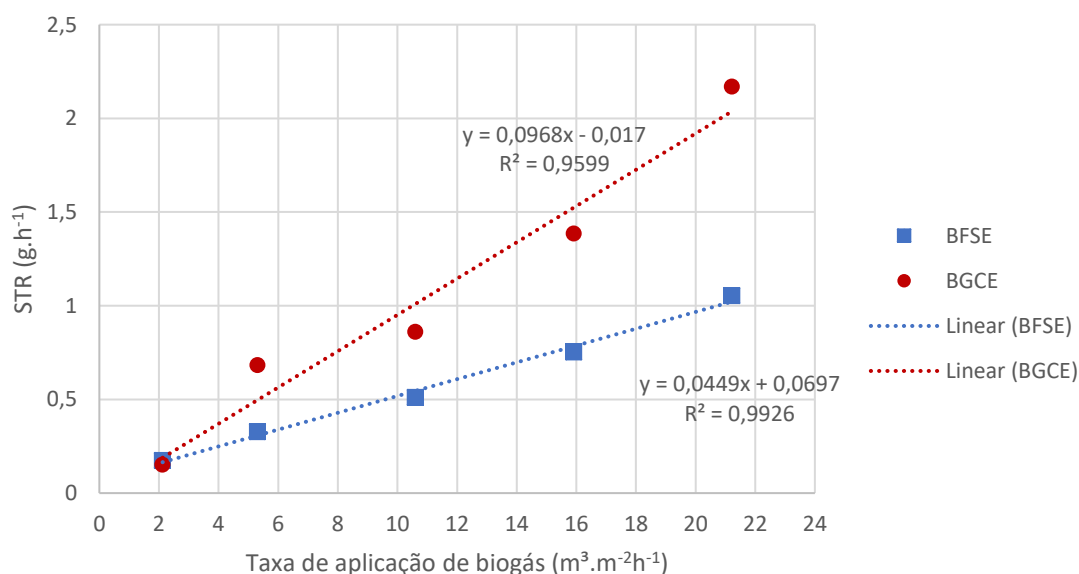
ficando mais próximas da concentração de saturação, diminuindo a taxa de transferência de massa e a quantidade de CO₂ transferida para o meio líquido (CARVALHO, MEIRELES E MACALTA, 2006).

5.4. Capacidade específica de transferência (STR) e eficiência específica de transferência (STE)

A eficiência da retenção do CO₂ é um importante parâmetro a ser avaliado pra que seja possível aumentar a quantidade de CO₂ transferido para a massa líquida; portanto, foram calculadas a capacidade (STR) e a eficiência (STE) específica de transferência (Tabela 5.6).

Ao se analisar a Figura 5.16, observa-se que o comportamento da STR apresentou uma tendência de aumento, à medida que a taxa de aplicação de biogás na coluna era gradativamente aumentada. Como discutido anteriormente, a C_s global não variou significativamente em função da taxa de aplicação; portanto, o comportamento dos valores da STR deve-se, majoritariamente, à influência do K_{La}, que apresentou um aumento com o aumento da taxa de aplicação.

Figura 5.16 – Variação da STR em função da taxa de aplicação de biogás aplicada.

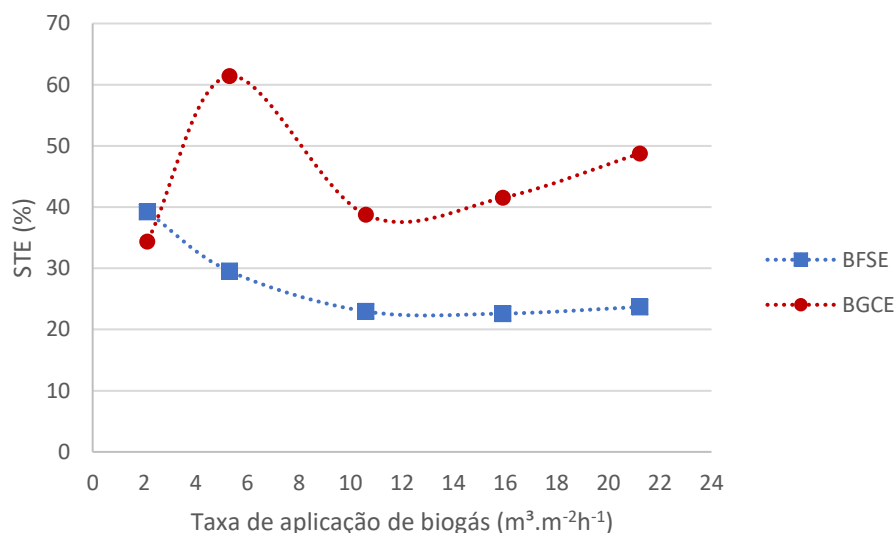


A função linear apresentou um bom ajuste para ambas as colunas; dessa forma, é possível fazer a inferência da taxa de injeção do biogás para se atingir a STR ótima de trabalho. Em relação à coluna de bolhas finas, apesar da eficiência específica de transferência (STE) ser uma função da capacidade específica de transferência (STR) (Equação 4.21), a STE não aumentou com o aumento da taxa de aplicação do biogás (Figura 5.17). Portanto, o aumento da taxa de aplicação de biogás não aumentou a quantidade de dióxido de carbono efetivamente transferida para a massa líquida, indicando que grande parte do CO₂ foi perdida e saiu da coluna com o biogás purificado.

Observa-se que maiores taxas de aplicação provocaram uma redução da eficiência de transferência do CO₂. Esse fato pode ser justificado devido à rápida acidificação do meio em taxas de aplicação do biogás mais altas, fato que dificulta a transferência do CO₂ (SEREJO et al.,

2015; SRINUANPAN et al., 2017). Além disso, o aumento da taxas de gás tende a aumentar a velocidade das bolhas, provocando maiores perdas de CO₂ e, por consequência, uma redução da transferência de massa (YING et al., 2013).

Figura 5.17 – Comportamento da STE em função da taxa de aplicação de biogás aplicada.



A coluna de bolhas grossas, por sua vez, não apresentou tendência conclusiva de transferência de CO₂ em relação à taxa de biogás aplicada. A máxima transferência (61,4 %) ocorreu na taxa de aplicação de 5,31 m³.m⁻².h⁻¹, apesar de ocorrer uma ligeira queda na quantidade de CO₂ transferida, quando se aumentou a taxa de aplicação para 10,6 m³.m⁻².h⁻¹. À medida que a taxa de aplicação de biogás foi aumentada após esse valor, aumentou-se também a transferência de massa de dióxido de carbono.

O presente trabalho apresentou valores ligeiramente menores de remoção de CO₂ do que os apresentados na Tabela 3.2. Frisa-se, no entanto, que os estudos apresentados na tabela foram operados de forma contínua para a fase líquida na coluna de transferência. Diferentemente do presente trabalho, como a fase líquida estava em constante movimento, o biogás injetado na coluna ficava sempre em contato com o máximo déficit de CO₂ na fase líquida, aumentando a transferência de massa do CO₂. A taxa de aplicação do líquido está relacionada com o aumento da eficiência da transferência de massa, devido ao aumento da turbulência e, consequentemente, do contato gás-líquido, aumentando a área específica para o processo de transferência de massa (TAN et al., 2012). Segundo Carvalho, Meireles e Malcata (2006), a taxa de aplicação de líquido resulta em maiores transferências gás-líquido devido à diminuição da resistência oferecida pela camada do filme líquido.

Quando os resultados deste trabalho, contudo, são comparados com estudos que utilizaram a fase líquida estática na coluna, os resultados vão de acordo com os relatados. Pchara (2016), ao aerar um fotobiorreator com CO₂ puro a 2,81 m³.m⁻².h⁻¹, alcançou uma eficiência de remoção máxima de 67,94 % do biogás. Resultado similar ao encontrado por Cao et al. (2017), que alcançaram eficiência de remoção máxima do CO₂ de 60,37 %, ao borbular biogás sintético em um fotobiorreator funcionando sob diferentes fotoperíodos e comprimentos de onda. Yan et al.

(2016) alcançaram, no entanto, remoções de CO_2 de 36,74 a 57,33% ao injetar biogás natural em um fotobiorreator funcionando sob diferentes luminosidades.

Ao se comparar as duas colunas deste trabalho, a coluna de bolhas grossas apresentou, de modo geral, maior capacidade de transferência de CO_2 para a mesma taxa de biogás aplicada. Isso pode ser explicado pela provável ocorrência da coalescência das bolhas na coluna de bolhas finas, como foi explicado anteriormente. Segundo Ying et al. (2013), a redução do tamanho da bolha possui maior influência na transferência de CO_2 que o aumento da taxa de aplicação de gás, porque além de promover uma maior transferência de CO_2 , promove um maior coeficiente de transferência K_La .

5.5. Influência da taxa de aplicação de biogás e da altura da torneira em relação à perda de metano

A perda de metano foi quantificada em relação à quantidade de metano encontrada no meio líquido da coluna de transferência. Optou-se por utilizar esse método ao invés da quantificação de metano perdido via cromatografia do biogás purificado, pelo fato deste último estar sujeito a possíveis entradas de ar durante a amostragem, o que poderia alterar o percentual de metano obtido no biogás.

A Tabela 5.11 apresenta as concentrações médias de metano dissolvido ao longo do tempo, para as cinco taxas de aplicação testadas nas três alturas de amostragem, para a coluna de bolhas finas sem enchimento e coluna de bolhas grossas com enchimento.

Tabela 5.11 – Concentrações médias de metano dissolvido.

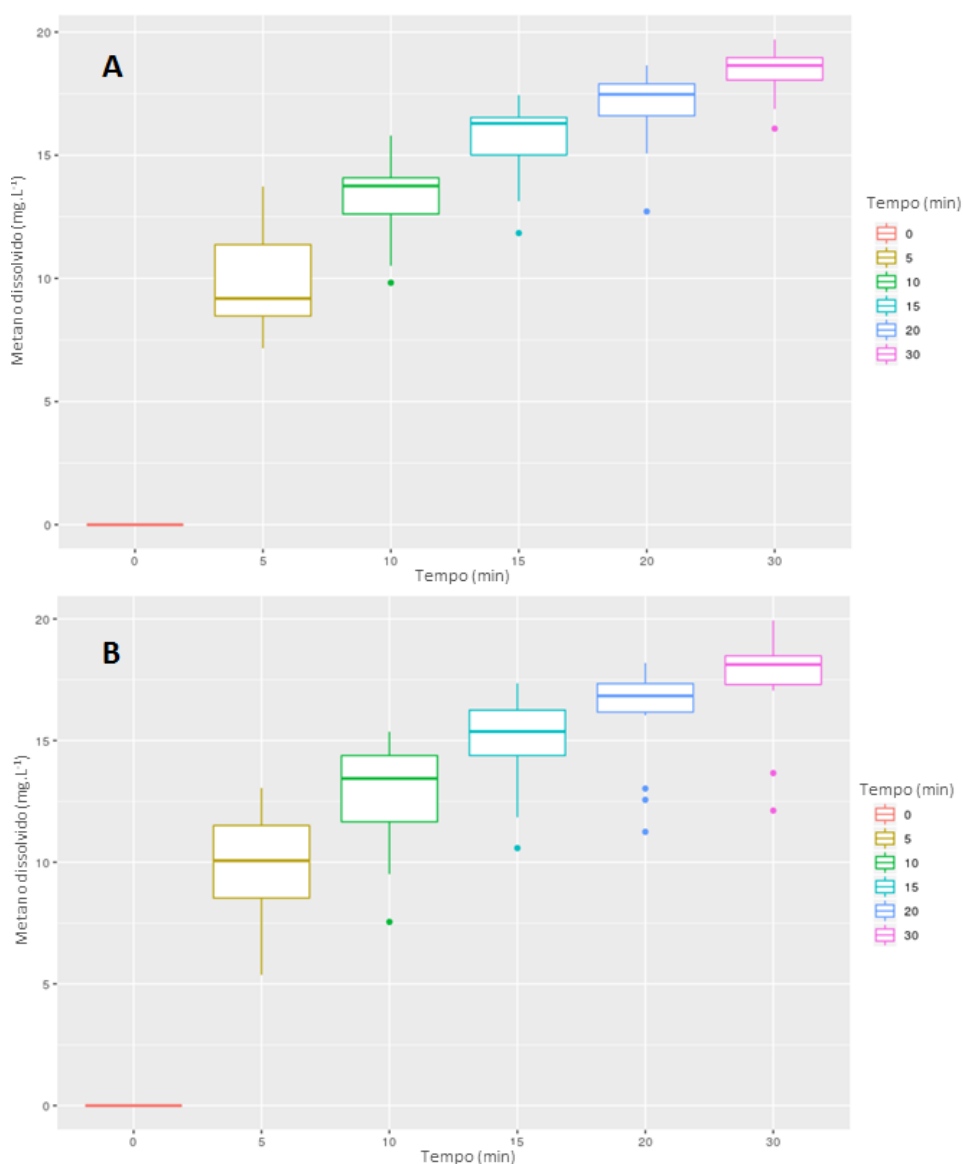
Coluna de bolhas finas sem enchimento												Coluna de bolhas grossas com enchimento									
Taxa de aplicação de biogás (m³.m⁻²h⁻¹)		2,12		5,31		10,6		15,91		21,22		2,12		5,31		10,6		15,91		21,22	
Torneira	Tempo (min)	Média (mg.L⁻¹)	DP (mg.L⁻¹)	Média (mg.L⁻¹)	DP (mg.L⁻¹)	Média (mg.L⁻¹)	DP (mg.L⁻¹)	Média (mg.L⁻¹)	DP (mg.L⁻¹)	Média (mg.L⁻¹)	DP (mg.L⁻¹)	Média (mg.L⁻¹)	DP (mg.L⁻¹)	Média (mg.L⁻¹)	DP (mg.L⁻¹)	Média (mg.L⁻¹)	DP (mg.L⁻¹)	Média (mg.L⁻¹)	DP (mg.L⁻¹)	Média (mg.L⁻¹)	DP (mg.L⁻¹)
1 (2,55 m)	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	7,73	0,23	8,54	0,34	11,44	0,16	11,04	0,22	13,73	0,32	6,01	0,07	9,32	0,00	10,21	1,03	12,57	0,59	13,00	2,15
	10	12,64	0,24	13,89	0,58	12,59	0,48	15,80	0,27	15,35	0,48	7,55	1,52	12,20	3,23	14,52	1,46	14,21	2,12	15,31	0,38
	15	14,84	0,77	16,16	2,82	15,84	1,54	16,75	0,16	16,32	0,26	10,58	0,74	16,12	1,96	15,69	2,14	15,33	0,96	16,37	1,86
	20	16,03	1,02	17,47	3,32	17,29	0,00	17,63	0,16	17,94	0,24	11,25	0,39	17,36	1,58	16,03	0,71	17,75	2,24	16,91	1,54
	30	18,46	0,80	18,92	1,76	18,67	1,27	18,04	0,64	19,08	0,01	12,12	1,38	18,08	1,28	18,82	3,64	18,18	0,01	18,17	1,80
2 (1,55 m)	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	7,40	0,09	8,62	0,30	9,18	0,22	12,06	0,20	11,00	0,80	5,37	1,20	8,06	1,60	10,06	0,51	13,05	1,15	12,00	0,66
	10	10,51	0,22	13,96	1,24	15,32	0,50	13,92	0,01	13,75	0,78	9,51	0,64	12,06	1,81	12,57	1,23	13,99	1,30	14,24	1,69
	15	11,84	0,03	17,33	1,99	16,32	0,95	16,30	0,06	14,47	4,65	12,40	0,46	15,04	1,86	14,66	1,04	17,35	3,37	15,37	4,85
	20	12,72	0,33	18,20	0,89	17,20	0,87	17,18	0,43	15,59	1,26	13,03	1,30	16,31	1,30	16,68	2,37	18,19	1,85	16,83	1,17

30												13,66	1,90	17,94	2,23	17,05	1,03	19,94	3,51	17,05	1,39
		16,88	0,50	19,70	3,70	18,64	1,73	18,90	0,13	16,08	0,69										
3 (0,55 m)	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	7,16	0,11	8,41	0,13	8,76	0,43	11,30	0,01	11,96	1,06	8,48	0,09	9,51	1,09	8,57	0,35	11,02	1,27	10,95	2,18
	10	9,82	0,14	11,26	0,21	13,70	1,10	13,32	0,09	14,20	0,27	10,18	2,84	11,26	0,99	13,44	0,73	14,63	0,78	15,36	0,31
	15	13,14	0,62	15,18	0,81	17,44	1,38	16,29	0,12	17,02	4,58	11,85	1,45	14,11	0,82	15,56	0,08	16,50	0,91	17,10	1,39
	20	15,07	1,87	17,53	0,49	18,59	2,11	17,85	0,03	18,65	0,15	12,56	1,35	17,16	1,37	16,84	0,23	17,32	0,67	17,56	1,25
	30	17,66	0,60	18,07	0,84	19,05	0,21	18,10	0,00	19,00	0,62	17,38	1,69	18,90	0,79	19,10	2,16	18,18	0,88	18,36	2,21

Fonte: Autoria Própria.

