



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA-CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA-PPGEQ**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MONTAGEM E AVALIAÇÃO DE UM REATOR ANAERÓBIO DE
LEITO FLUIDIZADO AUTOMATIZADO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE REFRIGERANTES**

Mestrando: Andressa Bezerra de França

Orientador: Prof^a. Dr^a. Márcia Maria Lima Duarte (UFRN)

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Braga (UFPR)

Colaborador: Sérgio Braga (UFPR)

Natal/RN, 27 março de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

RESUMO

FRANÇA, A. B. *Montagem e avaliação de um reator anaeróbio de leito fluidizado automatizado no tratamento de efluentes de indústrias de refrigerantes*. Natal, 2006. 104p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

A tecnologia de reatores anaeróbios para o tratamento de esgoto sanitário e industriais vem sendo extensivamente desenvolvida no país nos últimos trinta anos. Apresentando diversas vantagens, como baixos custos de construção e operação, e baixa produção de lodo, os reatores anaeróbios demonstram ser alternativa bastante atrativa. Este trabalho apresenta os resultados da eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO e para isso submeteu-se um reator anaeróbio de leito fluidizado a aplicação de diferentes cargas orgânicas: 0,25, 0,7 e 1,8 kg DQO/m³ dia, chamando-se ciclo o período de aplicação de cada carga. O reator, construído em acrílico e com capacidade de 16,8 L, tratou uma vazão diária de 2 L. O sistema foi operado à temperatura de $35 \pm 0,5$ °C e pH médio de 6,8, sendo a duração de cada ciclo de 8, 13 e 5 dias, respectivamente. Areia foi utilizada como suporte para imobilização da biomassa. Com o objetivo de avaliar o desempenho do sistema, foram realizadas, nos resíduos líquidos afluente provenientes de uma indústria de refrigerantes e nos efluentes tratados, análises físico-químicas dos parâmetros de eficiência conhecidos. Os resultados do sistema foram muito bons. Foram obtidas eficiências, para cada ciclo, respectivamente, da ordem de 59 %, 87 % e 94 % na remoção de DQO, 79 %, 80 % e 93,5 % na remoção de COT. Testou-se ainda os modelos cinéticos de ordem zero e de primeira ordem para descrever a velocidade de consumo do substrato em termos da DQO, sendo o modelo de primeira ordem o que melhor se ajustou na descrição da digestão anaeróbia do processo ($k_1^{app} = 0,1.dia^{-1}$). O volume médio de gás produzido foi de 1,2 L/dia.

Palavras chaves:

Leito fluidizado, digestão anaeróbia, tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Lately, the technology of anaerobic reactors for domestic wastewater treatment has been extensively developed in Brazil. Presenting several advantages such as low construction and operating costs, and low sludge production, the anaerobic reactors are an attractive alternative. This study presents the results of organic matter removal in terms of COD. Different organic load rates, 0,25, 0,7 e 1,8 kg COD/m³ day, was feed to an anaerobic fluidized bed reactor. Each load period was called cycle. The reactor, made of plexiglas and with a capacity of 16,8 L, treated 2 L per day. The system was operated at temperature of $35 \pm 0,5$ °C and average pH of 6,8, and each cycle lasting 8, 13 and 5 days, respectively. Sand was used as support material for anaerobic biomass immobilization. Wastewater from a soft drink industry and treated effluent have been analysed by measurement of known efficiency parameters with the objective of to evaluate the system performance. The results of the three systems were very good. It was obtained the following results for each cycle, respectively, 59 %, 87 % e 94 % of COD removal rates, 79 %, 80 % e 93,5 % of TOC removal rates. In addition it was tested zero and first order kinetic models to describe COD consumption rate, where the process anaerobic treatment best fit was obtained using first order model ($k_1^{app} = 0,1 \text{ day}^{-1}$). The average volume of produced biogas was 1,2 L/day.

Keywords:

anaerobic treatment, fluidized bed, wastewater treatment

Dedico este trabalho a meu marido, Sócrates Alexandre Gaudêncio de Brito e aos meus pais, Fernando Varela de França e Luiza Maria Bezerra de França, que sempre torceram pelo meu sucesso e lutaram como puderam para me oferecer todas as condições para que o meu objetivo fosse alcançado.

Agradecimentos

A Deus primeiramente por sua infinita bondade e sabedoria e a força que Ele me concedeu nos momentos de dificuldades, que não foram poucos, para que eu não desistisse de meu objetivo e conseguisse vencer.

A meu marido, Sócrates Alexandre, pelo companheirismo, dedicação e incentivo que foram muito importantes nesta fase de minha vida.

À minha família pelas constantes palavras de incentivo e paciência que tiveram comigo, mesmo nos momentos de puro *stress*. Em particular a meus pais, Luiza e Fernando, pelos momentos de extrema felicidade que passamos juntos e pelos ensinamentos que me conduziram sempre pelos caminhos do bem; meus irmãos, Fernando Júnior, André Felipe e Thiago pela nossa união, amizade e paciência que tiveram comigo.

A todos os meus amigos, aqueles antigos e os que conquistei durante essa longa caminhada por todos os momentos felizes que vocês me proporcionaram, pela paciência de me ouvir e me dar uma força quando precisei.

Às professora Márcia Maria Lima Duarte (DEQ/UFRN) e Maria Cristina Braga (UFPR) pelos ensinamentos que me proporcionaram.

A Sérgio Braga por todo seu apoio, ensinamentos e dedicação.

A Adalberto e Michel pela constante colaboração na realização deste trabalho.

A todos acima citados e a outros que não aparecem na lista de forma explícita, mas que sempre serão reconhecidos. ***Muito obrigada!***

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
1 - Introdução geral	2
2 - Aspectos teóricos	5
2.1 - O processo de tratamento anaeróbio	5
2.2 - Digestão anaeróbia	6
2.2.1 - Hidrólise	7
2.2.2 - Acidogênese	8
2.2.3 - Acetogênese	9
2.2.4 - Metanogênese	10
2.2.5 - Sulfetogênese	11
2.3 - Reator anaeróbio de leito fluidizado	11
2.3.1 - Características de construção	17
2.4 - Cinética Bioquímica	19
2.4.1 - Interpretação dos dados cinéticos	20
2.5 - Modelos matemáticos para os processos biológicos	21
2.5.1 - Modelo cinético de primeira ordem e de ordem zero	21
2.5.2 - Modelo cinético de Monod	24
2.5.3 - Análise dos modelos apresentados	26
3 - Estado da arte	29
3.1 - Influência dos fatores ambientais	29
3.1.1 - Influência do pH	29
3.1.2 - Influência da temperatura	31
3.1.3 - Necessidades nutricionais	32
3.1.4 - Toxicidade à digestão anaeróbia	33
3.2 - Distúrbios temporários em reatores anaeróbios	35
3.2.1 - Limitações cinéticas	36
3.3 - Estudos cinéticos em reatores anaeróbios tratando tipos variados de efluentes	39
4 - Metodologia Experimental	45
4.1 - Descrição e análise do equipamento construído	45
4.1.1 - Localização da instalação do sistema	45
4.1.2 - Esquema de funcionamento e considerações sobre o equipamento construído	45
4.1.3 - Descrição do Equipamento	47
4.1.3.1 - O Reator	47
4.1.3.2 - Suporte sólido	48
4.1.3.3 - Decantador Primário - Decantador de Sólidos – separador de fases	50

4.1.3.4 – A Válvula de Retenção	50
4.1.3.5 - Decantador Secundário	51
4.1.3.6 – Sistema de recirculação	52
A – Gravidade x bombeamento contínuo	52
B – A bomba de recalque	52
C – O Reservatório superior	53
4.1.3.7 - Controle e estabilidade da temperatura	54
4.1.3.8 - Medição da vazão	54
4.1.3.9 - Medidor de gás	56
4.1.3.10 - Sistema de alimentação de efluentes	57
4.2 - Características do resíduo líquido	57
4.3 – Inoculação	58
4.3.1 - Acompanhamento da adaptação do inóculo	61
4.4. Estudo cinético	63
4.4.1. Procedimento Experimental	63
5 - Resultados e discussões	65
5.1 – Monitoramento do sistema	65
5.1.1 – 1º Ciclo	66
5.1.2 – 2º Ciclo	71
5.1.3 – 3º Ciclo	76
5.1.4 – Visão geral do período experimental	81
5.2 – Produção de biogás	85
5.3 – Estudo cinético	85
6 - Conclusões	89
Referências bibliográficas	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Seqüência metabólica e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia, segundo Chernicharo (1997).	7
Figura 2.2. Representação esquemática de um reator de leito fluidizado/expandido	13
Figura 2.3. RBLF em coluna: a) concepção tradicional; b) secção expandida; c) base cônica	18
Figura 2.4. Seqüência de expansão do leito	19
Figura 2.5. Representação gráfica de cinética de consumo de substrato de ordem zero	22
Figura 2.6. Representações gráficas de cinética de consumo de substrato de primeira ordem	23
Figura 2.7. Esquema de um reator biológico contínuo de mistura contínua	23
Figura 2.8. Representação gráfica do modelo cinético de Monod	25
Figura 4.1. Representação esquemática do reator aneróbio de leito fluidizado	46
Figura 4.2. Reator anaeróbio de leito fluidizado construído para este estudo	48
Figura 4.3. Esquema da válvula de retenção	51
Figura 4.4. Decantador secundário	52
Figura 4.5. Reservatório superior	53
Figura 4.6. Representação esquemática do medidor de vazão	54
Figura 4.7. Sistema de medição de vazão	55
Figura 4.8. Sistema de medição de gás	57
Figura 5.1. Valores da DQO para o afluente e o efluente durante o 1º ciclo	66
Figura 5.2. Valores do COT para o afluente e o efluente durante o 1º ciclo	67
Figura 5.3. Concentração do afluente em termos de DQO e COT durante o 1º ciclo	68
Figura 5.4. Concentração do efluente em termos de DQO e COT durante o 1º ciclo	69
Figura 5.5. Eficiência de remoção de matéria orgânica durante o 1º ciclo	69
Figura 5.6. Valores da relação alcalinidade total/acidez volátil durante o 1º ciclo	70
Figura 5.7. Valores da DQO para o afluente e o efluente durante o 2º ciclo	71
Figura 5.8. Valores do COT para o afluente e o efluente durante o 2º ciclo	72
Figura 5.9. Concentração do afluente em termos de DQO e COT durante o 2º ciclo	73
Figura 5.10. Concentração do efluente em termos de DQO e COT durante o 2º ciclo	73
Figura 5.11. Eficiência de remoção de matéria orgânica durante o 2º ciclo	74
Figura 5.12. Valores da relação alcalinidade total/acidez volátil durante o 2º ciclo	75
Figura 5.13. Concentrações de sólidos nos 1º e 2º ciclos	76
Figura 5.14. Valores da DQO para o afluente e o efluente durante o 3º ciclo	77
Figura 5.15. Valores do COT para o afluente e o efluente durante o 3º ciclo	78
Figura 5.16. Concentração do afluente em termos de DQO e COT durante o 3º ciclo	78

Figura 5.17. Concentração do efluente em termos de DQO e COT durante o 3º ciclo	79
Figura 5.18. Eficiência de remoção de matéria orgânica durante o 3º ciclo	80
Figura 5.19. Valores da relação alcalinidade total/acidez volátil durante o 3º ciclo	81
Figura 5.20. Visão geral do comportamento do sistema	82
Figura 5.21. Comparação entre as variações de remoção entre os ciclos	84
Figura 5.22. Representação gráfica da cinética de consumo do substrato utilizando o modelo de 1ª ordem	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo das constantes cinéticas para vários substratos durante tratamento anaeróbio mesofílico	36
Tabela 2. Valores de sólidos ao fim do 1º ciclo	70
Tabela 3. Valores de sólidos ao fim do 2º ciclo	75
Tabela 4. Percentuais de remoções de DQO/COT alcançados para diferentes efluentes utilizando reator de leito fluidizado	80
Tabela 5. Desvios padrões apresentados durante todo o processo	83
Tabela 6. Valores de k para os ciclos de operação	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COT	Carbono orgânico total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
RALF	Reator anaeróbio de leito fluidizado
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
SBR	Reator Seqüencial em Batelada
SS	Sólidos suspensos
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
SV	Sólidos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulico
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator de frequência ($\text{mol}\cdot\text{T}^{-1}$)
Ad	Área do orifício
b	Coefficiente de respiração endógena
C	Constante do medidor
Cc	Coefficiente de contração do fluido
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de carbono
\overline{dg}	Diâmetro geométrico
E	Energia de ativação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
k	Constante cinética
K	Taxa máxima de utilização do substrato
K _S	Constante de velocidade média ou constante de saturação do substrato (ML^{-3}).
k ₁ ^{app}	Constante de velocidade para reação de Primeira Ordem
m	Relação de área = $(d/D)^2$
N	Nitrogênio
NH ₃	Gás amônia
NH ₄ ⁺	Íon amônio
P	Fósforo
P ₁ , P ₂	Pressão
Q _t	Vazão teórica
r	Velocidade de reação
R	Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R ²	Coefficiente determinação
r _X	Velocidade de crescimento celular ($\text{M}\cdot\text{L}^{-3}\cdot\text{T}^{-1}$)
S	Concentração do substrato efluente
S ₀	Concentração do substrato na alimentação (mg DQO dm^{-3})
t	tempo
T	Temperatura
V	Volume do reator (L^3)
X	Concentração de biomassa (M L^{-3})
Y	Coefficiente de rendimento (adimensional) ou de produção celular
Δh	Diferença de altura
θ	Tempo de retenção hidráulico (T)
ρ	Densidade do fluido
μ	Velocidade específica de crescimento celular (T^{-1})
$\mu_{\text{máx}}$	Velocidade específica máxima de crescimento celular (T^{-1})
σ	Desvio padrão

Capítulo 1

Introdução Geral

1. Introdução geral

A população mundial consome aproximadamente 4.000 km³ de água anualmente. Além do consumo doméstico, a água é utilizada nos processos de manufatura, sendo o ingrediente chave para a produção e engarrafamento de bebidas como a cerveja, o refrigerante e a água mineral. Desta quantidade, 69 % são usados na agricultura, 23 % na indústria e 8 % para fins domésticos. A indústria de alimentos e bebidas usam água para a produção de cerveja (0,03 %), refrigerantes (0,01 %) e água mineral (0,004 %) (CIAA, 2002).

