

II-421 – BALANÇO DE MASSA EM CÂMARAS DE DESSORÇÃO NA REMOÇÃO DE METANO E SULFETO DE HIDROGÊNIO EM EFLUENTE DE REATORES UASB

Roberto Meireles Glória⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade FUMEC. Mestre e Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo SMRAH/UFMG. Professor Efetivo do CEFET-MG.

Belinazir Costa do Espírito Santo⁽²⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo SMARH/UFMG

Claudio Leite de Souza⁽³⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre e Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo SMARH/UFMG. Professor Associado da UFMG.

Endereço⁽³⁾: Av. Pres. Antônio Carlos 6627 Escola de Engenharia Bloco 2 Sala 4630 - Campus Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1017 - e-mail: claudio@desa.ufmg.br

RESUMO

Este trabalho, teve como o objetivo realizar experimentos com aprimoramentos na técnica de câmara de dessorção (CD) para controle dos gases metano (de potencial energético) e sulfeto de hidrogênio (odorantes) dissolvidos no efluente. Tal unidade foi testada em escala piloto, com as características de altura útil de 0,50 e 1,0 m, para avaliar os efeitos da altura de queda na remoção dos gases metano e sulfeto de hidrogênio no efluente de um reator UASB de escala demonstração (250 habitantes). Nestas configurações, também foram avaliadas as performances da técnica aos efeitos da carga hidráulica superficial (CHS) e relação ar/líquido (rQ) em fluxo contracorrente. Em relação às fases com altura de queda d'água de 0,5m os resultados para remoção de metano variaram em torno de 40%, enquanto que para as fases de altura de queda d'água de 1,0 m as remoções variaram de 40 a 60%. Ao se analisar os sulfetos dissolvidos pode-se perceber uma remoção de 40 a 60% para as condições de queda d'água de 0,5 m, enquanto que para as condições de 1,0 m esta variação ficou em torno de 50 a 75%. Os resultados de ambas configurações experimentais computados em cálculos de balanços de massas para metano e sulfetos indicaram ainda que as melhores eficiências de controle do gás metano são conseguida pelo mecanismo de dessorção de metano e o sulfeto de hidrogênio tem preferência para a oxidação, conjugando as devidas proporções nas dosagens de ar.

PALAVRAS-CHAVE: Metano dissolvido, sulfeto de hidrogênio dissolvido, câmara de dessorção, reator UASB, esgoto doméstico.

INTRODUÇÃO

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

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

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

O metano, apesar da sua baixa solubilidade em água, se comparado ao sulfeto de hidrogênio, encontra-se frequentemente dissolvido em nível supersaturado, podendo escapar juntamente com o efluente do reator UASB. Nesse sentido, Matsuura et al. (2015) salientam que a quantidade de metano dissolvido no efluente depende da pressão parcial de metano no biogás, da temperatura, conferindo a característica de supersaturação. Os autores ressaltam ainda que a recuperação de metano dissolvido não vem sendo discutida detalhadamente. Por outro lado, há estudos de caso relativos ao lançamento de efluentes com possibilidade de emissões odorantes, tal como em Pagliuso et al. (2002). Esse estudo salientou que o H_2S foi medido logo após a saída de efluente de um reator UASB, quando de uma queda de 6 m de altura. No estudo esse ponto foi escolhido devido à forte evidência de que os odores não vêm da superfície do reator, mas da agitação promovida pela queda do efluente. De fato, devido à sua alta solubilidade em água (3,2 g/L como S^{2-} a 25° C), o H_2S tende a permanecer na solução quando o afluente sai do reator, sendo separado somente quando há aumento da turbulência e abaixamento do pH.

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

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

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

Dessa forma, foi estudado o balanço de massa em câmara de dessorção simplificada (sem enchimento) aplicada para remoção de gases metano e sulfeto dissolvidos de efluentes de reatores UASB no controle de problemas associados ao lançamento destes gases na atmosfera, como ocorrência de maus odores e emissão de gases de efeito estufa.