As concentrações de metano dissolvido apresentaram um crescimento exponencial decrescente, de acordo com a Equação 3.15, que explica o fenômeno de transferência de massa. Como na análise de dióxido de carbono dissolvido, nos primeiros minutos são alcançadas as maiores taxas de transferência devido ao déficit de metano na massa líquida. Assim como observado por Moraes (2015) e Fontana (2012), nos primeiros 15 minutos de transferência, a concentração de metano é similar às concentrações ao final do experimento (Figura 5.18). O metano possui menor solubilidade que o dióxido de carbono (SANDER, 2015); portanto, é necessário maior tempo para se alcançar a concentração de saturação.

Figura 5.18 - Box-plot da variação da concentração de metano dissolvido média das alturas e das taxas de aplicação testadas em relação ao tempo para a coluna de bolhas finas (A) e para a coluna de bolhas grossas (B).



À medida que a taxa de injeção de biogás na coluna aumentou, foi possível observar uma tendência de incremento da concentração de metano dissolvido no meio líquido, para ambas as colunas (Figura 5.19 e 5.20). Em relação à altura da coluna de líquido, observou-se que a maior

altura da coluna (Torneira 1) apresentou os maiores resultados de metano dissolvido na fase líquida; por outro lado, as duas menores alturas não apresentaram diferenças entre os valores obtidos para a concentração dissolvida de metano (Figura 5.21 e Figura 5.22).

Figura 5.19 – Box-plot da variação da concentração de metano dissolvido média das alturas e dos tempos testados em relação à taxa de aplicação do biogás para a coluna de bolhas finas.

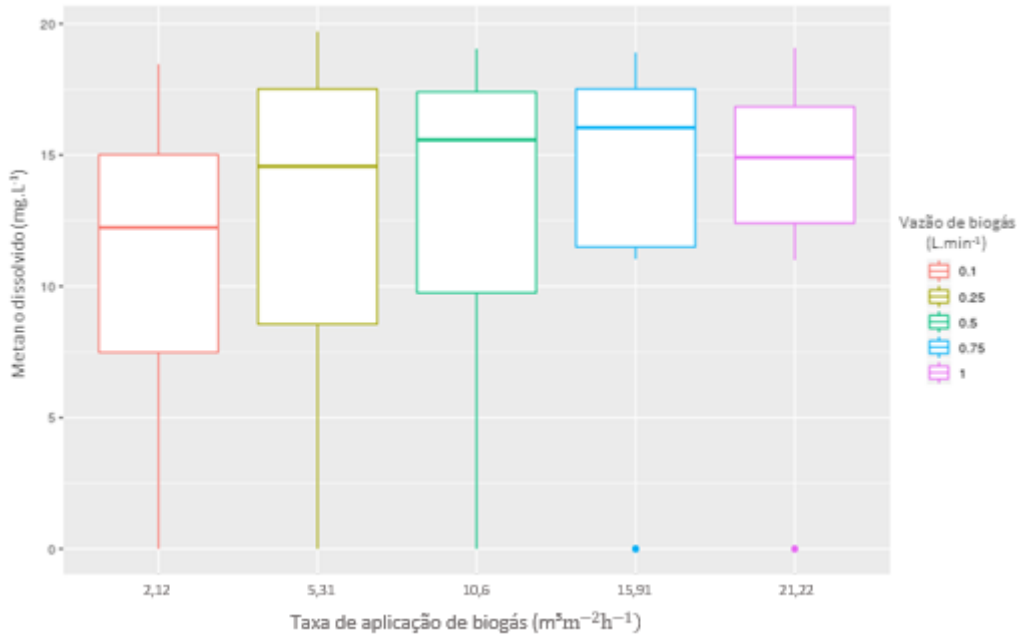


Figura 5.20 – Box-plot da variação da concentração de metano dissolvido média das alturas e dos tempos testados em relação à taxa de aplicação do biogás para a coluna de bolhas grossas.

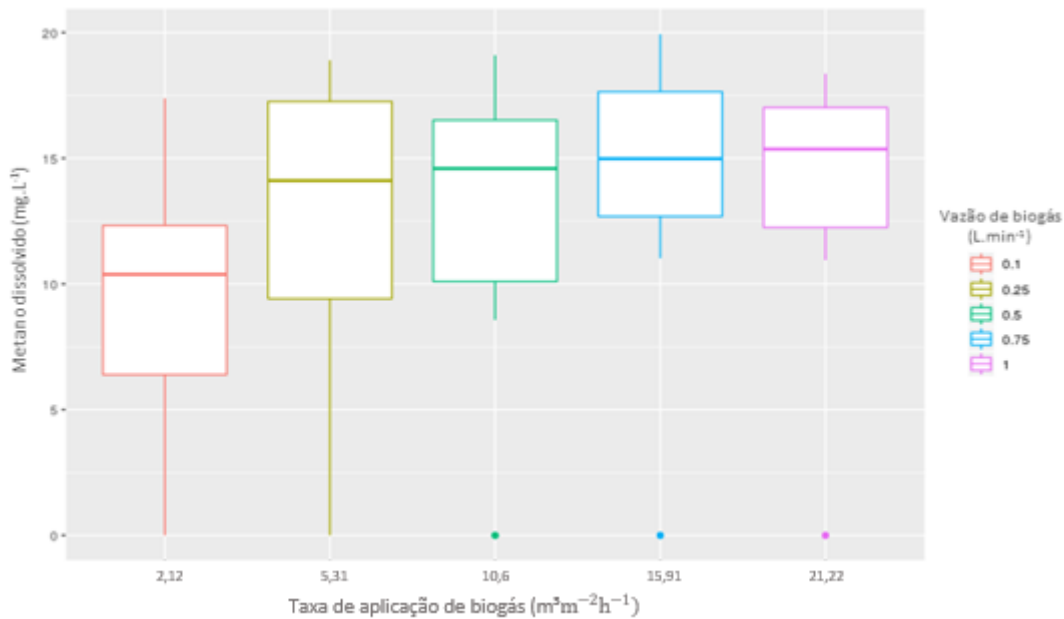


Figura 5.21 – Box-plot da variação da concentração de metano dissolvido média das taxas de aplicação e dos tempos testados em relação à torneira de amostragem para a coluna de bolhas finas.

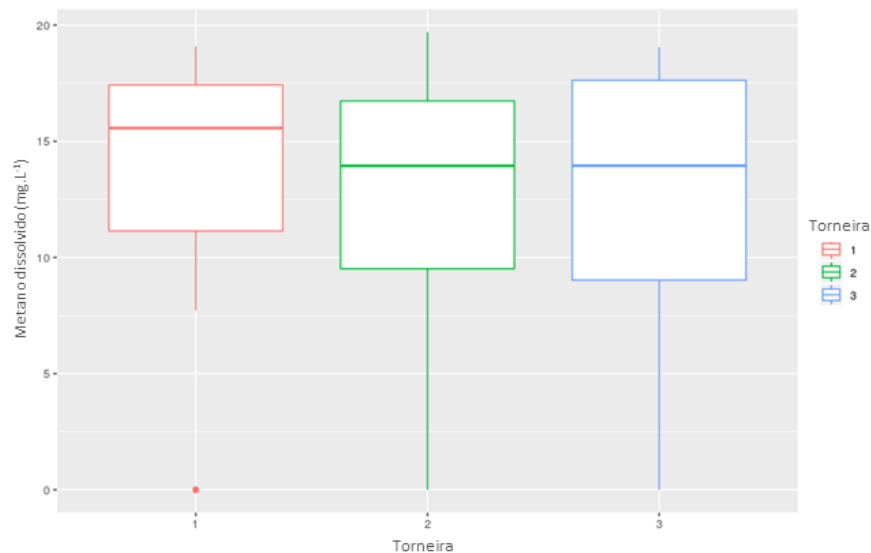
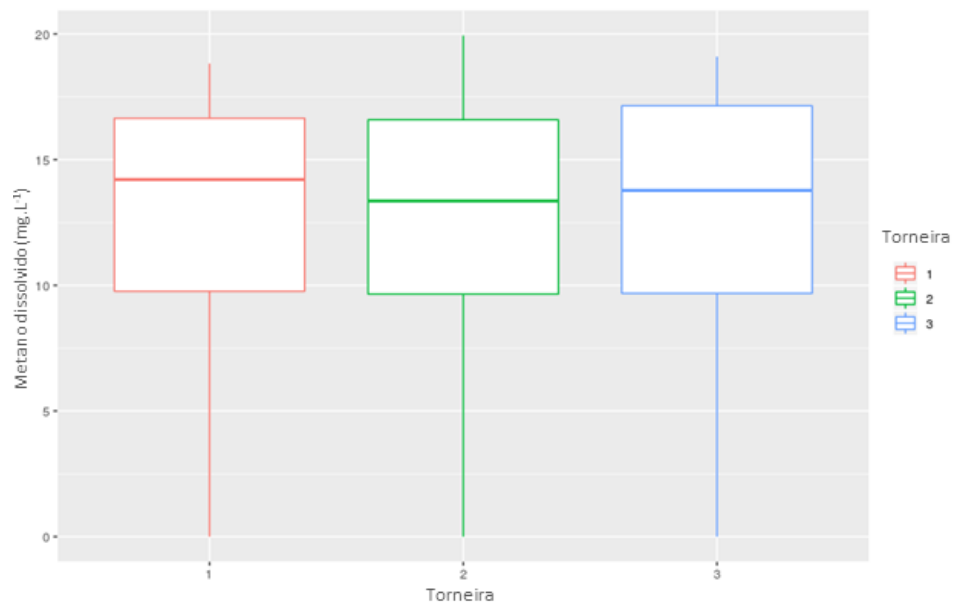


Figura 5.22 – Box-plot da variação da concentração de metano dissolvido média das taxas de aplicação e dos tempos testados em relação à torneira de amostragem para a coluna de bolhas grossas.



A fim de se encontrar os parâmetros de transferência C_s e K_{La} para o metano, os dados da Tabela 5.11 foram processados para se determinar a porcentagem da perda em relação à taxa de aplicação do biogás e a torneira de amostragem (Tabela 5.12). Ressalta-se que todos os ajustes das curvas feitos apresentaram um coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,90.

Como o principal objetivo do presente trabalho é a purificação do biogás, discutiram-se apenas os parâmetros relativos à perda do metano: a velocidade de transferência gás líquido, representada pelo K_LA , e o quanto de metano foi efetivamente transferido para o meio líquido, representado pelo STE. Entretanto, se o objetivo de trabalhos similares for a utilização do metano para a desnitrificação, por exemplo, deve-se explorar com maior profundidade a concentração de saturação da coluna (C_s) e a capacidade específica de transferência (STR).

Tabela 5.12 – Parâmetros de transferência para o metano obtidos para cada coluna.

Taxa de aplicação de biogás ($m^3.m^{-2}.h^{-1}$)	Torreiras	Coluna de bolhas finas sem enchimento					Coluna de bolhas grossas com enchimento				
		K_LA (h^{-1})	C_s ($mg.L^{-1}$)	R^2	STR ($g.h^{-1}$)	STE (%)	K_LA (h^{-1})	C_s ($mg.L^{-1}$)	R^2	STR ($g.h^{-1}$)	STE (%)
2,12	1 (2,55 m)	6,29	18,90	0,9974			6,69	12,57	0,9869		
	2 (1,55 m)	5,64	16,67	0,9682			6,30	14,71	0,9925		
	3 (0,55 m)	4,65	19,31	0,9936			5,84	16,66	0,9384		
	Global	4,29	17,89		0,65	27,82	6,28	14,68		0,61	25,99
5,31	1 (2,55 m)	7,22	19,38	0,9993			7,45	18,65	0,992		
	2 (1,55 m)	6,88	20,47	0,9985			6,45	18,53	0,9992		
	3 (0,55 m)	6,14	19,3	0,9902			6,03	19,42	0,9757		
	Global	5,23	19,91		0,88	15,09	6,64	18,79		0,82	14,08
10,6	1 (2,55 m)	9,29	18,07	0,9728			9,65	17,83	0,9871		
	2 (1,55 m)	8,87	18,62	0,9939			9,30	16,96	0,9895		

	3	7,20	20,09	0,9964		6,88	19,29	0,9975	
	(0,55 m)								
	Global	6,61	18,86		1,06	9,03	8,77	17,76	1,03 8,79
	1	11,65	18,02	0,9990			13,07	17,30	0,9760
	(2,55 m)								
	2	11,20	17,9	0,9815			11,09	18,87	0,9701
15,91	(1,55 m)								
	3	10,0	18,01	0,9862			10,83	17,91	0,9982
	(0,55 m)								
	Global	8,51	17,96		1,30	7,39	11,51	18,24	1,39 7,90
	1	15,50	17,81	0,9802			15,62	17,22	0,9920
	(2,55 m)								
	2	13,80	15,60	0,9953			14,01	16,56	0,9915
21,22	(1,55 m)								
	3	10,40	18,80	0,9876			11,80	18,27	0,9997
	(0,55 m)								
	Global	10,30	16,96		1,48	6,33	13,63	17,16	1,54 6,60

Fonte: Autoria Própria

Para melhor elucidação da transferência do metano, as Figuras 5.23 e 5.24 ilustram o comportamento do K_{La} do metano em função das taxas de aplicação de biogás aplicadas para a coluna de bolhas finas sem enchimento e a de bolhas grossas com enchimento, respectivamente.