A água na produção de refrigerantes é essencial com um consumo médio de 2,5 a 3,5 L de água por litro de refrigerante (Wadhwa et al., 1992; Gumbo et al., 2002). Um balanço de água total realizado para a indústria de refrigerantes revelou que 76 % da água consumida diariamente acaba em plantas de tratamento biológico de efluentes (Visvanathan & Hufemia, 1997).

De acordo com Giordano (2004), os efluentes são gerados nas lavagens das salas da xaroparia, nas linhas de enchimento de latas e garrafas, nos pisos, nos descartes de produtos retornados do mercado e nos esgotos sanitários. Os efluentes gerados são ricos em açúcares, alguns corantes e outros componentes das bebidas, apresentando também partículas de carvão, originadas na xaroparia, e óleos minerais, oriundos de vazamentos das máquinas de processo e das oficinas de manutenção. O pH depende do tipo de embalagem produzida pela indústria (Giordano, 2004). No caso da utilização de soda cáustica para a lavagem de embalagens retornáveis, o efluente é alcalino e o pH pode ser até 12 e a concentração de matéria orgânica, representada pela demanda química de oxigênio (DQO) pode ser, no máximo, 1000 mgO₂/L. No caso da produção com embalagens descartáveis são gerados apenas os efluentes das bebidas diluídas, ou seja, com pH ácido, neste caso a DQO pode ser de até 5500 mgO₂/L.

Os efluentes da lavagem de embalagens são quase 50 % do total de efluentes gerados, o que significa, em média, 1,25 litros de efluente para cada litro de refrigerante.

A prevenção e a redução da poluição causada pelos efluentes de indústrias de refrigerantes podem ser conseguidas através da reciclagem ou reuso, ou através de diferentes processos de tratamento dos efluentes, que podem ser físico-químicos ou biológicos que, por sua vez, podem ser aeróbios ou anaeróbios.

Os tratamentos físico-químicos, em geral, permitem a remoção parcial da carga orgânica devido à precipitação das proteínas e gorduras, como consequência da utilização de compostos químicos como o sulfato de alumínio, o cloreto férrico e o sulfato ferroso (Kárpáti et al., 1995; Ruston, 1993). Entretanto, o custo destes reagentes é elevado e a remoção da

demanda química de oxigênio solúvel (DQO) é baixa. Portanto, para obter maior eficiência de remoção da matéria orgânica, os processos biológicos são usados com mais frequência (Vidal et al., 2000).

Diversos tratamentos aeróbios convencionais têm sido utilizados para tratar efluentes industriais como, por exemplo, as lagoas aeradas, processos de lodos ativado (Stephenson, 1989; Shack & Shandhu 1989) e filtros de percoladores (Walsh et al., 1994). Entretanto, as exigências de energia para a aeração nestas instalações são elevadas e problemas relacionados ao aumento e ao crescimento excessivo de biomassa ocorrem frequentemente (Timmermans et al., 1993).

Desta forma, o componente “custo” é um dos fatores que exerce a maior pressão sobre os critérios de controle ambiental. Como resultado, o interesse por sistemas em processo anaeróbio tem aumentado devido às vantagens já conhecidas para o tratamento de efluentes com concentração orgânica elevada (Sayed et al., 1988; Mendez et al., 1989; Rico et al., 1991; Hawkes et al., 1995). Em particular, as seguintes vantagens podem ser destacadas: nenhuma necessidade de aeração, menor quantidade de lodo produzido do que por processos aeróbios e necessidade de área relativamente baixa (Colleran, 1991; Perle et al., 1995).

Além dessas vantagens, a crise energética estimulou o aumento do interesse pelas bactérias anaeróbias para a produção de metano como fonte alternativa de energia a partir de resíduos domésticos, industriais, da agricultura e de sólidos urbanos. O alto custo dos derivados de petróleo tornou a biogênese do metano economicamente mais compatível do que poderia ter sido no passado. Uma vez que o metano pode ser produzido pela fermentação de matéria orgânica de ocorrência natural, a aplicação destas bactérias pode contribuir para a produção de uma fonte de energia suplementar, facilmente transportável, sendo não poluente e renovável (Camargo, 1986).

O tratamento de efluentes de indústrias de refrigerantes por meio de reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) (Soares, 1990), bem como de outros baseados em filtros anaeróbios (Guimarães, 1990), foram relatados na literatura.

Neste contexto, esta dissertação estudou a aplicabilidade de um reator anaeróbio de leito fluidizado automatizado para o tratamento de efluentes líquidos da indústria de refrigerantes, visando avaliar a eficiência da redução da concentração de matéria orgânica, bem como a cinética envolvida neste processo e a produção de gás.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2. Aspectos teóricos

2.1 - O processo de tratamento anaeróbio

Segundo Foresti et al. (1999), o tratamento de águas residuárias por processos anaeróbios, pode ser considerado recente, pois tem sido utilizado de forma sistemática há pouco mais de cem anos. Contudo, sabe-se que o uso de microrganismos anaeróbios remonta à antiguidade. Muitas civilizações antigas produziram bebidas e alimentos que, atualmente, é sabido serem produtos da fermentação por microrganismos (Pelczar Jr et al., 1996).

As diversas características favoráveis da tecnologia anaeróbia como: a) baixa produção de sólidos biológicos ou lodo; b) baixo consumo de energia; c) baixos custos de implantação e operação; d) tolerância a elevadas cargas orgânicas; e e) possibilidade de operação com elevados tempos de retenção de sólidos e baixos tempos de detenção hidráulica, conferem aos reatores anaeróbios um grande potencial de aplicabilidade no tratamento de águas residuárias concentradas e diluídas (Chernicharo, 1997). Além dessas características, o elevado grau de conversão da matéria orgânica em produtos finais, a destruição de microrganismos patogênicos, a produção de biofertilizantes, e a geração de gases com elevada concentração de metano são outras vantagens deste tipo de processo (Massey & Pohland, 1978; Hickey & Switzenbaum, 1991). Desta forma, este processo caracteriza-se pela eficiência no tratamento de efluentes líquidos e pela alternativa energética, uma vez que o combustível gerado poderá colaborar com a energia necessária à planta de processamento (Lacerda, 1991).

A utilização do processo anaeróbio para o tratamento de esgotos domésticos torna-se ainda mais atrativo no Brasil devido às condições climáticas e, de fato, o país assume posição de vanguarda no cenário mundial em relação à aceitação e disseminação de reatores anaeróbios (Aquino & Chernicharo, 2005).

As principais desvantagens da tecnologia anaeróbia estão relacionadas à remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e patógenos; ao fato da demanda química de oxigênio (DQO) residual ser, na maioria dos casos, elevada para atender os estritos limites de emissão estabelecidos na legislação ambiental; e à maior instabilidade dos reatores anaeróbios (Aquino & Chernicharo, 2005). Em particular, a estabilidade dos reatores anaeróbios está relacionada a choques de carga orgânica e hidráulica, à presença de compostos tóxicos ou à ausência de nutrientes, sendo este último um dos aspectos mais importantes para o sucesso operacional de sistemas de tratamento biológico de esgoto. A resposta às condições de instabilidade é considerada por muitos o “Calcanhar de Aquiles” da digestão anaeróbia, o que contribui para

a generalização e difusão de preconceitos em relação ao processo, e prejudica o uso disseminado de uma tecnologia viável e sustentável econômica e ecologicamente.

Na digestão anaeróbia, os processos bioquímicos que ocorrem na ausência de oxigênio molecular, estão relacionados a um conjunto de várias espécies de microrganismos que promovem a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples, como metano e gás carbônico (McCarty, 1963).

De uma forma geral os compostos orgânicos podem ser degradados via anaeróbia, podendo ser mais eficiente e mais econômico quando os resíduos líquidos forem facilmente biodegradáveis (Chernicharo, 1997).

2.2 - Digestão anaeróbia

De acordo com Mosey (1983), a digestão anaeróbia é um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular, no qual populações bacterianas interagem estreitamente para promover a fermentação estável e auto-regulada da matéria orgânica, da qual resultam, principalmente, os gases metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Associações simbióticas, de modo direto ou indireto, entre vários grupos de microrganismos descrevem esse processo de conversão (Harper & Pohland, 1986).

Essa degradação biológica é desenvolvida basicamente por bactérias, em especial as fermentativas ou acidogênicas (bactérias formadoras dos ácidos propiônico e butírico), bactérias sintróficas ou acetogênicas que formam ácido acético e hidrogênio e as metanogênicas (metanobactérias acetoclásticas ou acetofílicas e metanobactérias hidrogenofílicas) (Henze et al., 1990). Entretanto outros microrganismos como protozoários (flagelados, amebas e ciliados), fungos imperfeitos e leveduras também podem estar presentes (Silva, 1993).

Para maior compreensão das reações bioquímicas e da microbiologia envolvida, esse processo biológico de tratamento pode ser didaticamente dividido em quatro etapas: Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese e Metanogênese conforme apresentado na Figura 2.1. Em alguns casos existe ainda uma 5ª etapa chamada sulfetogênese, conforme descrita adiante.

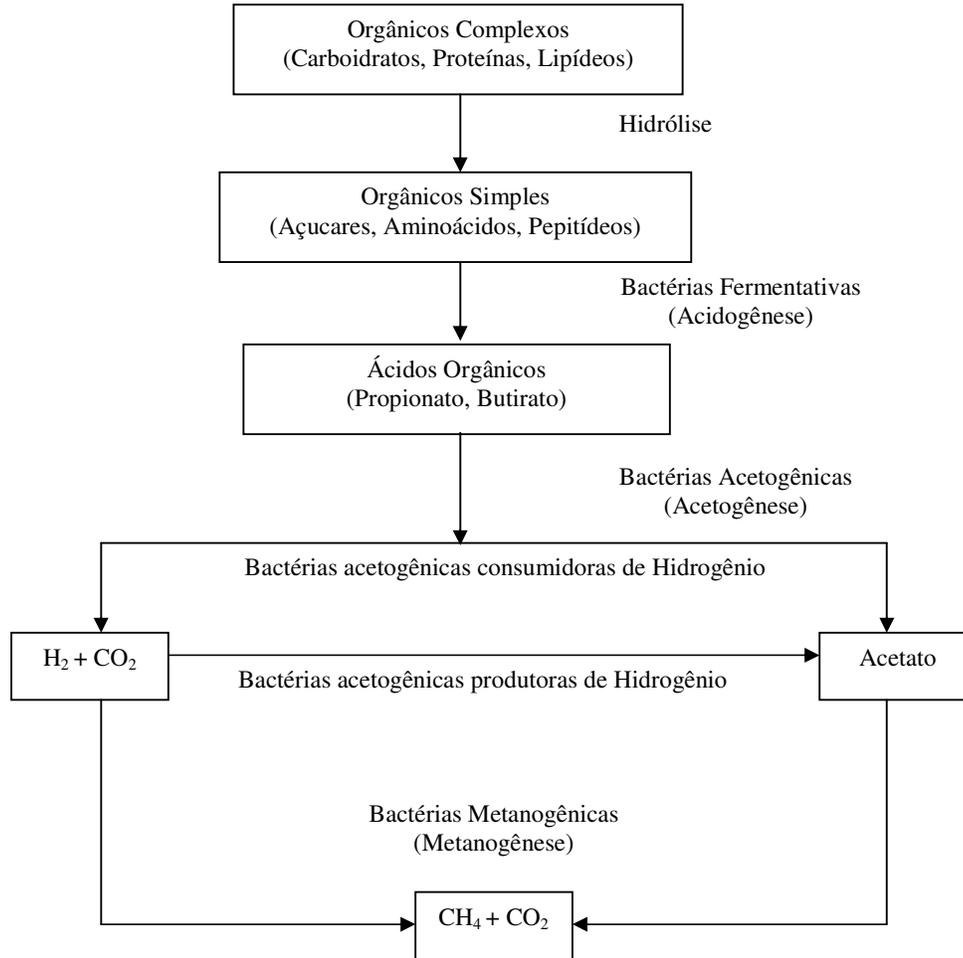


Figura 2.1. Seqüência metabólica e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia, segundo Chernicharo (1997).