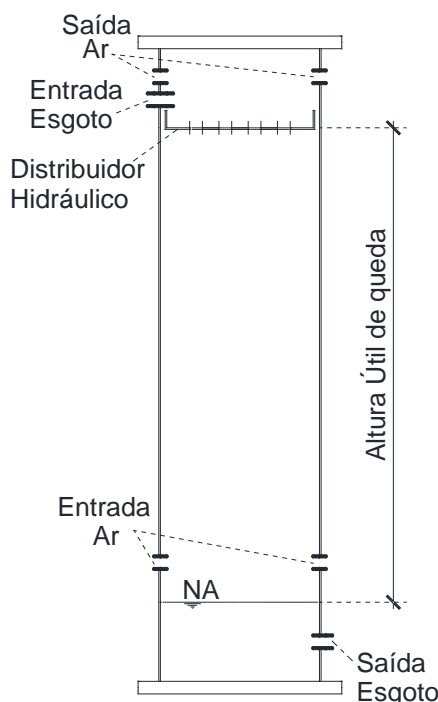
MATERIAL E MÉTODOS

O objetivo do presente trabalho foi o de avaliar diferentes configurações e condições operacionais, e os aspectos em termos de balanço de massa localizado para os compostos metano e enxofre, para a técnica de câmara de dessorção (CD), com foco na remoção de metano e sulfetos dissolvidos no efluente de reator UASB, em escala-piloto, de forma a entender a dinâmica de conversões dos compostos estudados e com intuito adicional de facilitar o controle de gases residuais nocivos ao homem e prejudiciais à natureza.

Para a presente pesquisa foi utilizado um reator UASB em escala demonstração tratando esgotos domésticos. Como pós-tratamento ao reator UASB foi utilizado uma câmara de dessorção para remoção complementar de gases remanescentes dissolvidos no efluente do reator, a saber metano e sulfeto de hidrogênio. A unidade CD consistiu-se de uma câmara fechada, alimentada na sua parte superior pelo efluente dos reatores anaeróbios do

tipo UASB. A unidade possuía uma altura que permitia que os gases dissolvidos fossem oxidados ou dessorvidos. O contrafluxo de ar promovido na câmara foi obtido por meio de exaustão realizada por uma bomba peristáltica, ou por um compressor, era produzido na unidade de CD, como forma de auxiliar nos mecanismos supracitados (Figura 1). A vazão de exaustão aplicada promovia a renovação da atmosfera gasosa interna da CD, o que foi considerado um parâmetro importante de operação. A descrição das condições operacionais da presente pesquisa foi apresentada na tabela 1. A primeira parte testada da pesquisa, foi em condição sem preenchimento e com altura de queda d'água de 0,5 e 1,0 m, com CD de 5 e 10 litros de volume total.

Figura 1: Desenho esquemático da CD simplificada utilizada nos experimentos.



As análises de sulfeto nas amostras líquidas foram realizadas com base no protocolo adaptado por Plas et al. (1991). Esse é um método colorimétrico, e a curva-padrão é desenvolvida com o reagente sulfeto de sódio. Os procedimentos de pré-tratamento das amostras e os cuidados nas coletas seguiram as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), método 4500. O procedimento utilizado para a amostragem e análise de metano dissolvido foi uma adaptação das metodologias descritas por Alberto et al. (2000) e Hartley e Lant (2006).

RESULTADOS

Na tabela 1 são apresentados os resultados de eficiências de remoção de gases dissolvidos e as concentrações recuperadas como gás residual. Os resultados para CD em condições de simples operação, as eficiências em termos de metano variaram de 40 a 58%, e as concentrações no gás residual variaram de 0,5 a 1,3%. Já para o sulfeto as eficiências de remoção variaram de 40 a 75%, já as concentrações no gás residual variaram de 300 a 560 ppm.

METANO

Em relação aos fatores intervenientes na taxa de transferência de massa (CD 5 e 10 litros), destaca-se que em todas as fases operacionais a carga hidráulica superficial (CHS) (área transversal da unidade e vazão de efluente líquido tratado, constantes) foi mantida e que o desnível (ou altura de queda d'água), a relação entre vazões rQ , a vazão de exaustão e o número de renovações da atmosfera interna da CD variaram. Comparando as fases 1 e 2 (Figura 2), que possuem mesmo desnível (0,5 m), constata-se que com o aumento na relação rQ (de 1,15 na fase 1 para 1,54 na fase 2) não houve tendência de benefício significativo à remoção de metano dissolvido, pois

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

Tabela 1. Resultados das eficiências de remoção e condições operacionais.