Figura 5.23 - Variação do K_{La} em função da taxa de aplicação de biogás injetada para a coluna de bolhas finas sem enchimento.

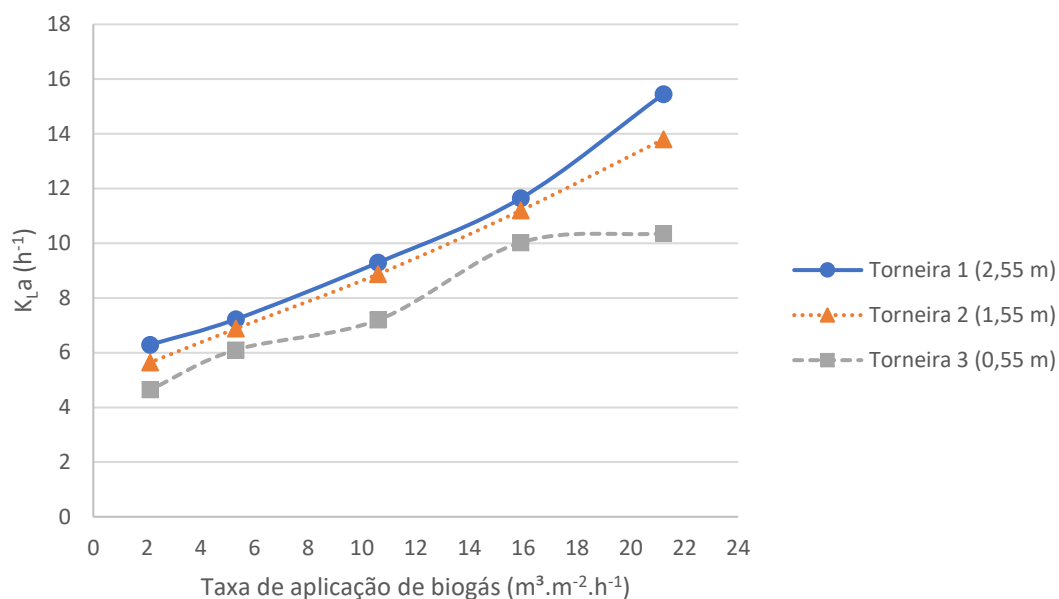
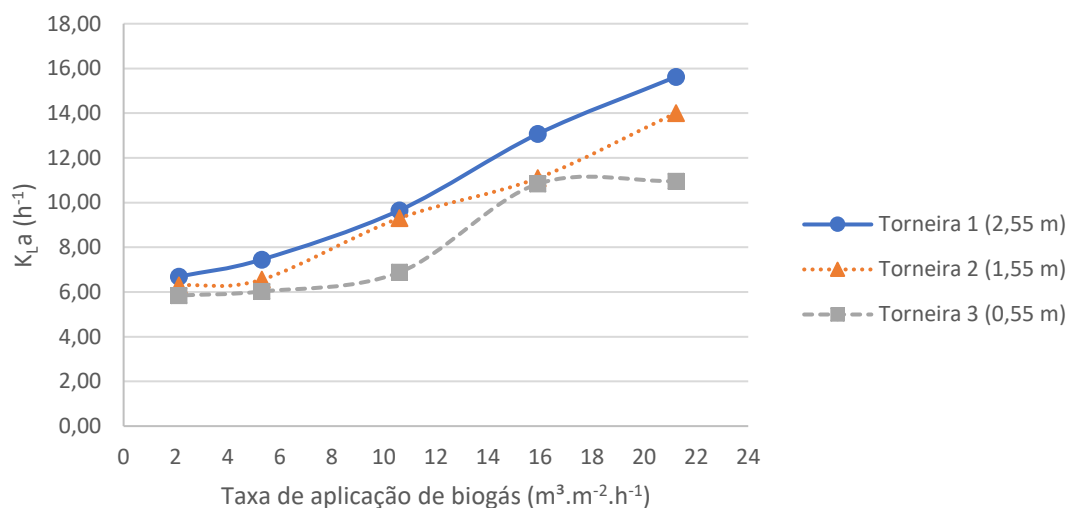


Figura 5.24 - Variação do K_{La} em função da taxa de aplicação de biogás injetada para a coluna de bolhas grossas com enchimento.



Observa-se, ao se analisar as figuras acima, um incremento do K_{La} com o aumento da altura de líquido de ambas as colunas de bolhas. O resultado pode ser explicado devido à maior quantidade de massa líquida ao se aumentar a altura, o que, consequentemente, aumenta o tempo para a saturação de metano ocorrer na coluna. O déficit de metano, portanto, será maior por mais tempo em relação às alturas de líquido inferiores, aumentando a velocidade de transferência.

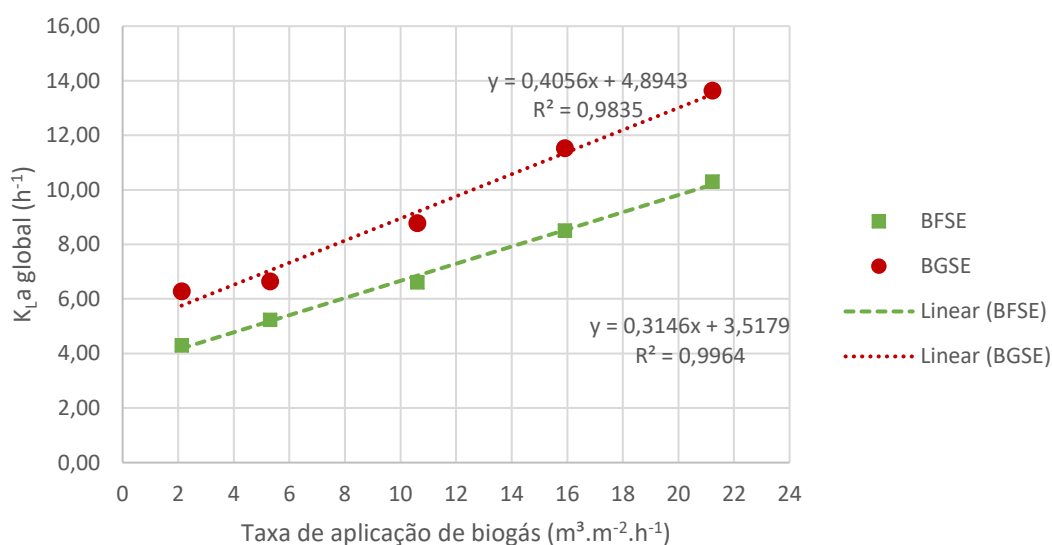
Em relação à taxa de injeção do biogás, maiores taxas apresentaram maiores valores de K_{La} para todas as alturas de coluna líquida, independentemente do tipo de coluna utilizada. Apesar de o aumento da taxa de aplicação de gás estar relacionado com o aumento da coalescência das bolhas, o aumento da taxa de aplicação promove um maior contato da área interfacial entre as duas fases, promovendo o aumento do K_{La} (ELHAJJ, AL-HINDI e AZIZI, 2013). Para as taxas de

aplicação mais baixas, não se observou aumento significativo do K_{La} ao se aumentar a altura do ponto de amostragem. Em ensaios de transferência de metano realizados por Moraes (2015), o mesmo comportamento foi observado para as taxas de aplicação de biogás de 4,6 e 7,6 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Os resultados obtidos das amostras coletadas na torneira 3 apresentaram o menor aumento do K_{La} , ao aumentar a taxa de aplicação independente da coluna utilizada. O resultado encontrado pode ser devido à maior distância do ponto de amostragem ao difusor de gás e ao fato de a torneira 3 (0,55 m) possuir menor altura de líquido. O aumento da taxa de aplicação, pode ter ocasionado a coalescência das bolhas, o que diminuiu a área interfacial de contato “a”, conduzindo a menores valores do coeficiente de transferência. De fato, Fontana (2012) notou a redução do coeficiente de transferência de massa para o metano, ao aumentar a altura da coluna d’água e atribuiu tal resultado devido à coalescência das bolhas observadas em um visualizador adjacente ao ponto de amostragem na coluna.

A Figura 5.25 apresenta o comportamento do K_{La} global para o metano em função da taxa de aplicação do biogás.

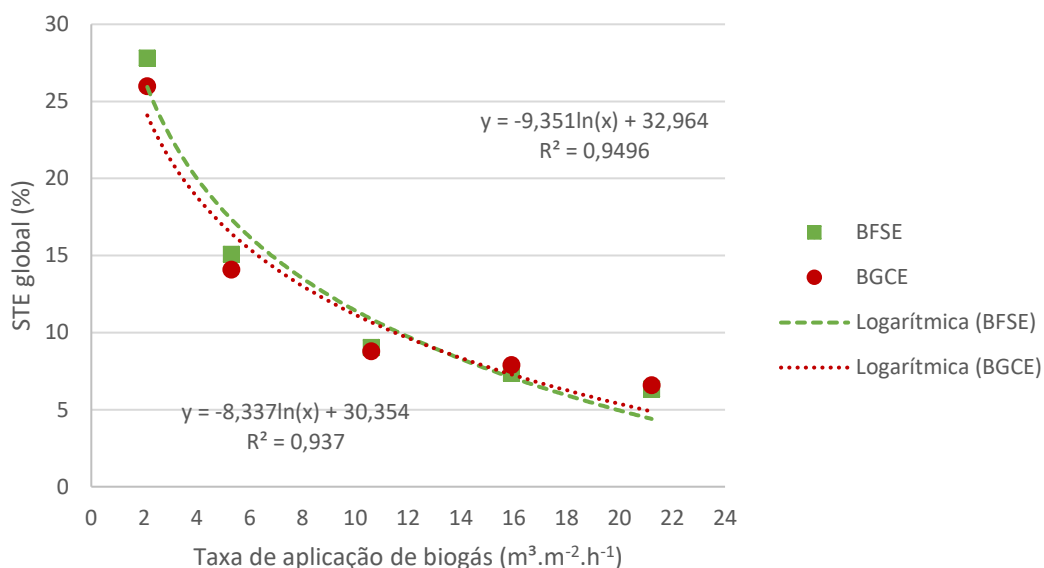
Figura 5.25 - Variação do K_{La} global para o metano em função da taxa de aplicação de biogás.



O K_{La} global para o metano apresentou maiores valores para a coluna de bolhas grossas, entre 6,28 e 13,6 h^{-1} , conforme o esperado. Apesar da baixa solubilidade do metano, esse comportamento provavelmente pode ser atribuído ao mesmo motivo que o melhor desempenho em relação ao K_{La} da coluna de bolhas para o CO_2 . A presença de enchimento aumenta o tempo de detenção da bolha e evita a coalescência devido ao choque das bolhas na superfície do enchimento, superando o efeito da baixa solubilidade do gás. Um outro efeito benéfico da presença de enchimento, segundo Codas, Schmidell e Além (2012), é a criação de uma maior turbulência pela presença de obstáculos à passagem da bolha, diminuindo a resistência à transferência de metano e proporcionando um aumento na velocidade de transferência.

Para se quantificar a perda de metano para a fase líquida que de fato ocorreu, estimou-se a STE em função da taxa de aplicação do biogás para ambas as colunas de transferência (Figura 5.26).

Figura 5.26 - Variação da STE em função da taxa de aplicação de biogás.



A eficiência específica de transferência, ou por outro lado, o quanto de metano efetivamente foi perdido do biogás para o meio líquido, apresentou uma diminuição em função do aumento da taxa de aplicação de biogás e não apresentou diferença significativa, ao se variar a coluna de bolhas utilizada. A menor perda encontrada (6,33 %) foi para a coluna de bolhas finas na taxa de aplicação de biogás de 21,22 m³.m⁻².h⁻¹. Em termos da taxa de aplicação do biogás, para as taxas de 2,12, 5,31, 10,6, 15,91 e 21,22 m³.m⁻².h⁻¹, a coluna com enchimento apresentou 6,60, 7,90, 8,79, 14,08 e 25,99 % de perda de metano. O resultado encontrado está de acordo com o encontrado por Fontana (2012), que ao estudar a eficiência de transferência de metano em uma coluna com enchimento preenchida com água limpa, obteve para as taxas de aplicação de biogás de 10,7, 15,3 e 22,4 m³.m⁻².h⁻¹, 13,83, 13,63 e 11,63 % de transferência de metano, respectivamente. Moraes (2015) analisou menores taxas de aplicação de biogás e obteve, em concordância com os resultados do presente trabalho, uma transferência de metano de 24,76 % para a taxa de aplicação de 4,6 m³.m⁻².h⁻¹ e 17,40 % para a taxa de 7,6 m³.m⁻².h⁻¹.

Considerando que a transferência do metano é em função do K_La e esse apresentou um aumento à medida que as taxas de aplicação de biogás eram elevadas, esperava-se que a STE apresentasse o mesmo comportamento. O aumento da STE, entretanto, não se mostrou proporcional ao incremento da taxa de aplicação do biogás e resultou em uma diminuição da quantidade de metano transferida para a fase líquida. O resultado demonstra que, apesar de maiores taxas de aplicação transferirem rapidamente o metano para a massa líquida, uma menor quantidade de metano é transferida do gás, resultando em um biogás final com maior teor de metano.

Em um contexto prático, a análise do efeito da taxa de aplicação e da altura da coluna de líquido em relação à purificação do biogás aponta para resultados antagônicos. O incremento da taxa

de aplicação conduziria a uma otimização da velocidade de transferência do CO₂ para a fase líquida; entretanto, uma maior taxa de perda de metano também seria observada. Além disso, a coluna de bolhas grossas apresentou maior tendência de supersaturação e maiores velocidades de transferência de massa para o CO₂; entretanto, obteve maiores velocidades de transferência de metano e uma maior eficiência específica de transferência.

Portanto, para a utilização do biogás como fonte energética ou para suplementação carbonácea de carbono inorgânico, a utilização de faixas de taxas de aplicação maiores (15,91 e 21,22 m³.m⁻².h⁻¹) de biogás na coluna de bolhas grossas com altura semelhante à utilizada no estudo obtiveram resultados satisfatórios. A coluna de bolhas grossas apresentou altas transferências de CO₂ para a fase líquida, com uma tendência à supersaturação e altos valores de K_{La} e, ao mesmo tempo apresentou baixa STE para o metano, apesar do aumento do K_{La} do metano em altas taxas de aplicação. Ademais, a concentração de saturação do metano não foi em função das taxas de aplicação do biogás ou da altura da coluna de líquido para ambas as colunas de transferência (Tabela 5.11); portanto, maiores taxas de aplicação não influenciam na saturação de metano na coluna.