2.2.1 - Hidrólise

O processo de degradação da matéria orgânica inicia-se com a hidrólise do material presente no efluente, gerando compostos mais simples. As substâncias inicialmente complexas convertidas por hidrólise tornam-se mais simples e dissolvidas, podendo ser absorvidas através das paredes celulares e membranas de bactérias (Gaspar, 2003). Normalmente os compostos orgânicos complexos (polímeros orgânicos) são transformados a monômeros, como açúcares, ácidos orgânicos, aminoácidos, entre outros. Os aminoácidos são formados pela degradação das proteínas, através de (poli)peptídeos. Há uma transformação dos carboidratos e dos lipídios em açúcares solúveis e ácidos graxos de cadeia longa de carbono e glicerina, respectivamente (Campos, 1999). Esta conversão é executada por

enzimas extracelulares que são excretadas pelas bactérias fermentativas hidrofílicas (Santana, 2002).

A hidrólise é um processo lento e suscetível a vários fatores, entre estes a temperatura, o tempo de residência, a vazão do efluente, a composição do substrato, o tamanho das partículas, o pH, a concentração do nitrogênio, entre outros (Oliva, 1997); e a taxa da hidrólise depende do acesso de exo-enzimas ao substrato a ser hidrolisado.

De acordo com Lema (1997), na degradação de muitos compostos poliméricos, por exemplo, despejos celulósicos, há possibilidade da etapa hidrolítica ser mais lenta que as demais etapas, devido a presença de lignina envolvendo a celulose. A baixa biodegradabilidade da lignina limita, drasticamente, a taxa de hidrólise para este tipo de resíduo tornando-a a etapa limitante do processo (Gaspar, 2003).

Segundo Rinzema et al. (1993), a aplicabilidade da digestão anaeróbia ficou por algum tempo restrita à degradação de compostos mais simples como açúcares, carboidratos e ácidos graxos voláteis, não sendo tratados por este processo efluentes que continham gordura (lipídio), devido, principalmente, a problemas de arraste de biomassa e aos intermediários metabólicos formados durante a hidrólise, que podem ser tóxicos aos microrganismos. Este mesmo fenômeno foi observado por Alonso et al. (1995) ao estudar a aplicabilidade da digestão anaeróbia em efluentes com celulose. Neste estudo foi observada uma baixa biodegradabilidade, devido ao acúmulo de substâncias inibidoras do metabolismo anaeróbio, como lignina e compostos fenólicos provenientes da etapa de hidrólise.

2.2.2 - Acidogênese

Esta etapa é realizada por um grande e diverso grupo de bactérias fermentativas. É nesta etapa que os monômeros orgânicos, de pesos moleculares mais baixos, gerados na hidrólise, são convertidos a H_2 e CO_2 e ácidos orgânicos voláteis com três ou mais carbonos nas moléculas (ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico), que se combinam formando sais, além de outros subprodutos como álcoois, também através da atividade de bactérias fermentativas (Gaspar, 2003).

Nas etapas da hidrólise e da acidogênese, bactérias facultativas e anaeróbias são responsáveis pela transformação da matéria orgânica e são, comumente, denominadas acidogênicas. Isso é particularmente importante, uma vez que as bactérias anaeróbias estritas devem ser protegidas contra a exposição ao oxigênio eventualmente presente no meio (Van Haandel & Lettinga, 1994).

Dentre os gêneros das bactérias encontrados em digestores anaeróbios estão: *Clostridium*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium*, *Desuephovibrio*, *Corynebacterium*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* e *Escherichia coli* (Metcalf & Eddy, 1991).

Segundo Zeikus (1980) apud Oliva (1997), a população acidogênica é a maior dentre as populações presentes na digestão anaeróbia e consiste em cerca de 90 % da população total dos digestores.

A composição do substrato é de fundamental importância na determinação das espécies dominantes e, portanto, na diversidade da comunidade microbiana participante do processo de estabilização.

Os microrganismos fermentativos são os primeiros a atuar na etapa sequencial de degradação do substrato, e são os que mais se beneficiam energeticamente (Aquino & Chernicharo, 2005). Por isso, as bactérias acidogênicas possuem baixo tempo mínimo de geração (~30 minutos) e as mais elevadas taxas de crescimento do consórcio microbiano. Desta forma, a etapa acidogênica só será limitante do processo se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisado.

Como os microrganismos fermentativos não dispõem, em condições anaeróbias, de um acceptor final de elétrons, como o oxigênio nos processos aeróbios, o substrato orgânico é ao mesmo tempo utilizado como acceptor e doador de elétrons, ou seja, uma parte do composto orgânico poluente é oxidada enquanto outra parte é reduzida (Aquino & Chernicharo, 2005).

2.2.3 - Acetogênese

Nesta etapa os produtos formados anteriormente são oxidados a acetato, hidrogênio e gás carbônico, com o objetivo de fornecer substrato apropriado aos microrganismos metanogênicos (McCarty, 1963). De todos os produtos produzidos por estes microrganismos somente o acetato e o hidrogênio podem ser assimilados pelas bactérias metanogênicas (McCarty, 1963).

De acordo com as pesquisas realizadas por Breure & Van Andel (1984), a distribuição dos ácidos orgânicos voláteis dependerá principalmente da natureza do substrato e das condições às quais os microrganismos estão sendo expostos. Com isto a acetogênese pode ser mais ou menos intensa no processo de degradação do substrato.

Segundo McCarty (1963), na degradação de efluentes complexos, como os carboidratos, a maior fração do metano formado resulta do acetato como precursor direto. Cerca de 20 % da produção de metano do sistema tem como precursor o propionato, que durante o metabolismo é convertido a acetato, hidrogênio e gás carbônico.

Conforme apresenta Vazoller (1999) as espécies de microrganismos envolvidos nesta etapa são: *Syntrophomonas wolinii*, *S. wolfei*, *Syntrophus buswellii*, *Clostridium bryantii*, e *Acetobacterium woddii*.

2.2.4 - Metanogênese

O processo de degradação do substrato é finalizado pela metanogênese, que consiste na transformação dos produtos formados, com um ou dois átomos, em metano e dióxido de carbono. A formação do metano ocorre por dois mecanismos distintos, conforme descreve McCarty (1963). Primeiramente, a metanogênese hidrogenotrófica, é realizada pelo grupo de arqueas hidrogenotróficas e consiste da formação do metano a partir do CO_2 e H_2 , no qual o dióxido de carbono atua como acceptor de elétrons, sendo reduzido a metano. Praticamente todas as bactérias metanogênicas podem atuar nesta etapa. Em seguida, a metanogênese acetotrófica, quando ocorre a formação de metano por meio da conversão do carbono orgânico que está na forma de acetato (Sperling, 1996) e é realizado pelo grupo de arqueas acetoclásticas. Segundo Oliva (1997), 70 % do metano produzido em um reator é produto da degradação do acetato pelas bactérias metanogênicas acetotróficas. Nesse processo o grupo carboxila do acetato é convertido em CO_2 e o grupo metil incorporado ao metano.

Responsáveis pela metanogênese, os microrganismos do domínio Arquea são considerados únicos, com propriedades metabólicas extraordinárias e filogenia particular: apesar da organização celular procariótica, são organismos evolutivamente distintos das bactérias, domínio Bactéria. Amplamente distribuídas na natureza em ambientes anóxicos, as arqueas metanogênicas apresentam vias bioquímicas raras, produzindo gás metano através de sistemas enzimáticos (Borges, 2003). Provavelmente, a característica mais evidente das bactérias metanogênicas está relacionada à sua especificidade em relação aos substratos para crescimento e produção de metano (Vanzoller et al., 1999). Quanto à sensibilidade ao oxigênio, estudos recentes revelam uma alta tolerância, particularmente por parte dos microrganismos presentes no lodo de unidades de tratamento (Kato et al., 1997).

De acordo com Vazoller (1999), o grupo das bactérias acetoclásticas é formado por *Methanosarcina sp* e *Methanothrix sp.*, enquanto o grupo das hidrogenotróficas é composto de *Methanobacterium sp*, *Methanobrevibacter sp* e *Methanospirillum sp*.

Segundo McCarty (1963), as bactérias metanogênicas possuem velocidade de crescimento e fator de produção de biomassa inferiores aos dos grupos acidogênicos e sulfatoredutores, o que muitas vezes gera desequilíbrio no processo de degradação do substrato.

Portanto, no processo anaeróbio, a metanogênese é o fator limitante do processo; isto porque as bactérias metanogênicas são mais sensíveis que as demais (fermentativas, acetogênicas e outras) às condições do meio (Gaspar, 2003).

A digestão anaeróbia requer interação das bactérias fermentativas e metanogênicas. Da mesma forma, o sucesso do processo depende de um balanço delicado do sistema ecológico (Chernicharo, 1997).

2.2.5 - Sulfetogênese

Resíduos líquidos que contenham compostos de enxofre são submetidos à fase de sulfetogênese, que é representada pela redução do sulfato e formação de sulfeto.

Na presença de sulfato, sulfito ou outros compostos à base de enxofre, a oxidação da matéria orgânica é realizada utilizando estes compostos como aceptores de elétrons. Como produtos finais deste processo serão formados o gás sulfídrico e gás carbônico (Chernicharo, 1997).

Segundo Lettinga & Rinzema (1985), os microrganismos responsáveis pela redução dos compostos de enxofre são denominados bactérias redutoras de sulfato ou sulforedutoras. Estes microrganismos são capazes de utilizar vários tipos de substrato para o seu crescimento e manutenção. A habilidade de utilizar os ácidos orgânicos voláteis torna este grupo especialmente importante para o equilíbrio da digestão anaeróbia. Estes autores citam alguns dos microrganismos envolvidos neste processo de redução do sulfato, tais como: *Desulfobacter postgatei*, *Desulfobulbus propionicus*, *Desulfovibrio sp*, entre outros.

Devido à existência da possibilidade de ambos grupos de bactérias, redutoras de sulfato e metanogênicas, poderem utilizar o acetato como fonte de carbono e energia para o seu crescimento, em sistemas nos quais estes dois grupos estejam presentes, a competição entre eles pode afetar o desempenho do sistema de tratamento, como descrevem Bhattacharya et. al. (1996).

2.3 - Reator anaeróbio de leito fluidizado

Embora o desenvolvimento dos sistemas fundamentados em processos biológicos usando um leito de biomassa fluidizado, ou expandido remontem a antes dos anos 40 não houve grande desenvolvimento dos reatores até os anos 70 (Sutton & Mishra, 1994). Os autores comentam que, em 1991, em decorrência das publicações baseadas em um seminário em Manchester, Inglaterra, em 1980, o processo de leito fluidizado foi reconhecido como o

mais importante desenvolvimento na área de tratamento de esgotos nos últimos 50 anos, embora até então ainda não houvesse reatores deste tipo em grande escala.

O reator de leito fluidizado é um reator vertical, com fluxo ascendente de massa líquida que promove a suspensão das partículas sólidas do leito, as quais servem de suporte para os consórcios de microrganismos que realizam a decomposição do substrato afluente (Stathis, 1980; Pereira et al., 2000). A água residuária atravessa um leito granular além do ponto em que a força de arraste é igual à força exercida pela gravidade (Sutton & Mishra, 1994). A Figura 2.2 apresenta a configuração típica de reatores anaeróbios de leito expandido ou fluidizado.