Fase	Condições Operacionais			Eficiências (%)				Concentração no gás residual			
	H ^d	CHS ^e	rQ ^f	CH ₄		H ₂ S		CH ₄ (%v)		H ₂ S (ppm _v)	
	(m)	(m ³ .m ⁻² .min ⁻¹)	(x)	Média	DP/N ^g	Média	DP/N ^g	Média	DP/N ^g	Média	DP/N ^g
1	0,5	0,132	1,15	40	6,9/16	63	18/16	1,1	0,4/17	560	145/20
2	0,5	0,132	1,54	42	5,5/14	37	20/11	1,0	0,2/12	418	154/12
3	1,0	0,132	1,54	47	6,6/11	51	27/12	0,7	0,2/10	317	161/11
4	1,0	0,132	3,00	58	5,1/6	68	20/17	1,3	0,4/7	372	135/17
5	1,0	0,132	0,40	40	13,3/10	75	11/9	0,5	0,2/7	273	94/4

^d H: altura de queda d'água; ^e CHS: carga hidráulica superficial; ^f rQ: $Q_g \cdot Q_l^{-1}$ (relação entre vazões ar/líquido);

^g DP/N: desvio padrão/ número de amostras.

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

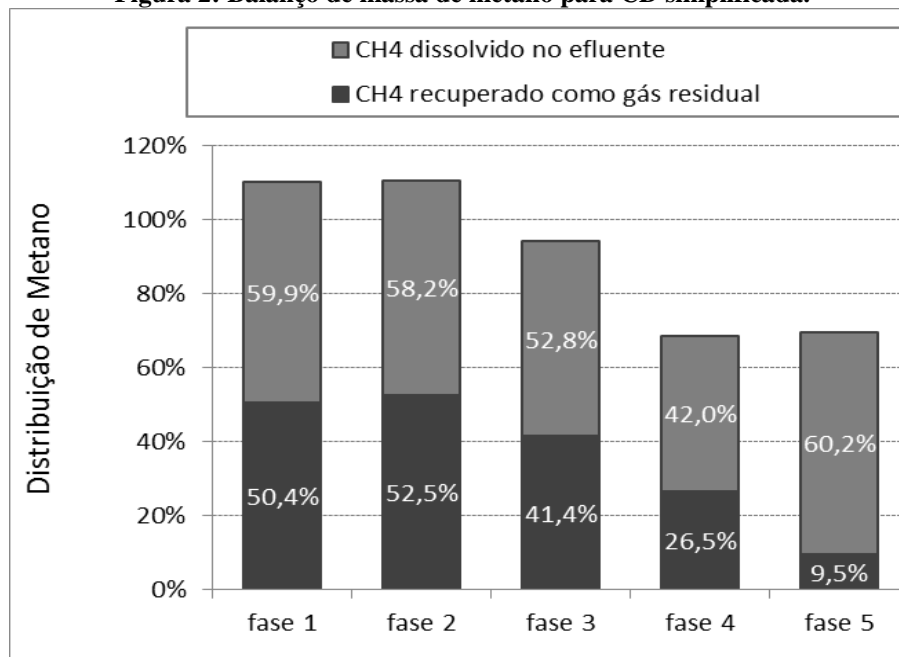
A condição de operação da fase 4, com altura de 1,0 m e rQ de 3, em princípio, foi a mais eficiente, ao apresentar remoção de 58%. Essa fase ainda demonstrou haver diferença, quando as eficiências de remoção, estatisticamente comprovadas, foram comparadas com as das fases 1, 2 e 5. Diante desse aspecto,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

Pöpel (1979) constatou, para gases levemente solúveis, como o metano, que o aumento de rQ seria pouco efetivo em elevar a taxa e o grau de transferência de massa, mas que, em compensação, o aumento do tempo de contato (t_c - equação 1) ou tempo de exposição após formação das interfaces (aumento da queda-d'água, neste caso) promoveria melhoria na transferência de massa entre fases, devendo ser destacado que a baixa relação entre vazões ar-líquido (rQ) poderia ser aplicada de modo econômico.

Os resultados apontaram que, para a remoção de metano dissolvido por meio de dessorção (CD 5 e 10 litros), devido à agitação, é mais eficaz aumentar o tempo de contato (altura da queda livre na CD) e realizar ajustes na vazão de gás, para promover alguma turbulência na fase gasosa, medida por rQ. O aumento da relação rQ tem como aspecto negativo o maior consumo de energia, devido ao uso de bombas e à maior diluição do gás residual, o que torna mais difícil seu aproveitamento energético. Ao comparar as fases 2 e 3, em mesmas condições de exaustão (1,6 L.min⁻¹), deduz-se que a fase 3, por apresentar maior taxa de remoção de gases da fase líquida, deveria ter maior concentração de metano no gás residual do que a fase 2. Por outro lado, era

esperada maior concentração na fase 5, devido à baixa vazão de exaustão (0,4 L.min⁻¹). Entretanto, ao avaliar o balanço de massa localizado (Figura 2), constata-se que a recuperação de metano no gás residual foi de apenas 10% (fase 5), em contraste aos 40% de remoção a partir da fase líquida. Especula-se a possibilidade da ocorrência de oxidação aeróbia do metano durante o tratamento. Nas demais fases, o metano no gás residual foi, em termos de ordem de grandeza, próximo à eficiência de remoção na fase líquida.