Observa-se, ainda, ao se analisar a Figura 5.9, que para atingir a concentração de saturação de CO₂ no meio líquido nas vazões recomendadas, dez minutos de transferência são necessários aproximadamente. Conforme dito anteriormente, a injeção do líquido juntamente com o biogás na coluna aumenta a transferência de massa do CO₂; portanto, baseando-se no tempo necessário para saturar o volume da coluna com CO₂, para que dessa forma seja transferido o máximo de CO₂ possível, foi encontrada uma vazão para o líquido de aproximadamente 0,7 L.min⁻¹. Portanto, a razão líquido/gás (L/G) observada é de 1 e 0,7 para a injeção do biogás a 0,75 e 1 L.min⁻¹, respectivamente. O resultado encontrado neste trabalho está de acordo com os resultados apontados na literatura como razão L/G ótima (Tabela 3.2), que variaram entre 0,5 e 1.

As Tabelas 5.13 e 5.14 mostram a correlação entre a taxa de transferência de metano e as condições do meio líquido ao longo da pesquisa, para a coluna de bolhas finas e de bolhas grossas, respectivamente.

Tabela 5.13 – Matriz de correlação entre o K_{La} para o metano e variáveis ambientais medidas para a coluna de bolhas finas sem enchimento.

	Taxa de aplicação de biogás (m ³ .m ⁻² .h ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	Temperatura (°C)	SST (mg.L ⁻¹)	CO ₂ T (mgCO ₂ .L ⁻¹)	DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)
K _{La} (h ⁻¹)	0,9982	0,5393	-0,5206	-0,7079	-0,1427	-0,0744	-0,7766

Tabela 5.14 – Matriz de correlação entre o K_{La} para o metano e variáveis ambientais medidas para a coluna de bolhas grossas com enchimento.

	Taxa de aplicação de biogás (m ³ .m ⁻² .h ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	Temperatura (°C)	SST (mg.L ⁻¹)	CO ₂ T (mgCO ₂ .L ⁻¹)	DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)
K_{La} (h ⁻¹)	0,9607	0,7186	-0,4167	-0,3679	-0,4689	-0,0650	-0,1559

Como pode ser observado, a taxa de aplicação foi o fator que possivelmente causou a maior influência no K_{La} para ambas as colunas, resultado ao encontro do comportamento observado na Figura 5.14. A concentração de sólidos em suspensão e a turbidez possivelmente influenciaram de forma negativa a transferência de metano; o resultado é atribuído às mudanças nas propriedades da bolha, uma vez que maiores concentrações de sólidos tendem a aumentar o tamanho da bolha, prejudicando a transferência de metano (BEHKISH et al., 2002; KANTARCI et al., 2005). A concentração de CO₂T não demonstrou uma possível influência significativa no valor do K_{La}; por outro lado, a presença de matéria orgânica no meio apresentou uma correlação negativa ao valor do K_{La}.

Observou-se que maiores concentrações de matéria orgânica tendem a diminuir a transferência de metano, assim como observado para o CO₂ (Tabelas 5.9 e 5.10). Em relação à temperatura, sabe-se que o aumento da temperatura diminui a solubilidade do metano (SANDER, 2015); portanto, o aumento da temperatura do meio líquido pode ter sido um dos fatores que prejudicaram a taxa de transferência de metano para a massa líquida em ambas as colunas. Por fim, o pH pode ter influenciado positivamente a transferência de metano para a fase líquida. Gross e Cravotta (2017) observaram que, em águas subterrâneas, o metano era apenas detectável em valores de pH acima de 7,5 e atribuíram o resultado a um aumento da solubilidade do metano em pH mais alcalinos. Destaca-se que há um conteúdo escasso de literatura sobre a transferência do metano, limitando, portanto, a discussão e comparação dos resultados obtidos na presente pesquisa.

5.6. Purificação do biogás e potencial energético do sistema

Os resultados da composição gasosa do biogás ao longo do tempo para a coluna de bolhas finas e de bolhas grossas estão descritos na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Composição do biogás ao longo do tempo.

Coluna de bolhas finas sem enchimento												Coluna de bolhas grossas com enchimento									
Composição		H ₂ (%)		O ₂ (%)		CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		Outros (%)		H ₂ (%)		O ₂ (%)		CH ₄ (%)		CO ₂ (%)		Outros (%)	
Taxa de aplicação de biogás (m³.m⁻²h⁻¹)	Tempo (min)	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
2,12	0	0,00	0,00	8,13	0,03	66,61	0,51	3,88	0,03	21,38	0,48	0,00	0,00	7,43	0,45	67,72	0,47	4,93	0,24	19,92	0,23
	5	0,00	0,00	8,95	0,07	69,03	0,89	1,26	0,10	20,76	0,88	0,00	0,00	10,81	0,66	63,86	3,22	1,36	0,01	23,97	3,23
	10	0,00	0,00	9,65	0,05	65,92	0,63	1,61	0,09	22,83	0,63	0,00	0,00	11,48	0,70	64,78	0,83	1,83	0,01	21,91	0,81
	15	0,00	0,00	10,20	0,14	66,52	0,45	1,93	0,01	21,34	0,45	0,00	0,00	12,16	0,74	64,34	0,60	2,18	0,01	31,32	0,59
	20	0,00	0,00	10,75	0,12	62,54	0,53	2,11	0,05	24,60	0,52	0,00	0,00	12,48	0,28	65,00	0,40	2,88	0,04	19,64	0,36
	30	0,00	0,00	11,45	0,30	60,88	0,15	2,43	0,66	25,24	0,16	0,00	0,00	12,83	0,78	64,58	0,78	3,54	0,28	19,05	0,50
5,31	0	0,00	0,00	8,22	0,07	65,91	0,07	3,34	0,01	22,53	0,07	0,00	0,00	7,79	0,05	67,12	1,69	4,78	0,11	20,31	1,58
	5	0,00	0,00	9,80	0,13	66,42	0,30	1,21	0,03	22,57	0,30	0,00	0,00	10,00	0,53	66,39	0,62	1,50	0,01	22,12	0,61
	10	0,00	0,00	10,95	0,17	65,66	0,60	1,43	0,47	21,97	0,60	0,00	0,00	10,40	0,15	67,84	1,25	1,79	0,18	19,97	1,43
	15	0,00	0,00	11,25	0,04	64,25	0,10	1,91	0,19	22,58	0,10	0,00	0,00	11,19	0,15	64,08	0,53	3,10	0,01	21,63	0,52
	20	0,00	0,00	11,31	0,13	64,01	0,29	2,06	0,22	22,62	0,28	0,00	0,00	11,89	0,13	66,75	0,02	3,51	0,27	17,85	0,25

30																					
		0,00	0,00	11,74	0,05	62,51	0,81	2,49	0,06	23,26	0,74	0,00	0,00	12,05	0,19	63,74	1,58	4,24	0,04	19,98	1,62
10,6	0	0,00	0,00	7,20	1,04	63,42	0,35	3,38	0,01	26,00	0,36	0,00	0,00	8,54	2,06	61,99	0,32	4,25	0,02	25,23	0,30
	5	0,00	0,00	8,05	0,66	64,46	0,38	1,28	0,15	26,22	0,38	0,00	0,00	9,80	0,26	61,60	0,05	2,09	0,01	26,51	0,05
	10	0,00	0,00	9,75	2,19	63,06	0,30	2,20	0,12	24,99	0,29	0,00	0,00	10,72	0,38	61,52	0,03	2,93	0,06	24,84	0,09
	15	0,00	0,00	9,90	0,10	62,15	0,11	2,84	0,07	25,11	0,12	0,00	0,00	11,17	1,16	60,80	0,29	3,50	0,03	24,53	0,26
	20	0,00	0,00	10,25	0,50	61,84	0,57	2,71	0,09	25,20	0,56	0,00	0,00	11,66	0,46	61,96	0,03	4,19	0,07	22,19	0,10
	30	0,00	0,00	10,55	0,05	61,22	0,15	2,83	0,03	25,40	0,15	0,00	0,00	11,92	0,10	59,68	0,33	4,24	0,01	24,16	0,32
15,91	0	0,00	0,00	8,80	1,46	65,75	1,50	4,75	0,02	20,71	1,52	0,00	0,00	8,62	0,16	65,57	0,51	3,74	0,00	22,07	0,51
	5	0,00	0,00	8,90	0,13	66,86	0,18	3,24	0,06	20,98	0,24	0,00	0,00	8,83	0,14	65,19	0,29	1,67	0,07	24,31	0,37
	10	0,00	0,00	8,99	0,11	65,99	0,53	3,41	0,03	21,62	0,50	0,00	0,00	9,05	0,78	65,00	0,64	2,65	0,01	23,29	0,64
	15	0,00	0,00	9,05	0,02	62,70	0,71	3,70	0,06	24,55	0,65	0,00	0,00	9,48	0,18	67,09	0,12	3,58	0,00	19,85	0,01
	20	0,00	0,00	9,15	0,06	60,67	1,70	4,25	0,49	25,93	1,21	0,00	0,00	9,90	0,42	67,45	0,16	3,63	0,04	19,02	0,19
	30	0,00	0,00	10,20	0,08	63,12	0,49	4,68	0,02	22,00	0,47	0,00	0,00	10,34	0,20	66,47	0,36	3,73	0,11	19,46	0,47
	0	0,00	0,00	5,41	0,07	62,67	0,11	4,73	0,02	27,90	0,09	0,00	0,00	8,21	0,32	66,21	0,31	4,80	0,04	20,79	0,28
	5	0,00	0,00	5,55	1,20	62,34	0,13	3,25	0,06	28,86	0,12	0,00	0,00	8,28	0,37	64,15	0,53	2,97	0,07	25,20	0,45
	10	0,00	0,00	5,70	0,04	61,29	0,03	3,33	0,02	29,68	0,04	0,00	0,00	8,37	0,43	67,35	1,58	3,01	0,03	21,28	1,55
	15	0,00	0,00	5,95	0,12	59,85	0,78	3,92	0,11	30,27	0,67	0,00	0,00	8,45	0,10	67,73	1,07	3,94	0,15	19,88	0,92

21,22	20	0,00	0,00	6,15	0,09	60,07	0,06	4,62	0,06	29,16	0,12	0,00	0,00	8,81	0,05	66,43	1,02	4,50	0,25	20,26	0,87
	30	0,00	0,00	6,30	0,55	60,12	0,20	4,72	0,17	28,86	0,21	0,00	0,00	9,00	0,81	66,25	0,14	4,80	0,12	19,95	0,14

Observa-se que o comportamento da purificação do biogás, ao longo do tempo, difere de acordo com a taxa de biogás aplicada. A coluna de bolhas finas e a coluna de bolhas grossas apresentaram menores concentrações de CO_2 no biogás, quando menores taxas de aplicação de biogás foram injetadas nas colunas (Figura 5.27 e 5.28, respectivamente). Por outro lado, a concentração de oxigênio aumentou, ao se diminuir a taxa de aplicação, alcançando valor máximo de 7,15% para a coluna de bolhas finas e 12,83 % para a coluna de bolhas grossas (Figura 5.29 e Figura 5.30). Em ambas as colunas, após o alcance da concentração de saturação de CO_2 no meio líquido, o biogás purificado apresentou altas concentrações de CO_2 ao mesmo tempo que a concentrações de oxigênio aumentou no biogás.

Ainda, como observado na Tabela 5.11, a perda de metano tende a aumentar ao longo do tempo, diminuindo a qualidade do biogás purificado. O resultado pode ser explicado devido ao maior tempo de detenção do gás em taxas de aplicação mais baixas, propiciando a transferência de massa do gás carbônico, mas, simultaneamente, aumentando a absorção de oxigênio dissolvido do meio líquido e a perda de metano. O resultado encontrado vai de acordo com o observado por Serejo et al. (2015), que, ao borbulharem o biogás em uma coluna de absorção conectada a uma lagoa de alta taxa, nas taxas de 0,2, 0,6 e 1,2 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, observaram que, ao se diminuir a taxa de aplicação de biogás, houve um aumento linear da remoção de CO_2 e da concentração de O_2 no biogás purificado. Os autores atribuem o resultado ao aprimoramento do potencial de transferência do CO_2 , que evitou a saturação do líquido com CO_2 e, consequentemente, deu suporte para um aumento nos gradientes de concentração de CO_2 para a transferência gás-líquido. O aumento, entretanto, foi às custas do aumento na quantidade de O_2 potencialmente absorvida.

Figura 5.27 – Teor de gás carbônico no biogás purificado na coluna de bolhas finas.

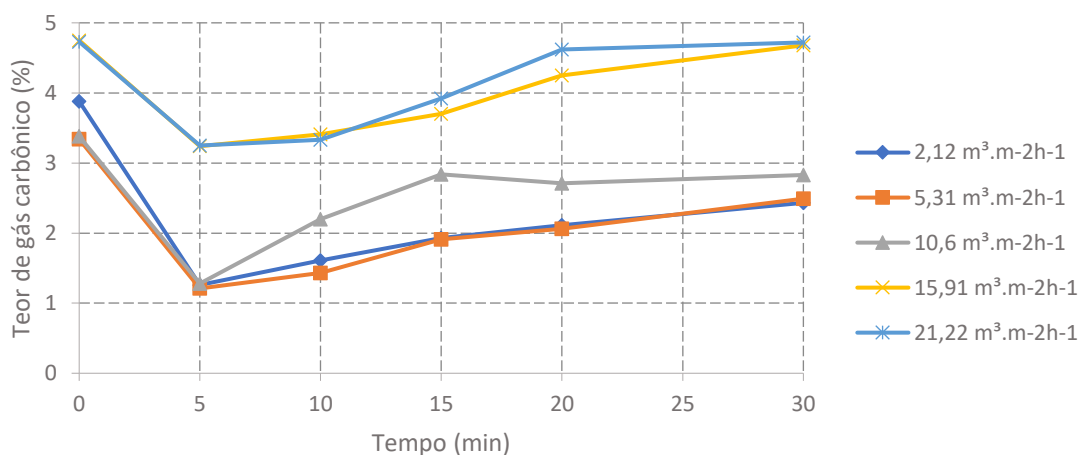


Figura 5.28 – Teor de gás carbônico no biogás purificado na coluna de bolhas grossas.

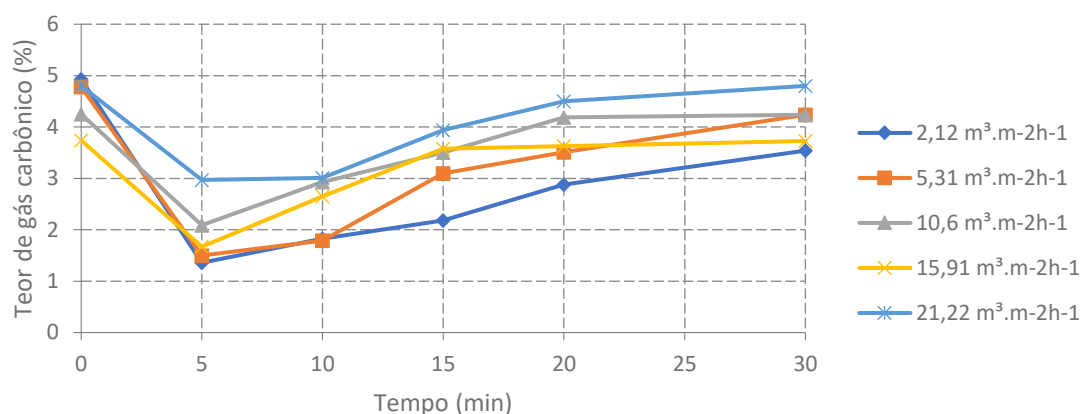


Figura 5.29 – Teor de oxigênio no biogás purificado na coluna de bolhas finas.