Os reatores anaeróbios de leito expandido/fluidizado apresentam elevada capacidade de imobilização de biomassa, como ocorre em outros sistemas anaeróbios modernos, mas com a vantagem de que, devido às elevadas velocidades do líquido através do leito granular, proporcionam melhores condições de troca entre as fases sólida e líquida (Stathis, 1980; Santos, 2001). Nesses reatores, como pode ser observado na Figura 2.2, duas regiões bem definidas podem ser identificadas: a região de reação, em que se encontra o leito de partículas ou meio suporte, sobre o qual ocorre o desenvolvimento da biomassa; e a região de sedimentação, destinada à separação dos sólidos da fase líquida. Além dessas regiões, o sistema de separação e coleta do biogás produzido, indicado na Figura 2.2 como separador de fases, é um dispositivo de grande importância no reator, pois, na medida que elimina a turbulência, provocada pelas bolhas de gás, possibilita a sedimentação mais tranqüila dos sólidos no decantador, região de sedimentação.

Mendonça (1998) comenta que os termos expandido e fluidizado referem-se a diferentes níveis de expansão do leito. O primeiro termo é aplicado aos reatores nos quais os leitos sofrem incremento na altura, em relação ao leito estático, da ordem de 10 % a 25 % e o segundo, quando há expansão do leito superior a 100 %. No entanto, Kunii & Levenspiel (1969), apud Mendonça (1998); Di Bernardo (1993) e outros autores, entendem que só houve a fluidização de um meio granular quando a perda de carga no leito granular permanecer praticamente constante, independentemente da velocidade ascensional do líquido.

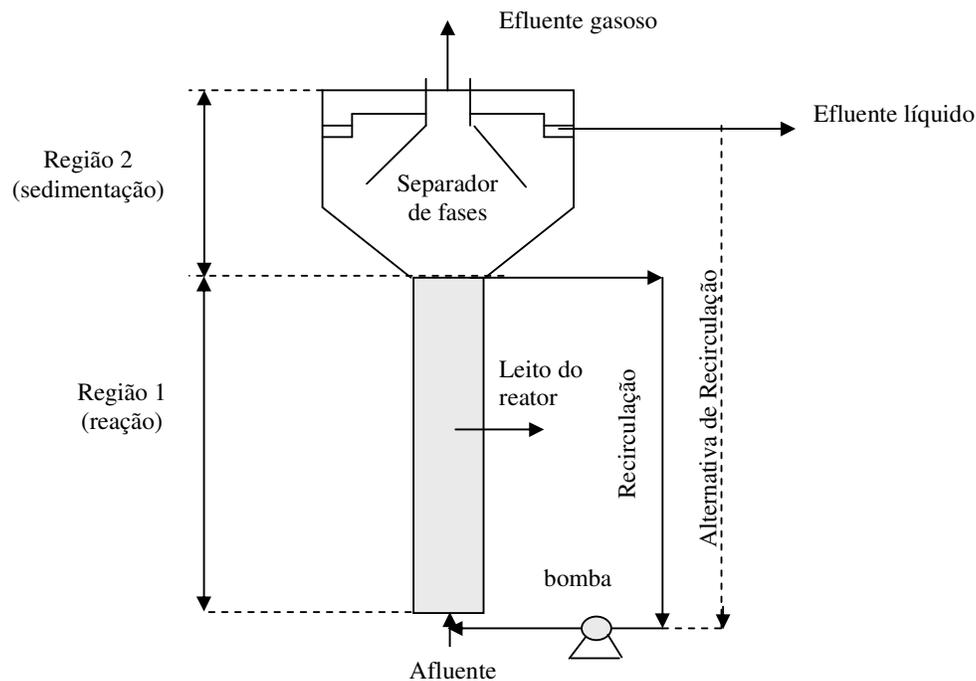


Figura 2.2. Representação esquemática de um reator de leito fluidizado/expandido

Entre as partes componentes dos reatores anaeróbios de leito expandido ou fluidizado, o material suporte merece destaque, pois as características físicas, em termos de variação granulométrica, dimensão, forma, densidade, porosidade, esfericidade, dureza, área de superfície específica, e químicas das partículas que formam o leito granular, como hidrofobicidade e capacidade adsorvente, entre outras, além de outros fatores, determinam a velocidade ascensional necessária para a expansão do leito. O material suporte é importante na determinação do consumo de energia, principalmente quando deve ser considerada recirculação do efluente, e exerce grande influência na formação do biofilme (Santos, 2001).

A areia é o material suporte para a biomassa mais frequentemente utilizado por apresentar menor custo para a aquisição e ser mais resistente (Barbara et al., 1980; Boening & Larsen, 1982; Deok, 1988; Gasser et al., 1975; Hickey & Owens, 1981; Jeris & Owens, 1975; Ryhiner et al., 1988), embora outros materiais também sejam utilizados, como por exemplo, bolinhas de óxido de alumínio (Switzbaum & Jewell, 1980); carvão moído (Boening & Larsen, 1982); carvão ativado (Chun, 1987; Suidan et al., 1988; Wang et al., 1986; terra diatomácea (Schraa & Jewell, 1983); grânulos de vidro poroso (Keim, 1988) e material plástico poroso (Weiland & Buttgenbach, 1988; Shieh, 1980).

Quando a velocidade do líquido que passa pelo leito de partículas é aumentada além de zero, a perda de pressão ao longo do leito também aumenta, mas as partículas permanecem inicialmente estáticas. Contudo, quando a velocidade do líquido alcança um nível tal que o gradiente de perda de pressão é igual ao peso das partículas, qualquer aumento na velocidade resulta na expansão do leito, com conseqüente movimento das partículas. Nesse estado de transição, diz-se que o leito está no ponto de fluidização incipiente, e a correspondente velocidade superficial é denominada velocidade mínima de fluidização. Um aumento na velocidade do líquido resulta num acréscimo na expansão do leito, no movimento das partículas e uma distância média maior entre elas (Stathis, 1980).

A magnitude da velocidade mínima de fluidização depende da densidade das partículas e do seu tamanho de tal modo que a velocidade terminal das partículas seja maior do que a velocidade do líquido, para garantir que as partículas fluidificadas permaneçam no reator. Para que isso ocorra, a vazão do líquido é ajustada de forma a manter as partículas em movimento e mantida suficientemente baixa para evitar que elas sejam carreadas com o efluente. Desse modo a expansão do leito é controlada pela velocidade vertical do fluxo de entrada, obtida pela recirculação do resíduo líquido ou pela injeção de gás. No estado fluidizado, as partículas não mantêm uma posição fixa no leito, pois estão em constante movimento, como conseqüência da velocidade ascensional. A fluidização do meio fornece uma grande área de superfície específica por unidade de volume do reator, o que permite a aderência e crescimento de um filme fino, que formará com as partículas do suporte sólido a biopartícula (Braga, 1989).

A grande área de superfície específica do suporte fornece altas concentrações de biomassa permitindo a aplicação de elevadas cargas orgânicas e pequenos tempos de retenção hidráulico (Boening & Larsen, 1982; Chun, 1987; Gasser et al., 1975; Harada et al., 1987; Jeris & Owens, 1975; Keim, 1988), para o mesmo grau de tratamento de outros sistemas atestadamente eficientes (Boening & Larsen, 1982; Harada et al., 1987).

A área de superfície específica para a areia, no sistema de leito fluidizado está em torno de $3.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para partículas com diâmetro médio geométrico igual a $0,3 \text{ mm}$ (Boening & Larsen, 1982; Hickey & Owens, 1981; Stathis, 1980). Comparando este dado com os referentes a outros tipos de sistemas de tratamento, pode ser observada uma acentuada diferença no oferecimento de área para suporte da biomassa por volume do reator (Boening & Larsen, 1982; Stathis, 1980): filtro percolado: $80 \text{ m}^2/\text{m}^3$; reator biológico com placas rotativas: $160 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e filtro anaeróbio: $207 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Sob o ponto de vista biológico, os microrganismos aderidos às partículas suspensas são heterotróficos, isto é, necessitam de uma fonte externa de carbono para realizarem os seus processos metabólicos, e podem incluir organismos aeróbios, facultativos ou anaeróbios estritos, encontrados normalmente no esgoto sanitário (Braga, 1989).

O crescimento do biofilme sobre a partícula é muito importante para este sistema de tratamento. Quando se forma a biopartícula, a densidade do meio diminui e o leito expande mais facilmente, com menor vazão aplicada (Bárbara et al., 1980; Harada et al., 1987; Hsu, 1978; Shieh et al., 1981).

Também é importante destacar que a expansão do leito reduz ou elimina problemas de entupimento, aumenta substancialmente a retenção da biomassa e seu contato com o substrato, permitindo, conseqüentemente, reduções significativas do TDH (Tempo de detenção hidráulico) nos reatores (Mendonça, 2002; Shieh, 1980).

Campos (1989) afirma que, além da atividade biológica, os aspectos relacionados com a fluidização também têm importância muito grande em relação ao tipo de reator em questão, pois o consumo de energia para a sua operação está diretamente relacionado com a altura do reator e com a velocidade do escoamento para provocar a fluidização.

Blanco et al. (1995) argumentam que uma das variáveis mais importantes para tomar decisões corretas sobre o aumento de escala em reatores de leito fluidizado é a expansão do leito de partículas, pois este componente, estabelece o tempo de retenção da matéria orgânica na região de reação e é diretamente relacionada com o custo de bombeamento. Segundo este mesmo autor, para uma expansão do leito menor do que 20 % ocorrem duas regiões: uma superior, fluidizada, e uma inferior, estática, que aumenta com a diminuição da velocidade ascensional. De acordo com Buffière et al. (1998), este comportamento ocorre mais freqüentemente em meios granulares do que em meios uniformes, devido aos diferentes tamanhos de partículas que causam maior estratificação no leito.

Marín et al. (1999) afirmaram que a variável que melhor caracteriza o sistema sólido-líquido fluidizado é a velocidade ascensional necessária para alcançar 20 a 40 % de expansão. Deve ser considerado o fato de que as partículas são recobertas por um biofilme que pode ser perdido por atrito em elevadas velocidades ascensionais e que velocidades muito baixas podem provocar compactação das partículas, mudando as condições de fluidização do leito.

Em virtude do que foi exposto, pode-se salientar alguns fatores que contribuem para a efetividade do processo de leito fluidizado:

- os reatores de leito fixo, com recirculação interna, mantém elevados tempos de retenção celular, o que permite a diminuição do tempo de retenção hidráulica (Scott & Hancher, 1976);
- o uso do leito fluidizado previne o acúmulo de biomassa e facilita a remoção e adição de material ativo (Barbara et al., 1980; Boening & Larsen, 1982; Jeris et al., 1974; Scott & Hancher, 1976);
- o reator biológico de leito fluidizado (RBLF) tem sido avaliado, também, para o uso na produção enzimática de hidrogênio (Scott e Hancher, 1976), na degradação microbiológica de resíduos líquidos da destilação do carvão e do petróleo (Suidan et al., 1988), no tratamento anaeróbio de águas residuárias contendo fenol (Wang et al., 1986), na produção de penicilina (Deok, 1988) e na hidrólise da celulose (Karube, 1977);
- o RBLF proporciona um contato máximo entre o resíduo líquido a ser tratado e as partículas do leito (Shieh, 1980);
- a velocidade de fluidização permite o controle e a otimização da espessura do biofilme (Shieh, 1980);
- o sistema de leito fluidizado utiliza pouca quantidade de meio suporte, em função da grande área de superfície do leito (Boening & Larsen, 1982; Jeris & Owens, 1975; Keim, 1988; Scott & Hancher, 1976; Switzembaum & Jewell, 1980).

As desvantagens deste sistema são:

- a quantidade de energia utilizada para produzir a expansão do leito;
- os problemas hidráulicos relacionados com a manutenção da vazão, para garantir a distribuição do fluxo no interior do reator;
- a fina camada biológica formada sobre o suporte, que pode ser carreada com o efluente do reator, se a vazão para fluidização não for rigidamente controlada.

O RBLF é um sistema que pode ser altamente eficiente (Barbara et al., 1980; Boening & Larsen, 1982; Chun, 1987; Gasser et al., 1975; Jeris et al., 1974; Jordening et al., 1988; Keim, 1988; Kugelman & McCarty, 1965; Shieh et al., 1981), embora seja complicado mecanicamente (Jeris & Owens, 1975; Switzembaum & Grady, 1986). O RBLF encontra aplicação em diversas áreas de tratamento das águas residuárias tendo sido satisfatoriamente empregado no tratamento de águas residuárias industriais (Boening & Larsen, 1982; Bull et al., 1983; Hickey & Owens, 1981; Jordening et al., 1988; Keim, 1988; Suidan et al., 1988), de matadouros (Chun, 1987), na desnitrificação (Gasser et al., 1975; Hancher et al., 1978, Harada et al., 1987; Jeris et al., 1974; Jeris & Owens, 1975; Walker, 1981), por processo

anaeróbio (Boening & Larsen, 1982; Hickey & Owens, 1981; Jordening et al., 1988; Keim, 1988; Switzembaum e Jewell, 1980; Wang et al., 1986), assim como aeróbio (Deok, 1988; Ryhinerr et al., 1988).