Figura 2: Balanço de massa de metano para CD simplificada.

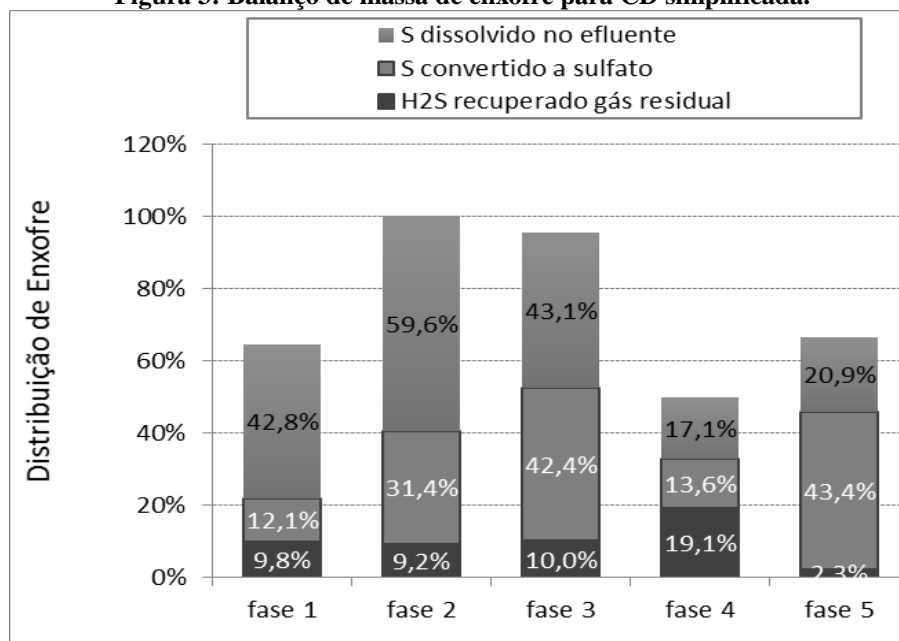


SULFETO

Os resultados apontaram que, para a remoção de metano dissolvido por meio de dessorção, devido à agitação, é mais eficaz aumentar o tempo de contato (altura da queda livre na CD) e realizar ajustes na vazão de gás, para promover alguma turbulência na fase gasosa, medida por rQ. O aumento da relação rQ tem como aspecto negativo o maior consumo de energia, devido ao uso de bombas e à maior diluição do gás residual, o que torna mais difícil seu aproveitamento energético. Ao comparar as fases 2 e 3, em mesmas condições de exaustão (1,6 L.min⁻¹), deduz-se que a fase 3, por apresentar maior taxa de remoção de gases da fase líquida, deveria ter maior concentração de metano no gás residual do que a fase 2. Por outro lado, era esperada maior concentração na fase 5, devido à baixa vazão de exaustão (0,4 L.min⁻¹). Entretanto, ao avaliar o balanço de massa localizado (Figura 3), constata-se que a recuperação de metano no gás residual foi de apenas 10% (fase 5), em contraste aos 40% de remoção a partir da fase líquida. Especula-se a possibilidade da ocorrência de oxidação aeróbia do metano durante o tratamento. Entretanto, novos estudos poderão ser conduzidos para sanar essas lacunas. Nas demais fases, o metano no gás residual foi, em termos de ordem de grandeza, próximo à eficiência de remoção na fase líquida.

Os resultados mostraram (Figura 3) que, diferentemente do metano, o sulfeto de hidrogênio apresenta mecanismos de remoção mais complexos, devido à incorporação de oxigênio na massa líquida, e ainda que a fase 2 apresentou menor eficiência de remoção e maior parcela de sulfetos remanescentes no efluente líquido à CD. Já a fase 5 apresentou resultados que indicaram grande conversão de sulfeto a sulfatos (43%), certamente otimizada por possível efeito de oxigenação na massa líquida devido à altura de queda-d'água de 1 m. O balanço de massa para essa fase evidenciou que grande parcela do enxofre, em torno de 40%, não foi representada por meio dos parâmetros avaliados, o que indica a possibilidade de conversão, da parcela não contabilizada, de sulfetos a tiosulfato ou a enxofre elementar, ao apresentar também gás residual muito diluído, da ordem de 257 ppm (Tabela 1), ou seja, apresentou baixo efeito de dessorção.