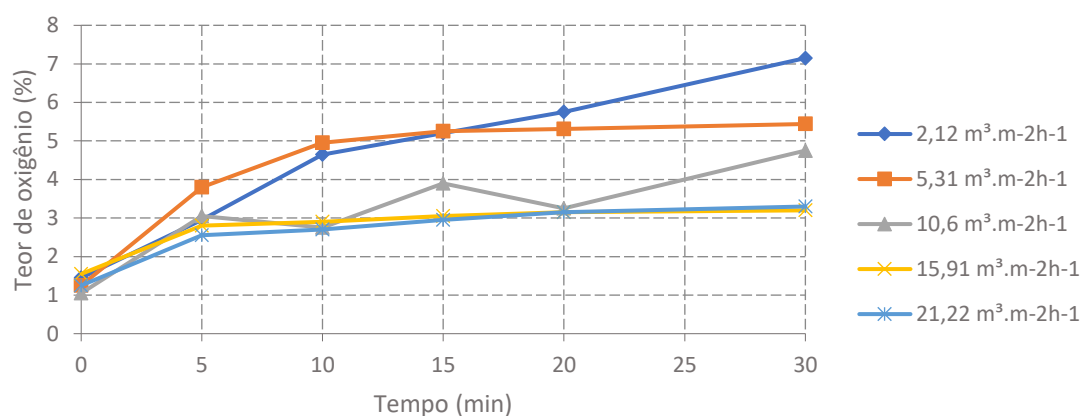
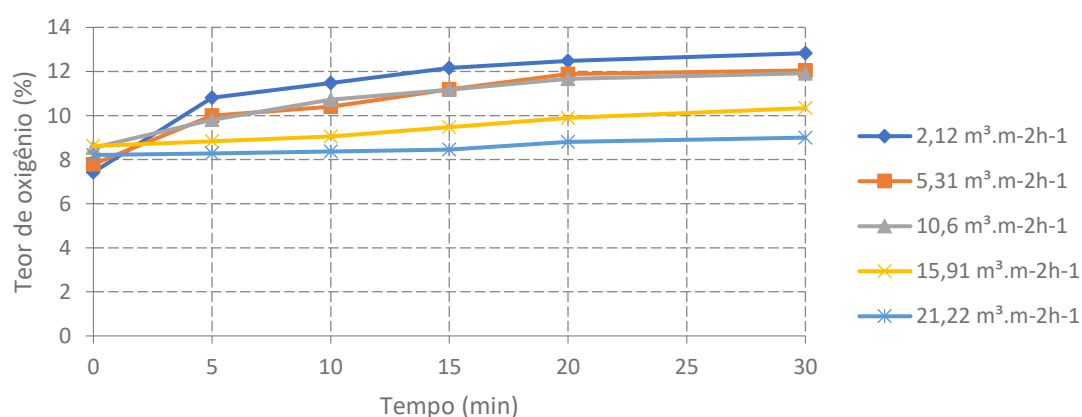


Figura 5.30 – Teor de oxigênio no biogás purificado na coluna de bolhas grossas.



Destaca-se que, devido à alta concentração de oxigênio dissolvido no meio de cultivo da lagoa de alta taxa, a concentração de oxigênio, no biogás, ficou acima da permitida pela Resolução ANP Nº 685/2017, nos testes de todas as taxas de biogás testadas em ambas as colunas. Isto decorre do fato de que em um sistema fechado, o oxigênio do meio de cultivo é liberado para o

biogás à medida que o CO_2 é absorvido. Mann et al. (2009) relataram uma remoção de 97% de CO_2 ; entretanto, o biogás apresentou um aumento de O_2 entre 18 e 23% em um fotobiorreator fechado.

O biogás com uma grande concentração de metano pode ser inflamável e explosivo, quando em contato com o oxigênio (THIANSATHIT et al., 2015). A fim de se minimizar essa transferência de oxigênio, uma possível solução é a movimentação da fase líquida sendo injetada na coluna juntamente com o biogás. Dessa forma, há a possibilidade de se restringir a massa de líquido em contato com o biogás, impedindo que elevadas transferências de oxigênio aconteçam, sem que a remoção de CO_2 seja prejudicada.

De fato, Posadas et al. (2017), ao estudarem a influência da razão da vazão de líquido pela vazão de gás na entrada da coluna em relação à qualidade do biogás purificado, perceberam que nas menores razões testadas (1 e 2) foi possível atingir uma concentração de CH_4 de até 94% com as menores concentrações de oxigênio no biogás. Ao diminuir a razão L/G, um menor volume de líquido entra em contato com o gás, propiciando a remoção efetiva de CO_2 e, simultaneamente, limita-se a absorção de oxigênio para o gás. O mesmo resultado foi observado por Posadas et al. (2016), Toledo-Cervantes et al. (2016) e Toledo-Cervantes et al. (2018).

No presente estudo, a purificação máxima de CO_2 ocorreu até 15 minutos de andamento dos testes (Figuras 5.16 e 5.17). Após esse período de tempo, houve a saturação do meio, o que acarretou no aumento da concentração de CO_2 no biogás, assim como o previsto nas Figuras 5.8 e 5.9. Como observado anteriormente, maiores taxas de aplicação apresentaram maiores concentrações de CO_2 no meio líquido ao longo do tempo, alcançando a concentração de saturação mais rapidamente e, dessa forma, prejudicando a purificação do biogás. Devido à rápida saturação do meio, à alta concentração de oxigênio na fase líquida e à perda de metano observada, não houve aumentos significativos do teor de metano no biogás.

Destaca-se que a coluna de bolhas grossas apresentou um pior desempenho a respeito do teor de metano no biogás purificado, que pode ser atribuído à perda de metano, à maior absorção de oxigênio na coluna e à rápida saturação do meio líquido com o CO_2 , quando comparada com a coluna de bolhas finas. O resultado pode ser explicado uma vez que a presença de enchimento aumenta o tempo de detenção da bolha na coluna, além de promover uma maior área interfacial de troca gasosa, favorecendo a rápida transferência do CO_2 para o meio líquido, bem como do O_2 para o meio gasoso. Recomenda-se que trabalhos futuros investiguem a influência da vazão do líquido na purificação do biogás para restringir o conteúdo de oxigênio e a perda de metano encontrada.

A partir da Tabela 5.11, determinou-se o tempo para coleta contínua do biogás, a fim de se detectar a porcentagem de metano no biogás e calcular a energia disponível do biogás purificado. Apesar de as taxas de aplicação testadas 2,12 e 5,31 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ da coluna de bolhas finas apresentarem menores concentrações de metano no biogás purificado do que o biogás bruto, para todas as taxas de biogás testadas foi definido o tempo de 10 minutos de purificação, por apresentarem as menores concentrações de CO_2 no biogás. A Tabela 5.16 apresenta as porcentagens de metano no biogás bruto e após a purificação para a coluna de bolhas finas e para a coluna de bolhas grossas.

Tabela 5.16 - Composição do biogás para as taxas de biogás testadas.

	Coluna de bolhas finas sem enchimento	Coluna de bolhas grossas com enchimento
Composição	CH ₄ (%)	CH ₄ (%)
Bruto	66,91 ± 1,77	65,99 ± 2,02
2,12 (m³.m⁻².h⁻¹)	73,09 ± 0,47	61,54 ± 1,38
5,31 (m³.m⁻².h⁻¹)	67,78 ± 1,03	64,39 ± 0,35
10,6 (m³.m⁻².h⁻¹)	67,75 ± 1,69	63,08 ± 0,42
15,91 (m³.m⁻².h⁻¹)	68,06 ± 0,32	66,17 ± 1,11
21,22 (m³.m⁻².h⁻¹)	66,13 ± 0,51	65,57 ± 0,67

A partir dos dados da Tabela 5.12 e utilizando as Equações 4.22 e 4.23, foi possível calcular a energia produzida pelo biogás bruto (taxa de aplicação 0) e o biogás purificado para cada taxa de biogás testada na coluna de bolhas finas (Figura 5.31) e na coluna de bolhas grossas (Figura 5.32). Admitiu-se uma eficiência da máquina térmica de 33,3%.

Figura 5.31 – Potencial energético do biogás nas taxas de aplicação testadas para a coluna de bolhas finas.

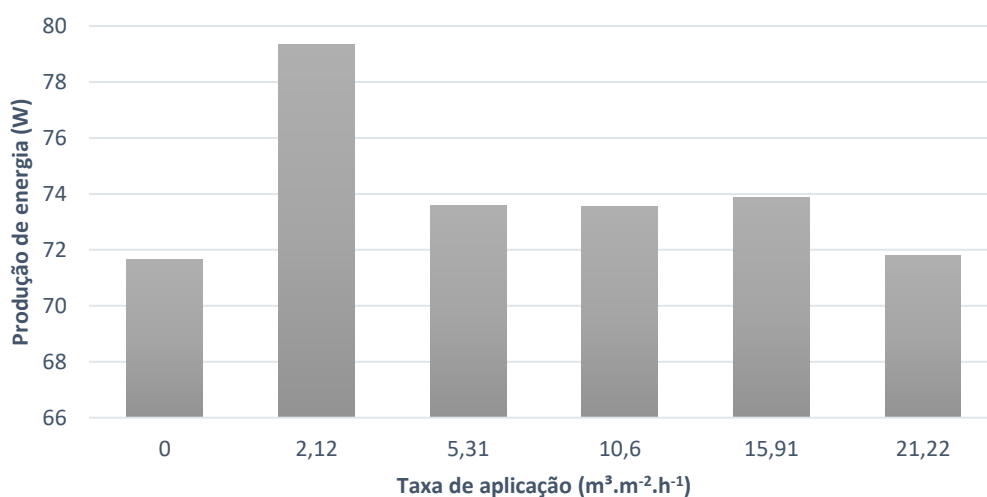
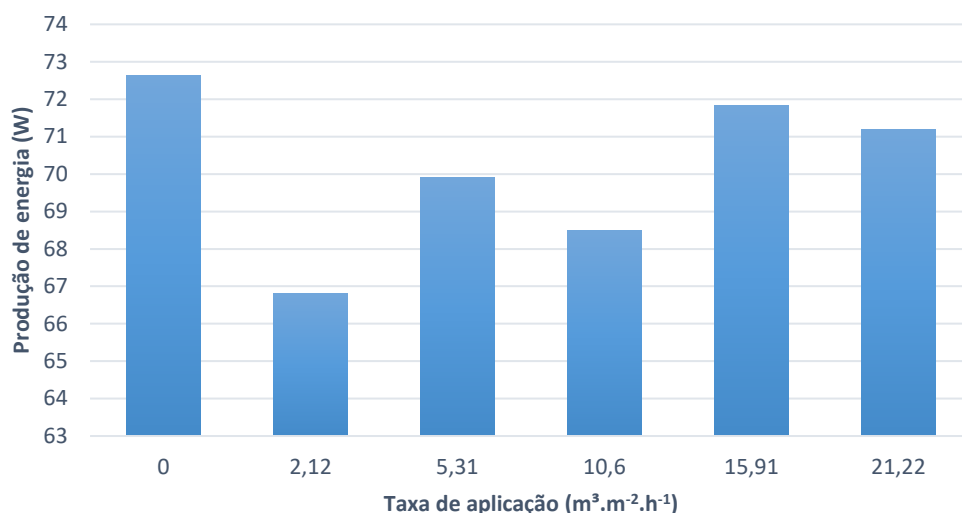


Figura 5.32 – Potencial energético do biogás nas taxas de aplicação testadas para a coluna de bolhas grossas.



Observa-se, nas Figuras 5.31 e 5.32, que a coluna de bolhas finas apresentou um maior potencial de produção de energia para as taxas de aplicação testadas, quando comparada à coluna de bolhas grossas e que, de forma geral, a purificação do biogás foi mais eficiente em termos energéticos do que o biogás bruto. A taxa de aplicação de $2,12 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ apresentou o maior teor de metano no biogás e, conseqüentemente, a maior energia produzida (79,35 W). O resultado pode ser devido ao maior tempo requerido para saturação do meio líquido na menor taxa de aplicação testada, favorecendo a transferência de CO_2 para o meio, mantendo suas baixas concentrações no biogás. Além disso, a menor taxa de biogás apresentou menores coeficientes de transferência de massa para o metano. Por outro lado, o potencial energético das taxas de aplicação de $5,31$ a $21,22 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ não apresentou grandes variações.

No que tange a coluna de bolhas grossas, observa-se que, em relação ao teor de metano no biogás, a purificação do biogás nas taxas de aplicação testadas não se mostrou vantajosa, diminuindo o percentual do metano, acarretando na diminuição da energia gerada pelo biogás. Não houve, ainda, um padrão definido da influência da taxa de biogás na energia gerada. A coluna de bolhas grossas apresentou maior K_La para o CO_2 e para o CH_4 e maior transferência em massa desses gases para o meio líquido. Apesar de a transferência de CO_2 ser vantajosa, caso o objetivo da coluna seja a suplementação carbonácea em uma lagoa de alta taxa, por ter um alto K_La , a coluna atinge a concentração de saturação rapidamente, prejudicando a purificação do biogás ao longo do tempo.

A diminuição da energia gerada causada pela purificação pode ser explicada pela taxa da perda de metano, que se mostrou maior na coluna de bolhas grossas. Como o metano possui menor solubilidade que o CO_2 , sua saturação demora mais para ocorrer; portanto, a fase líquida da coluna pode ter saturado com o CO_2 . Entretanto, à medida que o biogás continuava a percorrer a coluna, o metano foi sendo transferido para a fase líquida, ao mesmo tempo em que o oxigênio pode ter sido absorvido, resultando em menores teores de metano no biogás purificado, ao se comparar com o biogás bruto.

Mesmo para a purificação do biogás na taxa de aplicação de $2,12 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para a coluna de bolhas grossas, o menor resultado de produção de energia encontrado, os sistemas com as duas

colunas de bolhas se mostraram produtores de energia ($EROI > 1$) (Figura 5.33 e 5.34). Para o sistema estudado, a DQO média do reator UASB foi de 144 mg.L^{-1} e a vazão do efluente média foi de $0,12 \text{ L.s}^{-1}$, resultando em uma DEE da LAT de $35,46 \text{ W}$. Para cada vazão testada, calculou-se a energia relativa à circulação do biogás (Equação 4.22) e a energia relativa à circulação do meio líquido (Equação 4.23). Como em aproximadamente 10 minutos a concentração do meio líquido estava próxima à concentração de saturação para o cálculo da energia para a circulação do meio líquido, definiu-se a vazão de líquido como $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ e $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ para a coluna de bolhas grossas e de bolhas finas, respectivamente.