2.3.1 - Características de construção

Os RBLF podem ser apresentados fundamentalmente de duas maneiras:

- Cilíndricos ou em coluna (Figura 2.3a) (Gasser et al., 1975; Jeris et al., 1974; Jeris & Owens, 1975; Switzembaum & Jewell, 1980)
- Cônico (Figura 2.4) (Boening & Larsen, 1982; Hsu, 1978; Schraa & Jewell, 1983; Scot & Hancher, 1976, Braga, 1989)

O reator em coluna tem sido muito utilizado e para ele foram desenvolvidos muitos estudos de modelagem matemática (Andrews, 1982; Hsu, 1978; Leva, 1959; Shieh, 1980; Shieh et al., 1981; Stathis, 1980). No entanto, algumas modificações foram adaptadas às concepções originais de projeto, para melhorar o seu desempenho. Em alguns reatores foi incluída uma secção expandida, no topo (Figura 2.3b) que funciona como câmara de sedimentação de sólidos (Boening & Larsen, 1982; Harada et al., 1987; Jordening et al., 1988); outros ainda (Figura 2.3c), tornaram cônica a base para facilitar a distribuição do fluxo (Hancher et al., 1978). Um reator em coluna pode apresentar alguns problemas funcionais, como o empacotamento do leito de partículas sólidas (slug) (Boening & Larsen, 1982; Leva, 1959; Hsu, 1978), bem como a formação de canais preferenciais dentro do leito, o que prejudica a fluidização.

O reator cônico diferencia-se do reator em coluna pela sua própria configuração que se assemelha a um tronco de cone invertido (Fig. 2.4), ao invés de apresentar uma secção transversal constante, como a de uma coluna. Desta maneira, ocorre uma expansão gradual do leito a partir da região de entrada, na base relativamente pequena do reator, até o diâmetro maior (Braga, 1989). Se a secção transversal de entrada for suficientemente pequena e a expansão gradual, ângulo de poucos graus, aproximadamente 60° (Keim, 1988), o fluxo pode tornar-se estável ao longo do reator.

O reator cônico reduz a velocidade superficial devido ao aumento da secção transversal, o que promove um incremento na faixa de velocidade de fluidização e reduz instabilidades . como o “empacotamento” do leito e “canalização” (Braga, 1989).

A secção transversal cônica permite uma ampla faixa de vazões sem perda de material sólido do leito, pois a velocidade de ascensão do fluido diminui com a altura do reator. Tipicamente, quando a vazão aumenta, o leito progride de um “estado fixo” para uma

fluidização incipiente até a expansão do leito. Esta expansão ocorre pela ação da velocidade de entrada do líquido, resíduo a ser tratado, denominada, como citada anteriormente, velocidade mínima de fluidização (Braga, 1989).

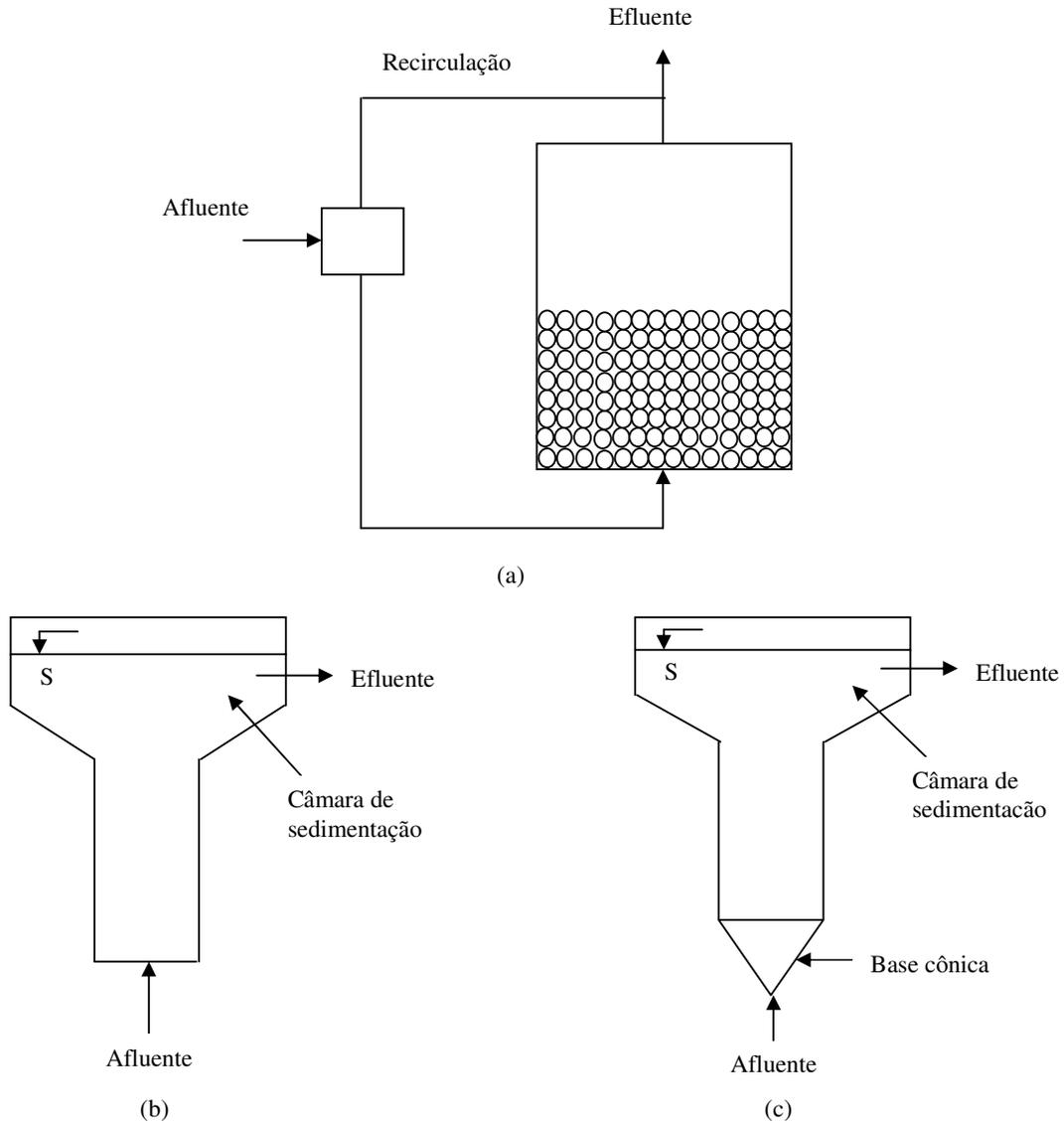


Figura 2.3. RBLF em coluna: a) concepção tradicional; b) seção expandida; c) base cônica

A seqüência da expansão do leito pode ser vista esquematicamente na Figura 2.4 (Scott & Hancher, 1976).

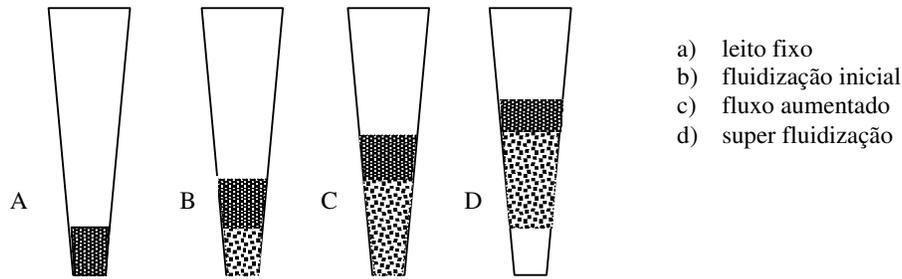


Figura 2.4. Seqüência de expansão do leito

Se for aplicada uma alta vazão de entrada, ao invés de um leito fluidizado, com área de secção transversal constante, o leito expandirá para regiões com maior secção transversal e, em vazões de entrada muito altas, a porção inferior do reator poderá ficar relativamente livre de fluidização. Isto pode ocorrer quando a velocidade do líquido afluyente exceder grandemente a velocidade de sedimentação das partículas do suporte sólido, naquele ponto (Braga, 1989).

Portanto, a expansão gradual da coluna de suporte resulta da introdução estável do “alimento”, sem turbilhonamento, nem canalização.

2.4 - Cinética Bioquímica

A cinética bioquímica estuda a velocidade com que os compostos orgânicos e inorgânicos são degradados. O conhecimento dos parâmetros cinéticos, envolvidos nas bio-reações de conversão durante o processo de tratamento de efluentes, pode ser empregado na melhoria do controle e otimização do processo. A determinação dos coeficientes cinéticos envolvidos nas reações de um sistema biológico é de fundamental importância no projeto e no desempenho do sistema. Além da cinética bioquímica, a investigação microbiológica de organismos indicadores pode ser ferramenta de importância relevante para a solução de problemas operacionais e avaliação do desempenho da conversão da matéria orgânica complexa em substâncias mais simples (Mendonça, 2002).

Na cinética bioquímica são estudadas a velocidade de consumo do substrato, que são os compostos utilizados como fonte de carbono e/ou energia para o desenvolvimento dos microrganismos, a velocidade de crescimento dos microrganismos e a formação de produtos.

Para garantir que os microrganismos cresçam, necessidade essencial no tratamento biológico deve-se permitir que eles permaneçam no sistema um tempo suficiente para que se reproduzam. O tempo requerido depende da sua velocidade de crescimento, a qual é relacionada diretamente com a velocidade de metabolismo ou utilização do substrato

(Mendonça, 2002). Desta maneira, supondo que as condições ambientais sejam controladas adequadamente, pode-se assegurar a estabilização efetiva da água residuária ou a degradação do substrato ao se controlar a velocidade de crescimento dos microrganismos (Crites & Tchoobanoglous, 2000).

Diversos fatores como a concentração de oxigênio, o tempo de geração celular, o tipo de substrato, a concentração de nutrientes, a composição do meio, o tipo de receptor de elétrons, o pH, a temperatura e a presença de substâncias inibidoras têm influência no crescimento de microrganismos (Atkinson & Mavituna, 1987) e, portanto, influenciam a velocidade de consumo do substrato e a formação de produtos das reações bioquímicas. A resistência à transferência de massa também pode afetar a cinética, impedindo a viabilidade das células e o contato eficiente entre substrato e biomassa.

Segundo Zaiat et al. (1997), devido às diferentes metodologias, configurações de reatores e condições experimentais, os valores das constantes cinéticas diferem na literatura e não consideram a resistência à transferência de massa. Assim, na maioria dos trabalhos realizados, as constantes cinéticas são aparentes.

A descrição matemática do RBLF é relativamente complexa, basicamente por duas razões. Primeiramente, a caracterização hidrodinâmica é difícil, particularmente naqueles sistemas nos quais três fases estão envolvidas. Em segundo lugar, a descrição cinética deve considerar todos os fenômenos que ocorrem nas biopartículas, tais como a difusão, o consumo de substrato, a formação do produto e o crescimento das células (Diez et al., 1995; Godia & Solia, 1995).

2.4.1 - Interpretação dos dados cinéticos

A determinação da expressão da velocidade de reação de consumo do substrato envolve a etapa experimental, em que é fixada uma temperatura e é analisada a concentração do substrato em função do tempo, e a etapa de interpretação desses dados experimentais (Mendonça, 2002).

Há diversos métodos para se determinar a velocidade de reação, pelos dados experimentais. Silveira (1996) apresenta alguns desses métodos:

- método integral, baseado na integração da expressão da velocidade de reação;
- método diferencial, baseado na diferenciação dos dados experimentais da concentração em função do tempo;
- método das velocidades iniciais, que avalia a velocidades iniciais e constitui uma variante do método diferencial.

2.5 - Modelos matemáticos para os processos biológicos

Os modelos matemáticos representativos para os processos biológicos são, na maioria dos casos, válidos apenas para o estado estacionário, ou seja, não descrevem o processo de digestão desde seu princípio, apenas quando as condições do estado estacionário prevalecem. A expressão cinética utilizada com mais frequência, para expressar a taxa de crescimento de microrganismos é a de primeira ordem em relação à concentração de substrato (Pawlowsky, 1977).