Figura 3: Balanço de massa de enxofre para CD simplificada.



CONCLUSÕES

Para a CD posicionada imediatamente abaixo da tubulação efluente do reator UASB, ou seja, imediatamente após a saída do efluente, e com queda d'água de 1,0 metro, obteve-se as maiores eficiências de remoção para a condição de carga hidráulica superficial de $0,13 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. A remoção de metano ficou na faixa de 40 a 60% e recuperação, em termos de balanço de massa, na fase gasosa, um pouco abaixo dos valores obtidos em termos de eficiência de remoção na fase líquida. Em tais condições sugere-se que possa ter havido oxidação aeróbia de metano. Em relação aos dados de sulfetos dissolvidos houve remoção da fase líquida em torno de 70%. Em termos de balanço de massa encontrou-se altos valores de conversão de sulfetos a sulfatos, da ordem de 40% (Fase 3 e 5). Obteve-se também bom resultado em termos de recuperação de sulfeto de hidrogênio na fase gasosa, para a condição 4, da ordem de 20%. Certamente devido ao efeito de dessorção promovido pela grande agitação no meio líquido, resultante do alto valor de rQ (3 adm).

Já para as condições de operação de 0,5 m de queda d'água foram obtidos resultados menos expressivos em termos de eficiência de remoção na fase líquida. Entretanto houve boa correlação entre eficiências de remoção de metano e recuperação na fase gasosa. A vantagem de se posicionar a câmara de dessorção no topo do reator UASB se dá no fato de manutenção energia posicional, carga hidráulica, para, por exemplo, promover a rotação de braços hidráulicos de eventual pós-tratamento por filtros biológicos percoladores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERTO, M. C. R.; ARAH, J. R. M.; NEUE, H. U.; WASSMANN, R.; LANTIN, R. S.; ADUNA, J. B.; BRONSON, K. F. A sampling technique for the determination of dissolved methane in soil solution. *Chemosphere: Global Change Science*, v.2, p.57-63, 2000.
2. APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, D.C., 2005.
3. BURROWS, M. **Global trends 2030: Alternative worlds**. US National Intelligence Council. 2012. ENERGY. The water-energy Nexus: Challenges and opportunities. 2014. Disponível em: <<https://www.energy.gov/under-secretary-science-and-energy/downloads/water-energy-nexus-challenges-and-opportunities>>. Acesso em: 23 jul. 2017.
4. CHERNICHARO, C. A. L.; van LIER, J. B.; NOYOLA, A. et al. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, v. 14, p. 649-679, 2015.

5. ENERGY. The water-energy Nexus: Challenges and opportunities. 2014. Disponível em: <<https://www.energy.gov/under-secretary-science-and-energy/downloads/water-energy-nexus-challenges-and-opportunities>>. Acesso em: 23 jul. 2017.
6. HARTLEY, K.; LANT, P. Eliminating non-renewable CO₂ emissions from sewage treatment: an anaerobic migrating bed reactor pilot plant study. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, n. 3, p. 384-398, 2006.
7. MATSUURA, N.; HATAMOTO, M.; SUMINO, H. et al. Recovery and biological oxidation of dissolved methane in effluent from UASB treatment of municipal sewage using a two-stage closed downflow hanging sponge system. *Journal of Environmental Management*, v. 151, p. 200-209, 2015.
8. NOYOLA, A.; SAGASTUME, J. M. M.; HERNANDEZ, J. E. L. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy resource recovery. *Environmental Science Bio/Technology*, v. 5, p. 93-114, 2006.
9. PAGLIUSO, J. D.; PASSIG, F. H.; VILLELA, L. C. H. Odour treatment and energy recovery in anaerobic sewage treatment plants. In: OFICINA E SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 7., México: Mérida, 2002. Anais... México: Mérida, Yucatán - IWA/FEMISCA. 2002.
10. PLAS, C.; HARANT, H.; DANNER H. et al. Ratio of biological and chemical oxidation during the aerobic elimination of sulphide by colourless sulphur bacteria. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 36, n. 6, p. 817-822, 1991.
11. PÖPEL, H. J. **Aeration and gas transfer**. 2. Ed. Delft: Delft University of Technomic Publishing Co., Lancaster, EUA, 1979. 589 p.
12. 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.
13. SOUZA, C. L. Methane and hydrogen sulfide emissions in UASB reactors treating domestic wastewater. *Water Sci. Technol.*, v. 65, p. 7, 1229-1237, 2012.