Figura 5.33 – Índice de Retorno Energético sobre o Investimento (EROI) para a coluna de bolhas finas.

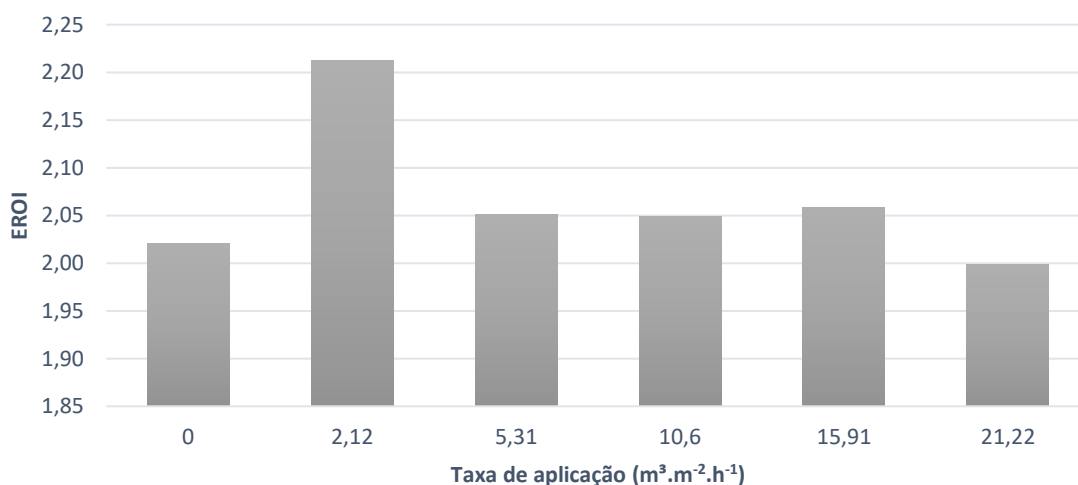
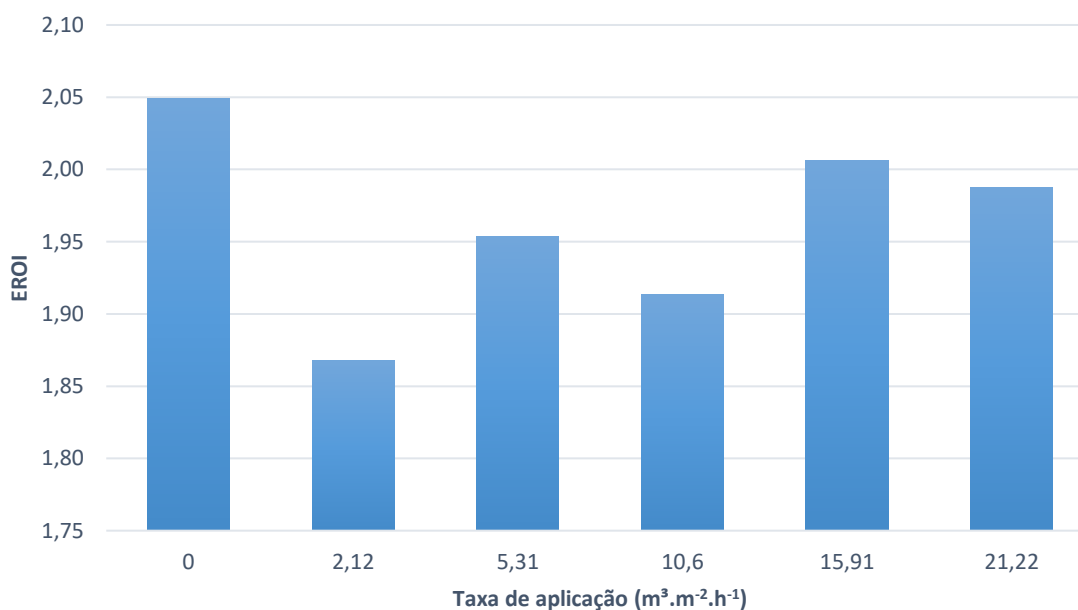


Figura 5.34 – Índice de Retorno Energético sobre o Investimento (EROI) para a coluna de bolhas grossas.



O EROI é uma medida crítica para avaliar a rentabilidade energética líquida de um sistema, visto que à medida que o EROI aumenta, a rentabilidade energética desse sistema energético também aumenta (BEAL et al., 2012). Com base no EROI, observa-se que a coluna de bolhas finas apresentou maior retorno energético do que a coluna de bolhas grossas para todas as taxas de aplicação estudadas. Quando se utiliza uma coluna de bolhas, adiciona-se o gasto energético da circulação do biogás e do meio líquido na coluna. À exceção da taxa de $21,22 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, as taxas de aplicação testadas apresentaram maiores valores de EROI do que a utilização do biogás bruto para a geração de energia, mesmo com o maior gasto energético.

Por outro lado, a purificação do biogás, na coluna de bolhas grossas, diminuiu o EROI, sendo preferível, portanto, a utilização do biogás bruto ao purificado, caso o único objetivo da coluna seja a purificação do biogás. Entretanto, ressalta-se a importância de trabalhos futuros no estudo da influência da operação de forma contínua da coluna de bolhas grossas em relação ao conteúdo energético do biogás, uma vez que o presente trabalho operou a coluna em batelada e apresentou maiores resultados de $K_L a$ para o CO_2 , quando comparada à coluna de bolhas finas. A operação de forma contínua pode reduzir a quantidade de metano do biogás perdida para a fase líquida, assim como reduzir a quantidade de oxigênio absorvida pelo biogás através da diminuição da massa de líquido em contato com o gás.

O resultado encontrado de EROI esteve de acordo com os resultados encontrados na literatura. Menger-Krug et al. (2012) estudaram a viabilidade energética da integração de um sistema de microalgas em uma estação de tratamento de esgoto municipal com a codigestão da biomassa com o lodo para a produção de biogás. A produção de biogás, utilizando apenas o lodo gerado na estação de tratamento de esgoto, forneceu um EROI de 0,38. Por outro lado, a integração do processo de microalgas na produção de biogás forneceu um EROI entre 0,68 a 1,01.

O déficit energético encontrado inicialmente por Menger-Krug et al. (2012) decorre da alta requisição de energia para a aeração do sistema de lodo ativado. Portanto, apenas a digestão anaeróbia do lodo não é suficiente para tornar o sistema superavitário em energia, necessitando da integração com o sistema de microalgas para aumentar a produção de biogás. Em concordância, Beal et al. (2012) estudaram a integração de um sistema de lodos ativados tratando esgoto com um sistema de lagoas de alta taxa. O EROI encontrado para o sistema integrado foi de 1,44, sendo que a energia gerada foi originária da digestão anaeróbia do lodo (biogás) e da produção de biocombustíveis via microalgas. Por outro lado, Azeredo (2016) encontrou um EROI de 13,8 para um sistema de tratamento de esgoto integrado, composto do reator UASB e um sistema de microalgas. Entretanto, vale a pena ressaltar, que o resultado encontrado pela autora levou em consideração a gaseificação do lodo anaeróbio e do lodo originário da lagoa de alta taxa, além da combustão do biogás.

6. Conclusão

Para o sistema utilizado no presente trabalho em que a fase líquida operava em batelada e a fase gasosa de forma contínua na coluna de bolhas, foi possível observar um incremento dos valores do K_{La} para o dióxido de carbono e para o metano, ao se aumentar a taxa de aplicação do biogás, bem como ao se aumentar a altura da coluna de líquido, independentemente do tipo de coluna utilizada. O aumento da taxa de aplicação proporcionou uma maior turbulência na coluna, enquanto o aumento da coluna de líquido proporcionou um maior tempo de contato entre o gás e o líquido, favorecendo a transferência de massa.

Por outro lado, a concentração de saturação do CO_2 não apresentou tendência conclusiva, ao se aumentar a taxa de biogás e a altura da coluna de líquido para coluna de bolhas finas. No caso da coluna de bolhas grossas, entretanto, foi possível se observar um aumento da concentração de saturação da fase líquida com o incremento da taxa de aplicação e da altura da fase líquida.

Ao se confrontar os valores obtidos com a concentração de saturação teórica da fase líquida, a coluna de bolhas grossas apresentou uma tendência de supersaturação, enquanto a coluna de bolhas finas apresentou uma tendência de subsaturação. Observou-se, ainda, que em ambas as colunas, em aproximadamente 10 minutos de injeção do biogás as concentrações de CO_2 dissolvidos na fase líquida estavam muito próximas à concentração de saturação.

Em relação aos parâmetros globais, observou-se que a coluna de bolhas grossas apresentou resultados superiores do K_{La} do CO_2 do que a coluna de bolhas finas. O resultado, entretanto, foi à custa de uma maior taxa de perda de metano. O resultado pode ser consequência da presença do enchimento na coluna de bolhas grossas, que preveniu o fenômeno de coalescência das bolhas e aumentou o tempo de detenção do gás na coluna, favorecendo a transferência do CO_2 e do CH_4 , superando a baixa solubilidade do metano em meio aquoso.

A capacidade específica de transferência (STR) gás-líquido de dióxido de carbono foi influenciada pelo aumento da taxa de aplicação de gás injetada nas duas colunas. Visto que a STR é uma variável dependente do K_{La} e da C_s , e desses apenas o K_{La} variou em função da taxa de aplicação, conclui-se que a STR foi influenciada majoritariamente pelo K_{La} . Por outro lado, apesar de a STE ser função direta da STR, a coluna de bolhas finas apresentou uma tendência de decréscimo da STE com o aumento da taxa de aplicação, enquanto a coluna de bolhas grossas, de forma geral, apresentou um aumento com o incremento da taxa de aplicação. Em relação ao metano, as duas colunas apresentaram porcentagens de perdas similares. Em ambas as colunas, o aumento da taxa de aplicação provocou uma diminuição da perda do metano do biogás.

Sob o ponto de vista prático, com a finalidade de suplementação de carbono inorgânico para a cultura de microalgas em fotobiorreatores, a coluna de bolhas grossas com enchimento operada sob taxas de aplicação mais elevadas proporcionou maiores taxas de transferência e maior suporte de carbono inorgânico no meio líquido. Além disso, a coluna de bolhas grossas proporcionou uma STE do metano similar à coluna de bolhas finas, apesar de ter transferido maiores taxas de metano para o meio líquido, quando a taxa de injeção de biogás foi aumentada.

Por fim, a tecnologia de purificação do biogás produzido por um reator UASB utilizando uma coluna de bolhas e o meio líquido de uma lagoa de alta taxa proporcionou um saldo energético

positivo ($EROI > 1$), independente da configuração de coluna utilizada ou da taxa de aplicação do biogás. Confirma-se, portanto, a capacidade do sistema de suprir a demanda energética requerida para se manter o funcionamento da estação de tratamento.

7. Recomendações

A partir dos resultados do presente trabalho, recomenda-se que trabalhos futuros investiguem os seguintes pontos:

- Realizar a purificação do biogás operando a coluna de forma alimentação contínua de biogás e de líquido, a fim de se obter resultados a respeito da purificação do biogás e dos parâmetros de transferência para o dióxido de carbono e para o metano.
- Estudar a predominância de espécies de microalgas na lagoa de alta taxa bem como sua composição em relação ao teor de lipídeos, proteínas e carboidratos ao se suplementar a lagoa de alta taxa com CO₂.
- Investigar o efeito da vazão de entrada de líquido na coluna em relação à purificação do biogás e da suplementação carbonácea na lagoa de alta taxa.
- Estudar possíveis soluções para a diminuição do teor de oxigênio no biogás purificado para que se adeque à Resolução ANP Nº 685/2017.
- Testar experimentalmente o impacto da suplementação de carbono inorgânico na produção de biomassa na lagoa de alta taxa e na remoção de nutrientes e matéria orgânica.
- Desenvolver uma modelagem matemática para simular o comportamento da simbiose algas-bactérias na lagoa de alta taxa em relação à suplementação de CO₂ a partir dos valores experimentais obtidos.
- Determinar o efeito da transferência do metano do biogás para o meio de cultivo da lagoa de alta taxa em relação à produtividade das microalgas.
- Determinar a viabilidade econômica do sistema com a adição de uma coluna de purificação do biogás e a possibilidade de venda da energia produzida.

8. Referências

- ABU HAJAR, H. A.; GUY RIEFLER, R.; STUART, B. J. Anaerobic digestate as a nutrient medium for the growth of the green microalga *Neochloris oleoabundans*. **Environmental Engineering Research**, v. 21, n. 3, p. 265–275, 2016.
- ADENIYI, O. M.; AZIMOV, U.; BURLUKA, A. Algae biofuel: Current status and future applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, n. March, p. 316–335, 2018.
- AGRAWAL, L. K.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of dilute wastewater in a UASB reactor at a moderate temperature: Performance aspects. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 83, n. 2, p. 179–184, 1997.
- ALBARRACIN, A.L.T. **Biogás oriundo de resíduos como vetor energético no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- ALBERTO, M. C. R.; ARAH, J. R. M.; NEUE, H. U.; WASSMANN, R.; LANTIN, R. S.; ADUNA, J. B.; BRONSON, K. F. A sampling technique for the determination of dissolved methane in soil solution. **Chemosphere - Global Change Science**, v.2, n. 1, p.57-63, jan. 2000.
- ALCÁNTARA, C. et al. Evaluation of wastewater treatment in a novel anoxic-aerobic algal-bacterial photobioreactor with biomass recycling through carbon and nitrogen mass balances. **Bioresource Technology**, v. 191, p. 173–186, 2015.
- ALCÁNTARA, C.; GARCÍA-ENCINA, P. A. P. A.; MUÑOZ, R. Evaluation of the simultaneous biogas upgrading and treatment of centrates in a high-rate algal pond through C, N and P mass balances. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 1, p. 150–157, 2015.
- ANGELIDAKI, I. et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 2, p. 452–466, 2018.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, Washington, DC ,2012.
- APHA/AWWA/WEF, 1998. Washington, DC. In: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation.
- APPELS, L., BAEYENS, J., DEGRÈVE, J., DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in energy and combustion science**, v. 34, n. 6, p. 755-781, 2008.
- ASSIS, T. I. **Codigestão aneróbia de esgoto sanitário e lodo algáceo em um reator UASB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.
- AZEREDO, L.Z. **Potencial energético da co-digestão da biomassa de microalgas no tratamento de esgoto sanitário em reatores UASB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.