2.5.1 - Modelo cinético de primeira ordem e de ordem zero

A ordem de uma reação é definida como sendo a soma dos expoentes dos termos de concentração que aparecem na equação cinética. Assim uma reação pode ser de primeira ordem, de segunda ordem, ou ainda de ordem fracionária ou zero (Silveira, 1996).

Uma reação é de ordem zero, quando a velocidade de reação é independente da concentração do substrato, podendo ser expressa pela Equação 1.

$$r = \frac{dS}{dt} = k \quad (1)$$

Em que:

r = velocidade de reação

S = concentração do substrato no efluente

t = tempo

k = constante cinética

Integrando a Equação 1, e fazendo a concentração do substrato variar de S_0 a S , e o tempo variar de t_0 a t ; para $t_0 = 0$, obtém-se a Equação 2.

$$S = S_0 - k.t \quad (2)$$

Em que:

S_0 = concentração inicial do substrato.

De acordo com a Equação 2, a concentração do substrato varia linearmente com o tempo e depende da concentração inicial do substrato, durante reação cinética de ordem zero.

Por sua vez, uma reação é de primeira ordem quando a velocidade de reação é proporcional à concentração do substrato, podendo ser representada pela Equação 3.

$$r = \frac{dS}{dt} = k.S \quad (3)$$

Integrando a Equação 3, e fazendo a concentração do substrato variando de S_0 a S , e o tempo variar de t_0 a t , com $t_0 = 0$, obtém-se a Equação 4:

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = -k.t \quad (4)$$

ou a Equação 5.

$$S = S_0.e^{-k.t} \quad (5)$$

Da Equação 5, observa-se que a concentração do substrato varia exponencialmente com o tempo.

Nas Figuras 2.5 e 2.6, são apresentados os comportamentos gráficos do decaimento da concentração de substrato, em função do tempo, nas reações cinéticas que seguem modelo de ordem zero e de primeira ordem, respectivamente.

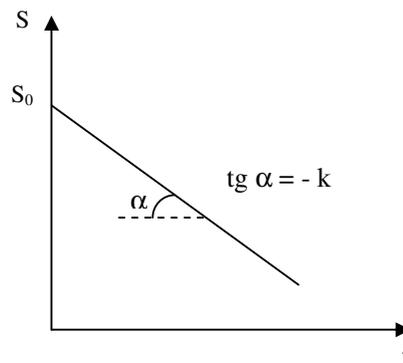


Figura 2.5. Representação gráfica de cinética de consumo de substrato de ordem zero

Fonte: Silveira (1996)

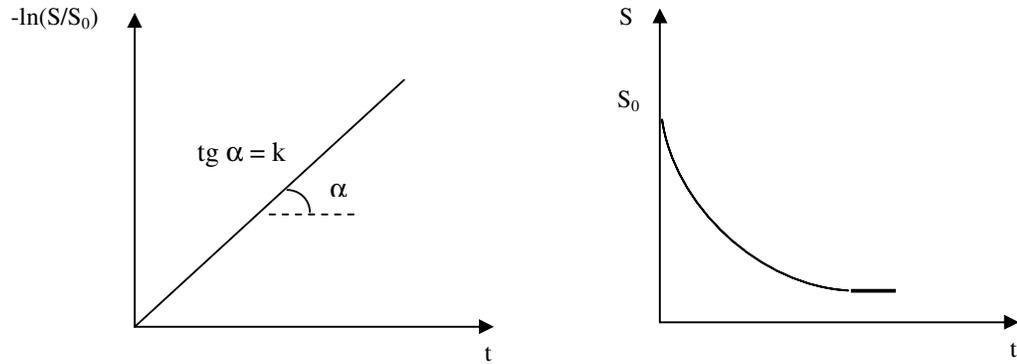


Figura 2.6. Representações gráficas de cinética de consumo de substrato de primeira ordem
Fonte: Silveira (1996)

Considerando apenas o reator biológico contínuo de mistura completa, conforme representado na Figura 2.7:

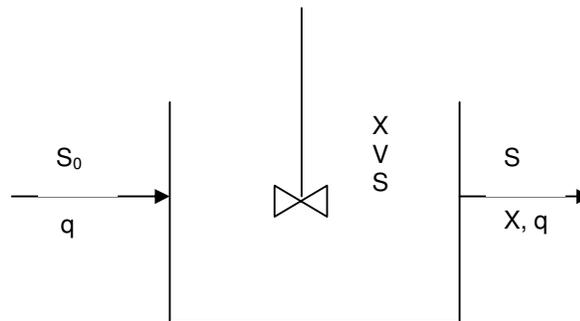


Figura 2.7. Esquema de um reator biológico contínuo de mistura contínua

Em que:

V = volume do reator (L^3)

X = concentração de biomassa ($M L^{-3}$)

q = vazão (L^3T^{-1})

A equação do balanço de massa para a biomassa será representada pela Equação 6;

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{X}{\theta} + r.X \quad (6)$$

Em que:

θ = tempo de retenção hidráulico (T)

Não havendo biomassa no afluente.

Por outro lado, a equação do balanço de massa para o substrato será representada pela Equação 7:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\theta}(S_0 - S) - \frac{1}{Y}r.X \quad (7)$$

Em que:

Y = coeficiente de rendimento (adimensional)

Portanto, o modelo de primeira ordem, representado pelas Equações 6 e 7, seria o mais simples possível para representar a variação da biomassa ou do substrato com o tempo, ou no regime estacionário.

2.5.2 - Modelo cinético de Monod

As investigações de Monod demonstraram que a velocidade de crescimento dos microrganismos é função da concentração de microrganismos e da concentração de algum substrato limitante (Bailey & Ollis, 1986). Assim o modelo proposto por Monod é representado pela Equação 8. A diferença entre o modelo de primeira ordem e o de Monod está na consideração de que a velocidade de reação r é função do tipo Michaelis-Menten, isto é:

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \frac{S}{K_S + S} \quad (8)$$

Em que:

μ = velocidade específica de crescimento celular (T^{-1});

$\mu_{m\acute{a}x}$ = velocidade específica máxima de crescimento celular (T^{-1});

K_S = constante de velocidade média ou constante de saturação do substrato ou concentração do substrato para a qual $\mu = \mu_{m\acute{a}x} / 2$, (ML^{-3}).

O modelo de Monod para o sistema contínuo pode ser representado pelas Equações (9) e (10):

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{X}{\theta} + \frac{\mu_{m\acute{a}x}XS}{K_S + S} \quad (9)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\theta} (S_0 - S) - \left(\frac{1}{Y} \right) \frac{\mu_{\max} X S}{K_s + S} \quad (10)$$

Outra dedução de Monod foi que o crescimento de microrganismos é proporcional à concentração de microrganismos e ao crescimento específico, sendo representado pela Equação 11.

$$r_x = X \cdot \mu \quad (11)$$

Em que:

r_x = velocidade de crescimento celular ($M.L^{-3}T^{-1}$)

Por deduções matemáticas, são obtidas as velocidades de crescimento de microrganismos e de consumo ou utilização de substrato que seguem o modelo cinético de Monod (Bailey & Ollis, 1986; Atkinson & Mavituna, 1987; Metcalf & Eddy, 2001), representadas pelas Equações 12 e 13.

$$r_x = \mu_{\max} \frac{S \cdot X}{K_s + S} \quad (12)$$

$$r_s = \mu_{\max} \frac{S \cdot X}{Y(K_s + S)} \quad (13)$$

Em que:

r_s = velocidade de degradação do substrato ($M.L^{-3}T^{-1}$);

Y = coeficiente de produção celular (biomassa produzida/substrato removido, MM^{-1}).

O termo μ_{\max}/Y é usualmente substituído por K , definido como a velocidade máxima de utilização do substrato por unidade de massa de microrganismos. Na Figura 2.8, pode ser observada a curva representativa do modelo cinético de Monod.

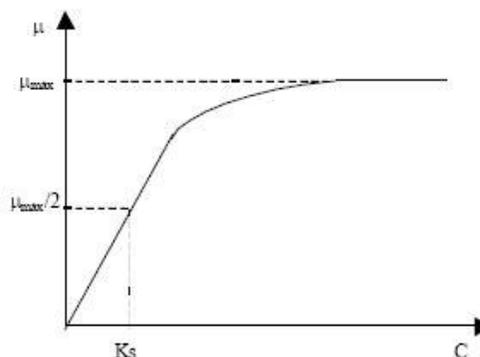


Figura 2.8. Representação gráfica do modelo cinético de Monod

Fonte: Mendonça (2002)

Da análise da Equação 8, pode ser notado que, para concentrações elevadas de substrato, a razão $S/(S+K_S)$ aproxima-se da unidade e, portanto, a velocidade de crescimento torna-se independente da concentração de substrato, ou seja, o crescimento é um processo de ordem zero. No entanto, quando a concentração de substrato for muito baixa, ou seja, $S \ll K_S$, a velocidade de crescimento tornar-se proporcional à concentração de substrato, caracterizando cinética de primeira ordem (Bailey & Ollis, 1986).

Desta maneira, no modelo cinético de primeira ordem, a velocidade de degradação do substrato pode ser representada pela Equação 14:

$$r_s = \frac{\mu_{máx} SX}{Y} \quad (14)$$

Enquanto no modelo de ordem zero pode ser representada pela Equação 15:

$$r_s = \frac{\mu_{máx} X}{Y} \quad (15)$$

2.5.3 - Análise dos modelos apresentados

Os modelos descritos constituem os mais utilizados para representar matematicamente os processos microbiológicos de culturas puras ou mistas.

Os modelos de primeira ordem servem apenas para fornecer relações no regime estacionário. Neste caso, a adição de um termo de decaimento na equação de balanço celular tornou-se o modelo utilizado por muitos autores, e que se constitui no mais utilizado para projetos de unidades de tratamento. Entretanto, a aplicação deste modelo, para regime transiente, não oferece condições de utilização como modelo dinâmico, pois prevê respostas instantâneas às perturbações sobre o sistema, o que não é comprovado experimentalmente.

O modelo de Monod é, sem dúvida, o mais utilizado para representar processos biológicos, tendo sido utilizado inicialmente para culturas puras e, posteriormente, para sistemas complexos, como o processo de lodos ativados.

A sua utilização como modelo dinâmico é questionável, pois também prevê respostas instantâneas a perturbações no sistema. Young et. al (1970) explicaram as características dinâmicas deficientes do modelo de Monod através da comparação com uma equação termodinâmica de estado. Para estes autores, a resposta a perturbações define uma série de estados estacionários ou condições de equilíbrio, portanto, ligando vários estados de equilíbrio. É sabido que a transição entre dois estados estacionários não segue,

necessariamente, por uma série de pontos de equilíbrio. Para que passagem por pontos de equilíbrio ocorra num tanque de aeração, seria necessário que todos os mecanismos envolvidos respondessem de maneira transiente uniforme, em termos de concentração de substratos, o que é praticamente impossível. O que é mais provável que aconteça com uma perturbação na concentração de substrato é que cada mecanismo envolvido no crescimento e reprodução celular responda a uma taxa própria e ocorra em uma seqüência determinada por sua relativa posição cinética. Em função dessas considerações, os autores justificam o porquê da impossibilidade do modelo de Monod ser explicado em condições transientes.

Capítulo 3

Estado da Arte

3. Estado da arte

3.1 - Influência dos fatores ambientais

3.1.1 - Influência do pH

O efeito do pH pode manifestar-se de diversas formas, afetando a atividade das enzimas microbianas, como é o caso da alteração de suas estruturas protéicas. Esta pode ocorrer de maneira drástica como resultado de mudanças no pH, o que altera o equilíbrio químico de certos compostos, como consequência, aumentando ou diminuindo a toxicidade de substâncias presentes (Santana, 2002).

A maioria das bactérias não toleram pH acima de 9,5 ou abaixo de 4; sendo a faixa de pH ótimo para o crescimento microbiano entre 6,5 e 7,5 (Metcalf & Eddy, 2001).

Segundo Lema (1997), o pH ótimo depende do consórcio de microrganismos envolvidos no processo. Normalmente, os microrganismos têm o seu pH ótimo perto da neutralidade como é o caso das arqueas metanogênicas, que se desenvolvem em uma faixa ótima de pH entre 6,5 e 8,2. Em condições acima ou abaixo desta faixa decresce a taxa de produção de metano. Por outro lado, as bactérias produtoras de ácidos apresentam um crescimento ótimo na faixa de pH entre 5 e 6, tendo uma tolerância maior a valores mais baixos de pH que as arqueas metanogênicas. Segundo Foresti (1998), o pH ótimo para a digestão anaeróbia é de 6,8 a 7,5, que está em concordância com as observações de Hickey & Owens (1981), Jordening et al. (1988), Smith (1973). Entretanto, para Foresti (1998), o processo ainda é bem sucedido num limite de 6,0 a 8,0.