- BABA, M.; SUZUKI, I.; SHIRAIWA, Y. Proteomic analysis of high-CO₂-inducible extracellular proteins in the unicellular Green Alga, *Chlamydomonas reinhardtii*. **Plant and Cell Physiology**, v. 52, n. 8, p. 1302–1314, 2011.
- BAHR, M. et al. Microalgal-biotechnology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 573–581, 2014.
- BARRUT, B. et al. Mass transfer efficiency of a vacuum airlift-Application to water recycling in aquaculture systems. **Aquacultural Engineering**, v. 46, n. 1, p. 18–26, 2012.
- BEAL, C. M. et al. Energy Return on Investment for Algal Biofuel Production Coupled with Wastewater Treatment. **Water Environment Research**, v. 84, n. 9, p. 692–710, 2012.
- BEHERA, B. et al. Bioprocess engineering principles of microalgal cultivation for sustainable biofuel production. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 297–316, 2018.
- BEHKISH, A. et al. Mass transfer characteristics in a large-scale slurry bubble column reactor with organic liquid mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 16, p. 3307–3324, 2002.
- BELLO, M.; RANGANATHAN, P.; BRENNAN, F. Dynamic modelling of microalgae cultivation process in high rate algal wastewater pond. **Algal Research**, v. 24, p. 457–466, 2017.
- BERNAL, A. P. et al. Vinasse biogas for energy generation in Brazil: An assessment of economic feasibility, energy potential and avoided CO₂ emissions. **Journal of Cleaner Production**, v. 151, p. 260–271, 2017.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. (2002), **Fenômenos de Transporte**, 2a edição, Editora LTC.
- BROUWER, F. et al. Energy modelling and the Nexus concept. **Energy Strategy Reviews**, v. 19, p. 1–6, 2018.
- BUDZIANOWSKI, W. M. A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 1148–1171, 2016.
- CABRAL, C. B. G. **Avaliação da produção de biogás para fins energéticos em reatores aneróbios tratando esgoto sanitário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- CAO, W. et al. Simultaneously upgrading biogas and purifying biogas slurry using cocultivation of *Chlorella vulgaris* and three different fungi under various mixed light wavelength and photoperiods. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 701–709, 2017.
- CARVALHO, A. P.; MEIRELES, L. A.; XAVIER MALCATA, F. Microalgae reactors: A review of enclosed systems and performances. **Biotechnology progress**, v. 3, n. 1, p. 1490–1506, 2006.
- CEA-BARCIA, G. et al. Biogas purification via optimal microalgae growth: A literature review. **Biotechnology Progress**, v. 34, n. 6, p. 1513–1532, 2018.

- CHAUMAT, H.; BILLET, A. M.; DELMAS, H. Hydrodynamics and mass transfer in bubble column: Influence of liquid phase surface tension. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 24, p. 7378–7390, 2007.
- CHEAH, W. Y. et al. Biosequestration of atmospheric CO₂ and flue gas-containing CO₂ by microalgae. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 190–201, 2015.
- CHEN, C. Y. et al. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 71–81, 2011.
- CHERNICHARO, C. A. DE L. et al. Panorama do tratamento de esgoto sanitário nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil: tecnologias mais empregadas. **Revista DAE**, v. 66, n. 213, p. 5–19, 2018.
- CHERNICHARO, C. A. L. et al. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 4, p. 649–679, 2015.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 5, p. 246, 1997.
- CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v. 5, p. 380, 2007.
- CHUANCHAI, A.; RAMARAJ, R. Sustainability assessment of biogas production from buffalo grass and dung: biogas purification and bio-fertilizer. **3 Biotech**, v. 8, n. 3, 2018.
- CHISTI, Y. **Airlift Bioreactors (Applied Biotechnology Series)**. [S.l.]: Springer, 1989.
- CODAS, B. V. B. **Avaliação da Transferência de Oxigênio**. 2001. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- CODAS, B. V. B.; SCHMIDELL, W.; ALÉM S., P. **Avaliação da Transferência de Oxigênio em um biorreator aerado submerso com enchimento**. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28, Cancun, 2002.
- COLDEBELLA, A. **Viabilidade do uso do biogás da bovinocultura e suinocultura para geração de energia elétrica e irrigação em propriedades rurais**. Dissertação. 2006. 73 f. (Mestrado em Engenharia Agrícola / Engenharia de Sistemas Agroindustriais) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2006.
- CONDE, J. L. L. et al. Biogas purification process using intensive microalgae cultures. **Biotechnology Letters**, v. 15, n. 3, p. 317–320, 1993.
- CONVERTI, A. et al. Biogas production and valorization by means of a two-step biological process. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 5771–5776, 2009.

CORRÊA, L.C. **Controle do processo de transferência de oxigênio em corpos hídricos**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Craggs, R. J. Advanced integrated wastewater ponds. In: SHILTON, A. (Ed.). **Pond Treatment Technology**. Londres: IWA Publishing, p. 282–310, 2005.

Craggs, R. et al. High rate algal pond systems for low-energy wastewater treatment, nutrient recovery and energy production. **New Zealand Journal of Botany**, v. 52, n. 1, p. 60–73, 2014.

Craggs, R. J. et al. Algal biofuels from wastewater treatment high rate algal ponds. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 4, p. 660–665, 2011.

Deen, N. G., Mudde, R. F., Kuipers, J. A. M., Zehner, P., Kraume, M. **Bubble columns**. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010.

De Godos, I. et al. Evaluation of carbon dioxide mass transfer in raceway reactors for microalgae culture using flue gases. **Bioresource Technology**, v. 153, p. 307–314, 2014.

Deublein, D., Steinhauser, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction**. p. 49-56, 2008.

Elhajj, J.; Al-Hindi, M.; Azizi, F. A review of the absorption and desorption processes of carbon dioxide in water systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 1, p. 2–22, 2014.

Eller, C. M. **Caracterização dos compostos traços influentes no aproveitamento energético do biogás gerado em reator UASB no tratamento de esgoto doméstico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

Fan, L.H., Zhang, Y.T., Zhang, L., Chen, H.L. Evaluation of a membrane-sparged helical tubular photobioreactor for carbon dioxide biofixation by *Chlorella vulgaris*. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 336–345, 2008.

Felca, A. T. A. et al. Analysis of biogas produced by the anaerobic digestion of sludge generated at wastewater treatment plants in the South of Minas Gerais, Brazil as a potential energy source. **Sustainable Cities and Society**, v. 41, n. May, p. 139–153, 2018.

Fernández, J. F. S. et al. Utilization of *Anabaena* sp. in CO₂ removal processes: Modelling of biomass, exopolysaccharides productivities and CO₂ fixation rate. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 94, n. 3, p. 613–624, 2012.

Figueiredo, N. J. V. **Utilização de biogás de aterro sanitário pra geração de energia elétrica – estudo de caso**. Dissertação (Mestrado em Ciências), Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

Flores, H.A.R. **Estudos do processo de absorção e dessorção de CO₂ na solução aquosa de metildietanolamina e piperazina**. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016.

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

FRANCHINO, M. et al. Growth of three microalgae strains and nutrient removal from an agro-zootechnical digestate. **Chemosphere**, v. 92, n. 6, p. 738–744, 2013.

FRANCO-MORGADO, M. et al. A study of photosynthetic biogas upgrading based on a high rate algal pond under alkaline conditions: Influence of the illumination regime. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 419–425, 2017.

FRANCO-MORGADO, M. et al. Integral (VOCs, CO₂, mercaptans and H₂S) photosynthetic biogas upgrading using innovative biogas and digestate supply strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, n. August, p. 363–369, 2018.

FRANCO-MORGADO, M.; TOLEDO-CERVANTES, A.; GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, A. Integral (VOCs , CO₂ , mercaptans and H₂S) photosynthetic biogas upgrading using innovative biogas and digestate supply strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, n. August, p. 363–369, 2018.

GAO, M.; SHE, Z.; JIN, C. Performance evaluation of a mesophilic (37 °C) upflow anaerobic sludge blanket reactor in treating distiller's grains wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 808–813, 2007.

GARCÍA, D. et al. Enhanced carbon, nitrogen and phosphorus removal from domestic wastewater in a novel anoxic-aerobic photobioreactor coupled with biogas upgrading. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 424–434, 2017.

GARCIA, D.; YOU, F. Systems engineering opportunities for agricultural and organic waste management in the food–water–energy nexus. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 18, p. 23–31, 2017.

GOLI, A. et al. An overview of biological processes and their potential for CO₂ capture. **Journal of Environmental Management**, v. 183, p. 41–58, 2016.

GÓMEZ, E. F. et al. Estudo Comparativo Entre Lagoas de Alta Taxa de Produção de Algas e de Macrófita no Tratamento Secundário de Esgoto Sanitário. **5to Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente**, 2016.

GONÇALVES, R. F. et al. Co-digestion of sewage and biomass with microalgae in a Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor. In press. 2019.

GONG Y., GRANT D.J., BRITAIN H.G. **Principles of Solubility**. In: Augustijns P., Brewster M.E. (eds) *Solvent Systems and Their Selection in Pharmaceuticals and Biopharmaceutics*. Biotechnology: Pharmaceutical Aspects, vol VI. Springer, New York, 2007.

GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, A.; POSTEN, C. Fate of H₂S during the cultivation of *Chlorella* sp. deployed for biogas upgrading. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 252–257, 2017a.

GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, A.; POSTEN, C. Fate of H₂S during the cultivation of *Chlorella* sp. deployed

for biogas upgrading. **Journal of Environmental Management**, 2017b.

GONZÁLEZ, C. et al. Microalgae-based processes for the biodegradation of pretreated piggery wastewaters. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 80, n. 5, p. 891–898, 2008.

GROSS, E. L.; CRAVOTTA, C. A. Groundwater quality for 75 domestic wells in Lycoming County, Pennsylvania, 2014. **Scientific Investigations Report**, n. October, 2017.

GUO, P.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y. No Title. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 3, 2018.

HAKAWATI, R. et al. What is the most energy efficient route for biogas utilization: Heat, electricity or transport? **Applied Energy**, v. 206, n. August, p. 1076–1087, 2017.

HALTAS, I. et al. Anaerobic digestion: A prime solution for water, energy and food nexus challenges. **Energy Procedia**, v. 123, p. 22–29, 2017.

HARTLEY, K.; LANT, P. Eliminating non-renewable CO₂ emissions from sewage treatment: an anaerobic migrating bed reactor pilot plant study. **Biotechnology and Bioengineering**, v.95, n.3, p.384-398, out. 2006.

HEUBECK, S.; CRAGGS, R. J.; SHILTON, A. **Influence of CO₂ scrubbing from biogas on the treatment performance of a high rate algal pond**. [s.l: s.n.]. v. 55

HUBER, P. Kinetics of CO₂ stripping and its effect on the saturation state of CaCO₃ upon aeration of a CaCO₃-CO₂-H₂O system: Application to scaling in the papermaking process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 24, p. 13655–13661, 2011.

IASIMONE, F. et al. Experimental study for the reduction of CO₂ emissions in wastewater treatment plant using microalgal cultivation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 22, p. 1–8, 2017.

INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**, 3a edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., R. J. 1990.

JENICEK, P. et al. Energy self-sufficient sewage wastewater treatment plants: Is optimized anaerobic sludge digestion the key? **Water Science and Technology**, v. 68, n. 8, p. 1739–1743, 2013.

JUDD, S. et al. Algal remediation of CO₂ and nutrient discharges: A review. **Water Research**, v. 87, p. 356–366, 2015.

KANTARCI, N.; BORAK, F.; ULGEN, K. O. Bubble column reactors. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 7, p. 2263–2283, 2005.

KAO, C.-Y. et al. Ability of a mutant strain of the microalga *Chlorella* sp. to capture carbon dioxide for biogas upgrading. **Applied Energy**, v. 93, p. 176–183, 2012.

KATO, M. T. et al. Treatment of low strength soluble wastewaters in UASB reactors. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 77, n. 6, p. 679–686, 1994.

KETHEESAN, B.; NIRMALAKHANDAN, N. Development of a new airlift-driven raceway reactor for algal cultivation. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3370–3376, 2011.

KHAN, S. A. et al. Potential of wastewater treating *Chlorella minutissima* for methane enrichment and CO₂ sequestration of biogas and producing lipids. **Energy**, v. 150, p. 153–163, 2018.

KUMAR, A. et al. Enhanced CO₂ fixation and biofuel production via microalgae: Recent developments and future directions. **Trends in Biotechnology**, v. 28, n. 7, p. 371–380, 2010.

LAU, R.; LEE, P. H. V.; CHEN, T. Mass transfer studies in shallow bubble column reactors. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 62, p. 18–25, 2012.

LEE, J. **Mass transfer coefficient and gas solubility**. [s.l.: s.n.].

LEMOINE, R.; MORSI, B. I. An algorithm for predicting the hydrodynamic and mass transfer parameters in agitated reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 114, n. 1–3, p. 9–31, 2005.

LEONZIO, G. Upgrading of biogas to bio-methane with chemical absorption process: Simulation and environmental impact. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 364–375, 2016.

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. et al. Mass transfer coefficients for CO₂ absorption into aqueous ammonia using structured packing. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 14, p. 6185–6196, 2014.

LI, W. W.; YU, H. Q. Advances in Energy-Producing Anaerobic Biotechnologies for Municipal Wastewater Treatment. **Engineering**, v. 2, n. 4, p. 438–446, 2016.

LOBATO, L. C. S. CHERNICHARO, C. A. L. ; SOUZA, C. L. . Estimates of methane loss and energy recovery potential in anaerobic reactors treating domestic wastewater. **Water Science and Technology**. v. 66, p. 2745–2753, 2012.

LOPES, N. T. **Influência do tempo de detenção hidráulica e da profundidade no desempenho de lagoas de alta taxa aplicadas ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.

LU, D. et al. Sustainable microalgae cultivation by using anaerobic centrate and biogas from anaerobic digestion. **Algal Research**, v. 35, n. October 2017, p. 115–124, 2018.

MACIEL, G. B. P. **Codigestão anaeróbia de biomassa de microalgas e esgoto sanitário em reator UASB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, T.P. (1993), **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5th edition. McGraw-Hill International Editions.

MAHMOUD, N. et al. Anaerobic sewage treatment in a one-stage UASB reactor and a combined UASB-Digester system. **Water Research**, v. 38, n. 9, p. 2348–2358, 2004.

MANN, G. et al. Biogas-conditioning with microalgae. **Agronomy Research**, v. 7, n. 1, p. 33–38, 2009.

MARÍN, D. et al. Influence of the seasonal variation of environmental conditions on biogas upgrading in an outdoors pilot scale high rate algal pond. **Bioresource Technology**, v. 255, p. 354–358, 2018a.

MARÍN, D. et al. Seasonal variation of biogas upgrading coupled with digestate treatment in an outdoors pilot scale algal-bacterial photobioreactor. **Bioresource Technology**, v. 263, n. February, p. 58–66, 2018b.

MARÍN, D. et al. Influence of liquid-to-biogas ratio and alkalinity on the biogas upgrading performance in a demo scale algal-bacterial photobioreactor. **Bioresource Technology**, 2019.

MASI, F.; RIZZO, A.; REGELSBERGER, M. The role of constructed wetlands in a new circular economy , resource oriented , and ecosystem services paradigm. **Journal of Environmental Management**, v. 216, p. 275–284, 2018.

MCCARTY, P. L.; BAE, J.; KIM, J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer-can this be achieved? **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 17, p. 7100–7106, 2011.

MEIER, L. et al. Photosynthetic CO₂ uptake by microalgae: An attractive tool for biogas upgrading. **Biomass and Bioenergy**, 2015.

MEIER, L. et al. Photosynthetic biogas upgrading using microalgae: Effect of light/dark photoperiod. **Renewable Energy**, v. 106, p. 17–23, 2017.

MEIER, L. et al. Removal of H₂S by a continuous microalgae-based photosynthetic biogas upgrading process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 119, p. 65–68, 2018.

MENGER-KRUG, E. et al. Integration of microalgae systems at municipal wastewater treatment plants: Implications for energy and emission balances. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 21, p. 11505–11514, 2012.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, disposal, reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill International Editions, p. 1848, 2003.

MO, W.; ZHANG, Q. Energy-nutrients-water nexus: Integrated resource recovery in municipal wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Management**, v. 127, p. 255–267, 2013.

MÖLLER, K.; MÜLLER, T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. **Engineering in Life Sciences**, v. 12, n. 3, p. 242–257, 2012.

MONTEMEZZANI, V. et al. A review of potential methods for zooplankton control in wastewater treatment High Rate Algal Ponds and algal production raceways. **Algal Research**, v. 11, p. 211–226, 2015.

MOO-YOUNG, M.; BLANCH, H. W. Design of biochemical reactors mass transfer criteria for simple and complex systems. p. 1–69, 1981.

MORAIS, T. N. **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 (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

MOREIRA, H. C. **Biogás em estações de tratamento de esgotos: os principais legdos da cooperação técnica Brasil- Alemanha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

MOREIRA, D.; PIRES, J. C. M. Atmospheric CO₂ capture by algae: Negative carbon dioxide emission path. **Bioresource Technology**, v. 215, n. 2016, p. 371–379, 2016.

MUÑOZ, R. et al. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 4, p. 727–759, 2015.

NASCIMENTO, J. R. S., **Lagoas de alta taxa de produção de algas para pós tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

NORHASYIMA, R. S.; MAHLIA, T. M. I. Advances in CO₂ utilization technology: A patent landscape review. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 26, n. May, p. 323–335, 2018.

OSS, R. N. **Produção de biomassa com microalgas em lagoa de alta taxa aplicada ao pós-tratamento de um reator UASB tratando esgoto sanitário visando a produção de carvão ativado**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2019.

OUYANG, Y. et al. Effect of light intensity on the capability of different microalgae species for simultaneous biogas upgrading and biogas slurry nutrient reduction. **International Biodeterioration and Biodegradation**, 2015.

PARK, J. B. K.; CRAGGS, R. J.; SHILTON, A. N. Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 35–42, 2011.

PARK, N. D. et al. Increased biogas production in a wastewater treatment plant by anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste and sewer sludge - A full scale study. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 9, p. 1851–1856, 2011.

PCHARA, F. R. F. **Estudo da transferência de CO₂ por borbulhamento para o cultivo de microalga em laboratório**. Dissertação (Mestrado em Aquicultura) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

- PECORA, V. **Implementação de uma unidade Demonstrativa de Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás de Tratamento do Esgoto Residencial da USP: estudo de caso.** 2006. 152 p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
- PENA, A. C. C., ROCHA, S. M. S., NUCCI, E. R. **Estudo da produção de biogás a partir de dejetos bovinos combinados com bagaço de cana e casca de café.** In: XX SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS E XI SIMPÓSIO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSA, Ceará, 2015.
- POSADAS, E. et al. Minimization of biomethane oxygen concentration during biogas upgrading in algal – bacterial photobioreactors. **ALGAL**, v. 12, p. 221–229, 2015.
- POSADAS, E. et al. Feasibility study of biogas upgrading coupled with nutrient removal from anaerobic effluents using microalgae-based processes. **Journal of Applied Phycology**, v. 28, n. 4, p. 2147–2157, 2016.
- POSADAS, E. et al. Simultaneous biogas upgrading and centrate treatment in an outdoors pilot scale high rate algal pond. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 133–141, 2017.
- PRANDINI, J. M. et al. Enhancement of nutrient removal from swine wastewater digestate coupled to biogas purification by microalgae *Scenedesmus* spp. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 67–75, 2016.
- PRAVEEN, P. et al. Enhancing microalgae cultivation in anaerobic digestate through nitrification. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, n. June, p. 905–912, 2018.
- PUTT, R. et al. Bioresource Technology An efficient system for carbonation of high-rate algae pond water to enhance CO₂ mass transfer. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3240–3245, 2011.
- PUYOL, D. et al. Resource Recovery from Wastewater by Biological Technologies : Opportunities , Challenges , and Prospects. v. 7, n. January, p. 1–23, 2017.
- QUICKER, G.; SCHUMPE, A.; DECKWER, W. D. Gas-liquid interfacial areas in a bubble column with suspended solids. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 1, p. 179–183, 1984.
- RAMARAJ, R.; UNPAPROM, Y.; DUSSADEE, N. Potential evaluation of biogas production and upgrading through algae. **International Journal of New ...**, n. 3, p. 128–133, 2016.
- RAZZAK, S. A. et al. Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 622–653, 2013.
- RAZZAK, S. A. et al. Biological CO₂ fixation with production of microalgae in wastewater – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. September 2015, p. 379–390, 2017.

REIS, A. S. **Tratamento de resíduos sólidos orgânicos em biodigestor anaeróbio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2012.

REVELLO, J.H.P. **Transferência de massa em colunas de absorção: uma abordagem numérica e experimental**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

RIBEIRO, E. M. **Avaliação da produção de biogás em aparato experimental e seu potencial técnico e econômico pra geração de energia elétrica em aviários de postura**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2015.

RODERO, M. DEL R. et al. Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds. **Algal Research**, v. 33, n. June, p. 284–290, 2018a.

RODERO, M. DEL R. et al. Technology validation of photosynthetic biogas upgrading in a semi-industrial scale algal-bacterial photobioreactor. **Bioresource Technology**, 2019.

RODERO, R. et al. Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds. **Algal Research**, v. 33, n. June, p. 284–290, 2018b.

SALLA, M. R. et al. Interferência De Partículas Sólidas Na Transferência De Massa Ar-. v. 20, n. 2, p. 1–10, 2011.

SANDER, R. Modeling atmospheric chemistry: Interactions between gas-phase species and liquid cloud/aerosol particles. **Surveys in Geophysics**, v. 20, n. 1, p. 1–31, 1999.

SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 8, p. 4399–4981, 2015.

SANTIAGO, A. F. **Avaliação do desempenho de Lagoas de Alta Taxa no tratamento de esgoto pré-desinfestado submetidas a diferentes níveis de radiação solar**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

SANTOS, I. F. S. DOS et al. Combined use of biogas from sanitary landfill and wastewater treatment plants for distributed energy generation in Brazil. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 136, n. May, p. 376–388, 2018.

SARKER, S. et al. Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques. **Fuel**, v. 226, n. November 2017, p. 686–697, 2018.

SARTI, A. et al. Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas sequenciais. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 15–22, 2008.

SCHENK, P. M. et al. Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production. **BioEnergy Research**, v. 1, n. 1, p. 20–43, 2008.

SEREJO, M. L. et al. Influence of biogas flow rate on biomass composition during the optimization of biogas upgrading in microalgal-bacterial processes. **Environmental Science and Technology**,

v. 49, n. 5, p. 3228–3236, 2015.

SHRIWASTAV, A.; BOSE, P. Algal growth in photo-bioreactors: Impact of illumination strategy and nutrient availability. **Ecological Engineering**, v. 77, p. 202–215, 2015.

SILVA, I. F. et al. Assessment of potential biogas production from multiple organic wastes in Brazil: Impact on energy generation, use, and emissions abatement. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 131, n. November 2017, p. 54–63, 2018.

SILVA, S. A., MARA, D. D. **Tratamento biológicos de águas residuárias: lagoas de estabilização**. Rio de Janeiro, ABES. P. 140, 1979.

SILVA, T. C. F. **Utilização de biogás de estações de tratamento de esgoto para fins energéticos**. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SINGH, M. K.; MAJUMDER, S. K. Co- and counter-current mass transfer in bubble column. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 11–12, p. 2283–2293, 2011.

SINGH, R. et al. Opportunities for utilization of non-conventional energy sources for biomass pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 398–407, 2016.

SINGH, S. P.; SINGH, P. Effect of CO₂ concentration on algal growth: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 172–179, 2014.

SMITH, R. G.; SMITH, I. J.; SMITH, B. D. A novel strategy for sequestering atmospheric CO₂: The use of sealed microalgal cultures located in the open-oceans. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 83, n. February 2017, p. 85–89, 2018.

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**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

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

SOUZA, C.L.; CHERNICHARO, C.A.L.; AQUINO, S.F. Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 11, p. 2259–2264, 2011.

SRINUANPAN, S. et al. Strategies to improve methane content in biogas by cultivation of oleaginous microalgae and the evaluation of fuel properties of the microalgal lipids. **Renewable Energy**, v. 113, p. 1229–1241, 2017.

SUN, Q. et al. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 521–532, 2015.

SUN, S. et al. Performance of CO₂ concentrations on nutrient removal and biogas upgrading by integrating microalgal strains cultivation with activated sludge. **Energy**, 2016.

- SUTHERLAND, D. L. et al. Seasonal variation in light utilisation, biomass production and nutrient removal by wastewater microalgae in a full-scale high-rate algal pond. **Journal of Applied Phycology**, v. 26, n. 3, p. 1317–1329, 2014.
- TALBOT, P. et al. Absorption of CO₂ in algal mass culture systems: A different characterization approach. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 37, n. 9, p. 834–842, 1991.
- TAN, L. S. et al. Factors affecting CO₂ absorption efficiency in packed column: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1874–1883, 2012.
- THERNING, P.; RASMUSON, A. Liquid dispersion and gas holdup in packed bubble columns at atmospheric pressure. **Chemical Engineering Journal**, v. 81, n. 1–3, p. 69–81, 2001.
- THIANSATHIT, W. et al. The kinetics of *Scenedesmus obliquus* microalgae growth utilizing carbon dioxide gas from biogas. **Biomass and Bioenergy**, v. 76, p. 79–85, 2015.
- TOKUMURA, M.; BABA, M.; KAWASE, Y. Dynamic modeling and simulation of absorption of carbon dioxide into seawater. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 24, p. 7305–7311, 2007.
- TOLEDO-CERVANTES, A. et al. Photosynthetic biogas upgrading to bio-methane: Boosting nutrient recovery via biomass productivity control. **Algal Research**, v. 17, p. 46–52, 2016.
- TOLEDO-CERVANTES, A. et al. Influence of the gas-liquid flow configuration in the absorption column on photosynthetic biogas upgrading in algal-bacterial photobioreactors. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 336–342, 2017a.
- TOLEDO-CERVANTES, A. et al. Biogas upgrading using algal-bacterial processes. **Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts: From Feedstock Cultivation to End-Products**, p. 283–304, 2017b.
- TOLEDO-CERVANTES, A. et al. A comparative analysis of biogas upgrading technologies: Photosynthetic vs physical/chemical processes. **Algal Research**, v. 25, p. 237–243, 2017c.
- TOLEDO-CERVANTES, A. et al. Science of the Total Environment Long-term photosynthetic CO₂ removal from biogas and flue-gas : Exploring the potential of closed photobioreactors for high-value biomass production. **Science of the Total Environment**, v. 640–641, p. 1272–1278, 2018.
- TONGPRAWHAN, W.; SRINUANPAN, S.; CHEIRSILP, B. Biocapture of CO₂ from biogas by oleaginous microalgae for improving methane content and simultaneously producing lipid. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 90–99, 2014a.
- TONGPRAWHAN, W.; SRINUANPAN, S.; CHEIRSILP, B. Biocapture of CO₂ from biogas by oleaginous microalgae for improving methane content and simultaneously producing lipid. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 90–99, 2014b.
- UGGETTI, E. et al. Integrating microalgae production with anaerobic digestion: A biorefinery approach. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 4, p. 516–529, 2014.
- UGGETTI, E. et al. CO₂ addition to increase biomass production and control microalgae species in high rate algal ponds treating wastewater. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 28, n. July, p. 292–

298, 2018.

VAN DEN HENDE, S. et al. Microalgal bacterial floc properties are improved by a balanced inorganic/organic carbon ratio. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 108, n. 3, p. 549–558, 2011.

VAN DER HOEK, J. P.; DE FOUIJ, H.; STRUKER, A. Wastewater as a resource: Strategies to recover resources from Amsterdam's wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 113, p. 53–64, 2016.

VANDU, C. O.; KRISHNA, R. Volumetric mass transfer coefficients in slurry bubble columns operating in the churn-turbulent flow regime. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 8, p. 987–995, 2004.

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

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

VERMA, R.; SRIVASTAVA, A. Carbon dioxide sequestration and its enhanced utilization by photoautotroph microalgae. **Environmental Development**, v. 27, n. May, p. 95–106, 2018.

VERMA, S. Biodegradable Organics in Municipal. n. May, 2002.

XIA, A.; CHENG, J.; MURPHY, J. D. Innovation in biological production and upgrading of methane and hydrogen for use as gaseous transport biofuel. **Biotechnology Advances**, v. 34, n. 5, p. 451–472, 2016.

XU, J. et al. Effects of influent C/N ratios and treatment technologies on integral biogas upgrading and pollutants removal from synthetic domestic sewage. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 2017.

XU, S. et al. Improving the energy efficiency of a pilot-scale UASB-digester for low temperature domestic wastewater treatment. **Biochemical Engineering Journal**, v. 135, p. 71–78, 2018.

YAN, C.; LUO, X.; ZHENG, Z. Effects of various LED light qualities and light intensity supply strategies on purification of slurry from anaerobic digestion process by *Chlorella vulgaris*. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 79, p. 81–87, 2013.

YAN, C.; ZHENG, Z. Performance of photoperiod and light intensity on biogas upgrade and biogas effluent nutrient reduction by the microalgae *Chlorella* sp. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 292–299, 2013.

YAN, C.; ZHU, L.; WANG, Y. Photosynthetic CO₂ uptake by microalgae for biogas upgrading and simultaneously biogas slurry decontamination by using of microalgae photobioreactor under various light wavelengths, light intensities, and photoperiods. **Applied Energy**, 2016.

YANG, S. et al. Cultivation of oleaginous microalgae for removal of nutrients and heavy metals from biogas digestates. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 793–803, 2017.

YING, K. et al. Enhanced Mass Transfer in Microbubble Driven Airlift Bioreactor for Microalgal Culture. **Engineering**, v. 05, n. 09, p. 735–743, 2013.

ZAMALLOA, C. et al. Anaerobic digestibility of marine microalgae *Phaeodactylum tricornutum* in a lab-scale anaerobic membrane bioreactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n. 2, p. 859–869, 2012.

ZHAO, Y. et al. Effects of various LED light wavelengths and intensities on microalgae-based simultaneous biogas upgrading and digestate nutrient reduction process. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 461–468, 2013.

ZHAO, Y. et al. Nutrient removal from biogas slurry and biogas upgrading of crude biogas at high CO₂ concentrations using marine microalgae. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 4, p. 1113–1118, 2016.