Apesar de alguns autores considerarem uma faixa ideal mais restrita para o pH, de 6,8 a 7,2, (Hickey & Owens, 1981; Jordening et al., 1988; Smith, 1973), Braga (1989) observou que uma variação entre 7,6 e 8,7 representou pouca ou nenhuma influência sobre o metabolismo das bactérias do processo anaeróbio, visto que o valor da relação entre a alcalinidade total e a acidez volátil foi igual a 4,7 para pH igual a 8,7, enquanto para pH igual a 7,6 foi de 45.

Para Speece (1996), na operação de um reator anaeróbio, o pH deve ser mantido entre 6,5 e 8,2.

Devido a estas diferenças em relação aos valores de pH, Ince (1998) afirma que é impossível estabelecer uma única condição ótima para o crescimento das bactérias acidigênicas e metanogênicas no processo anaeróbio, tendo proposto que estes

microrganismos sejam expostos a condições diferentes para que se atinja maior eficiência no processo de degradação do substrato.

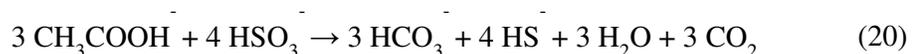
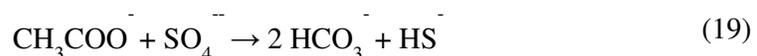
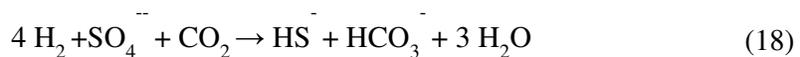
Genschow et al. (1996) realizaram estudos com a remoção biológica de sulfato em efluentes de curtume e verificaram que, em pH 7,0, a remoção de sulfato teve o seu valor máximo quando comparado aos valores de pH 5,0 e 6,0.

Nos processos anaeróbios os dois principais compostos que afetam o pH são o ácido carbônico e os ácidos voláteis. Na faixa de pH entre 6,0 e 7,5, a capacidade de tamponamento do sistema é quase completa, dependendo da relação gás carbônico/alcalinidade, que em equilíbrio com a dissociação do ácido carbônico, tende a regular a concentração do íon H^+ (Chernicharo, 1997; Santana, 2002).

A geração de alcalinidade resultante da degradação de uma proteína pode ser expressa de forma esquemática pelas Equações 16 e 17. Segundo Speece (1995), o resultado do aumento de alcalinidade durante a digestão anaeróbia é devido ao metabolismo da matéria orgânica realizada pelos microrganismos com a liberação de um cátion e um ânion. Na biodegradação de compostos orgânicos nitrogenados, o aumento da alcalinidade é proporcional à quantidade de amônia liberada conforme as reações 16 e 17.



A alcalinidade gerada a partir do sulfato e sulfito pode ser expressa de acordo com as reações 18 a 20. De acordo com Speece (1995) a concentração de ácidos orgânicos, sulfato, compostos nitrogenados, e DQO têm um profundo efeito na demanda de alcalinidade para o controle do pH no tratamento anaeróbio.



3.1.2 - Influência da temperatura

Nos processos bioquímicos, a temperatura exerce efeito muito importante na atividade biológica e, portanto, nas velocidades das reações bioquímicas (Smith, 1981).

Para Madigan et al. (2000), a existência de três temperaturas referenciais para cada espécie de organismo, temperatura mínima, ótima e máxima, estão relacionadas à capacidade metabólica de cada espécie. As temperaturas mínima e máxima estabelecem limites mínimo e máximo, respectivamente, abaixo e acima dos quais não há crescimento, enquanto a temperatura ótima está relacionada à velocidade de crescimento máximo. Assim, quanto mais distante a temperatura de operação de um sistema biológico estiver da temperatura ótima, menor será a velocidade de crescimento.

O efeito da temperatura nas constantes cinéticas pode ser definido pela equação de Van't Hoff-Arrhenius (Equação 21):

$$k = A.e^{-E/RT} \quad (21)$$

Em que:

A = fator de frequência ($\text{mol} \cdot \text{T}^{-1}$);

E = energia de ativação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$);

R = constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = temperatura absoluta (K, unidade).

De acordo com Sánchez et al. (2001), pesquisas têm registrado a aplicação do processo anaeróbio em diferentes faixas de temperatura.

As faixas de temperatura associadas ao crescimento microbiano podem ser classificadas como:

- faixa psicofílica: entre 0 e aproximadamente 20 °C;
- faixa mesofílica: entre 20 e aproximadamente 45 °C;
- faixa termofílica: entre 45 e aproximadamente 70 °C.

A atividade dos microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia é muito dependente da temperatura a que estão expostos, em especial para o grupo metanogênico, que apresenta um intervalo de temperatura muito restrito de operação (Santana, 2002). Lema (1997) cita que em temperaturas abaixo de 20 °C o processo de digestão anaeróbia pode ser limitado pela velocidade da etapa hidrolítica.

Duas faixas ótimas de temperatura têm sido associadas à digestão anaeróbia, uma entre 30 e 35 °C (mesofílica) e outra entre 50 a 55 °C (termofílica), porém os reatores têm sido projetados para operarem na primeira faixa.

3.1.3 - Necessidades nutricionais

Segundo Lema (1997), as necessidades nutricionais dos microrganismos presentes no sistema anaeróbio são estabelecidas conforme a composição química das suas células. Este dado exato é raramente conhecido, sendo esta informação determinada com base na composição empírica das células.

Os principais nutrientes para o crescimento dos microrganismos são o carbono, o hidrogênio, o oxigênio, o nitrogênio, o fósforo, e o enxofre. O nitrogênio é o nutriente exigido em maiores concentrações, seguido pelo carbono, hidrogênio e oxigênio. Enquanto a amônia, proveniente do nitrogênio orgânico, é a principal fonte de nitrogênio utilizada pelos microrganismos, a quantidade de fósforo necessária para o crescimento dos microrganismos na digestão anaeróbia tem sido reportada como sendo de 1/5 a 1/7 da quantidade de nitrogênio. O enxofre pode ser assimilado pelas bactérias metanogênicas na forma de sulfeto, embora algumas possam utilizar o aminoácido cisteína. O enxofre e o nitrogênio são necessários para a síntese protéica (Santana, 2002).

De acordo com Chernicharo (1997), assumindo-se que os nutrientes estejam disponíveis, uma relação de nutrientes representada pela Equação 22 é geralmente utilizada nos processos de tratamento de efluente.

$$\text{DQO:N:P} = 350:5:1 \quad (22)$$

Por outro lado, Clough & Abson (1964) recomendam que a relação $\text{DBO}_5\text{:N:P}$ esteja na faixa de 100:3:0:6 a 100:6:1, enquanto Pawlowski & Bório (1975), em seus estudos, adotou a relação 100:5:1.

Além do nitrogênio, fósforo e enxofre, juntamente com o carbono e o oxigênio, um grande número de outros elementos químicos tem-se mostrado necessário ao crescimento dos microrganismos no processo anaeróbio, são os micronutrientes, que representam cerca de 4 % do peso seco das células (Santana, 2002).

Conforme descreve Lema (1997), a necessidade nutricional está relacionada à espécie de microorganismo que estiver atuando na degradação dos substratos. Em substratos acidificados, por exemplo, a necessidade nutricional será dependente do grupo metanogênico, que irá atuar na degradação destes compostos.

3.1.4 - Toxicidade à digestão anaeróbia

A adequada degradação dos poluentes orgânicos por qualquer processo biológico depende da manutenção de um ambiente favorável aos microrganismos, incluindo o controle e a eliminação de constituintes tóxicos (Santana, 2002).

Segundo Chernicharo (1997), a toxicidade tem sido considerada um dos principais empecilhos para a aplicação de processos anaeróbios, pois as arqueas metanogênicas são sensíveis e vulneráveis, devido ao elevado tempo de geração, entre 2 e 3 dias (Mosey, 1983).

Os despejos industriais solúveis concentrados freqüentemente contêm concentrações tóxicas ou inibitórias de materiais inorgânicos e orgânicos. Diversos exemplos de falhas no processo de tratamento anaeróbio encontrados na literatura podem ser atribuídos a esta causa. Assim, é desejável compreender a influência das substâncias tóxicas para que tais problemas possam ser antecipados, quando investigada a aplicação do processo anaeróbio ao tratamento de efluentes.

As concentrações de metais alcalinos e alcalino-terrosos e de sais como o potássio, o sódio, o cálcio, ou o magnésio, podem ser bastante elevadas em efluentes industriais, e são freqüentemente a causa da ineficiência, ou falha do tratamento anaeróbio (Kugelman & McCarty, 1965a e 1965b). A toxidade salina é associada, principalmente, ao cátion que à parcela do ânion do sal. A natureza do efeito inibidor destes sais é bastante complexa, mas em linhas gerais, pode ser usada para indicar a inibição e como ela pode ser controlada.

Em geral, concentrações de cátion de 100 mg/L a 400 mg/L podem ser mais estimulantes que inibitórias ao processo (McCarty, 1966). Concentrações variando de 1.000 a 5.000 mg/L têm, geralmente, um efeito adverso no processo, e concentrações mais elevadas podem retardar tão fortemente as bactérias metanogênicas que o tratamento anaeróbio pode não ser viável. Combinações de cátions agem diferentemente dos íons isolados. Cátions divalentes são menos tóxicos se uma concentração estimulante de um cátion monovalente, tal como o sódio ou o potássio, estiver presente (McCarty, 1966). Se concentrações elevadas destes sais não puderem ser eliminadas do efluente, então a diluição pode ser indicada.

A amônia geralmente é formada da degradação anaeróbia dos despejos que contêm proteínas ou uréia. A amônia pode estar presente durante o tratamento na forma de íon amônio (NH_4^+) ou como gás amônia dissolvido (NH_3). Estas duas formas estão em equilíbrio entre si e a concentração relativa de cada uma depende do pH da solução. Em valores de pH próximos de 7,0, as concentrações de nitrogênio amoniacal até 1.000 mg/L não apresentarão efeito adverso (McCarty, 1966). Concentrações mais elevadas, entretanto, podem ser prejudiciais, especialmente em valores mais elevados de pH, o que causa o deslocamento para

a forma NH_3 , mais tóxica. Concentrações de nitrogênio amoniacal acima de 3.000 mg/L, em qualquer pH, são completamente prejudiciais (McCarty, 1966).

No tratamento anaeróbio, os sulfetos podem resultar da sua introdução no sistema com o efluente bruto, ou da produção biológica no reator, com conseqüência da redução dos sulfatos e de outros compostos inorgânicos sulfurosos, além da degradação anaeróbia de proteínas. Os sais de sulfato representam, geralmente, os principais precursores dos sulfetos em efluentes industriais. Quando os sulfetos são formados, eles podem ser precipitados pelos metais pesados, podem permanecer como sulfetos solúveis no reator, ou podem escapar da solução como gás. Uma concentração de sulfetos suficientemente alta na solução pode ser bastante tóxica às bactérias produtoras de metano. Em geral, concentrações de sulfeto solúvel de 50 a 100 mg/L podem ser toleradas com pouco efeito adverso. Concentrações até 2.000 mg/L podem requerer aclimação pelas bactérias metanogênicas e concentrações mais altas que esta geralmente são altamente tóxica (Lawrence & McCarty, 1965a).

Em relação ao metais pesados, baixas concentrações de cobre, zinco e níquel podem ser extremamente tóxicas ao tratamento anaeróbio. Entretanto, estes metais, combinados com os sulfetos, formam precipitados extremamente insolúveis e inertes biologicamente (Lawrence & McCarty, 1965b; Masseli et al. 1961). Sempre que um excesso de sulfeto estiver disponível, seja da redução do sulfato ou de alguma outra fonte, estes metais pesados podem ser tolerados. McCarty (1966) observou pelo menos dois casos em que a adição de sulfeto de sódio a digestores municipais cessou problemas sérios em relação à presença do metal pesado. O cromo hexavalente também pode ser tóxico ao tratamento anaeróbio. Entretanto, este íon metálico, se introduzido lentamente, pode ser reduzido a sua forma trivalente que é relativamente insolúvel em níveis normais de pH do digestor, tornando-se, conseqüentemente, menos tóxico (McCarty, 1966).

Em general, a eliminação de materiais potencialmente tóxicos do efluente é a solução mais aconselhável. Se isto não for possível, então a diluição do efluente abaixo "do ponto inicial tóxico" pode ser indicada. Entretanto, se for requerida uma diluição elevada, então o efluente pode alcançar o ponto em que a eficiência do sistema seja prejudicada (McCarty, 1966).

Em relação a algumas substâncias orgânicas, Speece (1995) afirma que os microrganismos podem ser capazes de biotransformar compostos como o clorofórmio e o tricloro-etano, desde que seja utilizada uma metodologia apropriada, na qual o aumento da concentração do composto tóxico ocorra vagarosamente, e que a perda de biomassa do sistema seja prevista.

3.2 - Distúrbios temporários em reatores anaeróbios

Os ácidos acético, propiônico e butírico são os principais ácidos voláteis formados como intermediários no tratamento anaeróbio de materiais orgânicos complexos. A maioria do metano formado neste processo resulta da decomposição destes ácidos por um grupo de bactérias conhecidas como metanogênicas. Um aumento repentino na concentração destes ácidos indica que as bactérias metanogênicas não estão removendo os ácidos tão rapidamente quanto eles são formados, sendo este um dos primeiros indicadores da desbalanceamento do processo anaeróbio (Jeris & McCarty, 1962). Embora, geralmente exista concordância que, elevadas concentrações de ácidos temporários e desequilíbrio do processo estejam relacionados, é debatida ainda ativamente se uma concentração elevada do ácido temporário é o resultado do desequilíbrio ou a causa (McCarty & Brosseau, 1963).

Embora os ácidos voláteis sirvam como a maior fonte de alimento para as bactérias metanogênicas, McCarty & Brosseau (1963) sugeriram que uma alta concentração de ácidos voláteis era inibitória para o processo de digestão uniforme mesmo em pH neutro. McCarty & McKinney (1961) mostraram, entretanto, que o ácido acético, o mais importante intermediário na fermentação do metano (Jeris & McCarty, 1962), não era tóxico às bactérias metanogênicas em concentrações menores do que 10.000 mg/L. Desde então, Buswell & Morgan (1962) sugeriram que talvez alguns ácidos voláteis possam ser mais inibitórios às bactérias metanogênicas que outros. Eles propuseram que o ácido propiônico é prejudicial à digestão baseada, em parte, nos relatos de Wachsmann & Stork (1960) sobre a lise de protoplastos pelo ácido propiônico. Eles também reportaram que o ácido propiônico havia sido encontrado em diversos digestores nos quais houve falhas.

Em um reator estável, operando em condições ótimas de crescimento microbiológico, e na ausência de fatores de estresse, as etapas acidogênica, acetogênica e metanogênica ocorrerão em passos concomitantes, de forma a haver uma equalização nas taxas de produção e consumo dos compostos intermediários (McCarty & Brosseau, 1963; Aquino & Chernicharo, 2005). Nesses casos não haverá acúmulo significativo de ácidos graxos voláteis (AGVs) e o processo será operado próximo às condições de equilíbrio dinâmico. Entretanto, esta condição é raramente observada em estações de tratamento de esgoto, devido às variações na concentração, composição e vazão do afluente, e às mudanças de condições ambientais como temperatura, ausência temporária de nutrientes e presença temporária de compostos tóxicos.

O acúmulo de AGVs (ácidos graxos voláteis), principalmente acetato, propionato e butirato, pode ocorrer em sistemas de tratamento em escala real como resultado da não

observância das condições ideais de crescimento ou da não observância de limitações cinéticas e termodinâmicas (McCarty & Brousseau, 1963; Aquino & Chernicharo, 2005). É importante salientar que a presença de AGVs no efluente reflete uma condição de instabilidade, ao invés de uma deficiência inerente à tecnologia anaeróbia. O acúmulo de acetato, propionato e butirato não deve ser encarada como inevitável, mas sim como um sintoma de que uma ou mais etapas do consórcio anaeróbio está sendo prejudicada, ou seja, é o resultado e não a causa de distúrbios na digestão. Quando estes distúrbios nos reatores são temporários, eles podem ser corrigidos pela manutenção do controle do pH, por outro lado, quando são permanentes o controle do pH não os corrige, a não ser que a causa inicial seja solucionada primeiramente (McCarty & Brousseau, 1963). Sob o ponto de vista cinético, os fatores que contribuem para o acúmulo de AGVs e que determinam o grau de estabilidade de reatores anaeróbios em condições de distúrbio serão discutidos a seguir.

3.2.1 - Limitações cinéticas

A Tabela 1 apresenta dados cinéticos dos principais grupos microbianos que participam do consórcio anaeróbio, podendo-se observar que as bactérias fermentativas apresentam taxa de crescimento muito maior quando comparada aos outros organismos do consórcio de microrganismos.

Tabela 1. Resumo das constantes cinéticas para vários substratos durante tratamento anaeróbio mesofílico. *b* – coeficiente de respiração endógena

Substrato	Etapa	K (gDQO/gSSV.d)	K _s (mgDQO/L)	μ _{máx} (d ⁻¹)	Y (gSSV/gDQO)	b (d ⁻¹)
Carboidratos	Acidogênica	1,33 a 70,6	22,5 a 630	7,2 a 30	0,14 a 0,17	6,1
Ácidos de cadeia longa	Oxidação anaeróbia	0,77 a 6,67	105 a 3180	0,085 a 0,55	0,04 a 0,11	0,01 a 0,027
Ácidos de cadeia curta	Oxidação anaeróbia	6,2 a 17,1	12 a 500	0,13 a 1,20	0,025 a 0,047	0,01 a 0,027
Acetato	Metanogênica acetoclástica	2,6 a 11,6	11 a 421	0,08 a 0,7	0,01 a 0,054	0,04 a 0,037
H ₂ /CO ₂	Metanogênica hidrogenotrófica	1,92 a 90	4,8.10 ^{-5†} a 0,6	0,05 a 4,07	0,017 a 0,045	0,088

† valor da pressão (atm)

Fonte: Pavlostathis & Giraldo-Gomez (1991)

Os valores típicos de K_s , apresentados na Tabela 1, sugerem que microrganismos metanogênicos acetoclásticos, que formam metano por meio da conversão do carbono orgânico na forma de acetato (Sperling, 1996) são facilmente saturados do ponto de vista cinético. Desta forma, durante condições de choque de carga orgânica, situação em que a produção de acetato atinge valores elevados devido à maior atividade acidogênica, é provável que o acúmulo de acetato ocorra devido à saturação dos microrganismos que fazem a conversão de acetato a metano (Aquino & Chernicharo, 2005).

Ainda que baixos valores de K_s tenham sido reportados para microrganismos hidrogenotróficos, que formam metano a partir do CO_2 e H_2 (Tabela 1), é provável que esses microrganismos redutores de gás carbônico trabalhem abaixo da sua capacidade máxima, pois a concentração de hidrogênio dissolvido e disponível é geralmente baixa, devido às limitações de transferência de massa (Giraldo-Gomez et al., 1992).

Os valores de K_s , sugerem que em sistemas de tratamento de esgoto doméstico, com DQO na faixa de 100 mg/L a 500 mg/L, os microrganismos acidogênicos e acetogênicos estariam operando abaixo da capacidade máxima (K_s indicam a concentração de substrato na qual os microrganismos estariam a 50 % do seu crescimento máximo), sugerindo que há capacidade de reserva e que, portanto, o acúmulo de propionato e butirato não deveria ser causado por limitações cinéticas, desde que as condições ótimas de crescimento sejam mantidas nos reatores anaeróbios. Nestas condições, os microrganismos serão subaproveitados se não lhes for dada condições ideais para crescer, por exemplo, manutenção do pH na faixa ideal, presença de nutrientes e ausência de substâncias tóxicas, ou se houver problemas de difusão de substratos e produtos da solução para o interior das células e vice-versa. Esta condição é mais provável de ocorrer em reatores que empregam biofilme ou biomassa na forma de grânulos (Aquino & Chernicharo, 2005).

Algumas referências da literatura, que avaliaram a tratabilidade de esgotos domésticos e sintéticos indicam que, durante condições de choque de carga orgânica e/ou hidráulica, há um aumento no acúmulo de hidrogênio no biogás (Hickey & Switzenbaum, 1991; Kidby & Nedwell, 1991; Pauss & Guiot, 1993; Cord-Ruwisch et al., 1997). Voolapalli & Stuckey (1999), e sugeriram que o acúmulo de hidrogênio em reatores anaeróbios durante choques de carga orgânica não ocorre devido à saturação dos microrganismos hidrogenotróficos, mas sim devido às limitações de transferência de hidrogênio dos microrganismos produtores (acetogênicos) para os consumidores (metanogênicos hidrogenotróficos). Este é um exemplo de que, ainda que as condições sejam ideais para o crescimento, em termos de pH e nutrientes,

e mesmo que, cineticamente, os microrganismos não estejam saturados e, que também não haja qualquer limitação termodinâmica, o acúmulo de compostos intermediários pode ocorrer devido às limitações de transferência de massa (Aquino & Chernicharo, 2005).

Recentemente, Pinho (2004) investigou o efeito do tamanho das biopartículas (suporte para crescimento da biomassa + biofilme) no acúmulo de acetato e propionato em um reator anaeróbio de batelada alimentado com esgoto sintético, e constatou que o acúmulo de acetato e propionato foi maior quando as biopartículas eram menores. Esses resultados contradizem a teoria clássica de transferência de massa, que sugere uma proporcionalidade direta entre a resistência à transferência e o tamanho da biopartícula. Entretanto a contradição seria apenas aparente se o acúmulo de acetato e propionato tivesse ocorrido por limitações de outra natureza. Isso ilustra o fato de que experimentos similares, realizados feitos por diferentes grupos de pesquisa, podem produzir resultados aparentemente conflitantes. Isso ocorrerá se não forem considerados, na interpretação dos resultados, uma análise integrada de fatores cinéticos, termodinâmicos, nutricionais e de transferência de massa (Aquino & Chernicharo, 2005).

As diferenças cinéticas entre microrganismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos poderá causar um desequilíbrio entre produção e consumo de produtos intermediários durante condições de choque de carga orgânica. Isso quase inevitavelmente resultará no acúmulo de dióxido de carbono, hidrogênio e acetato, e pode resultar ainda no acúmulo de outros AGVs, dependendo da intensidade do choque e das particularidades do sistema de tratamento empregado. O acúmulo de dióxido de carbono contribuirá para o aumento da concentração de ácido carbônico dissolvido, aumentando assim a produção de prótons (H⁺) no meio, enquanto o acúmulo de hidrogênio poderá resultar em maior produção de ácidos orgânicos mais reduzidos, principalmente propionato e butirato, cuja degradação é inibida termodinamicamente pela presença de elevadas concentrações de acetato, hidrogênio dissolvido e talvez formiato (Aquino & Chernicharo, 2005).

A inibição dos microrganismos sintróficos ou acetogênicos, devido ao acúmulo de produtos acidogênicos, levará a um acúmulo contínuo de AGVs, o que contribuirá para o consumo de alcalinidade e decréscimo do pH. A redução do pH afetará, principalmente, o crescimento de microrganismos metanogênicos e sintróficos, compondo o problema de acúmulo de AGVs e podendo levar à falha no processo. De forma similar, a ausência de nutrientes ou a presença de compostos tóxicos afetará principalmente os microrganismos de crescimento lento, ou seja, os acetogênicos e os metanogênicos acetoclásticos, resultando em

sintomas similares aos observados durante as condições de choque, ou seja, o acúmulo de AGVs e baixa produção de metano (Aquino & Chernicharo, 2005).

3.3 – Estudos cinéticos em reatores anaeróbios tratando tipos variados de efluentes

Mosey (1983) e Kalyuzhnyi & Davlyatshina (1997) investigaram a cinética da digestão anaeróbia de diferentes misturas de glicose e intermediários de sua degradação acidogênica (etanol, butirato, propionato e acetato) em reatores de batelada e desenvolveram um modelo matemático de digestão anaeróbia da glicose. Este modelo incluía cinco etapas bacterianas: a) acidogênese; b) degradação do etanol na acetogênese; c) degradação do butirato na acetogênese; d) metanogênese acetoclástica e e) metanogênese hidrogenotrófica; além do decaimento bacteriano, da descrição do pH do reator e de várias inibições das etapas bacterianas. Os valores dos parâmetros do modelo foram encontrados, descrevendo satisfatoriamente as exigências experimentais. Os experimentos numéricos revelaram e descreveram os principais fatores que regulam a metanogênese da glicose. Os autores observaram uma ligeira inibição da etapa metanogênica pelo excesso de butirato, propionato e etanol.

Mosche & Jordening (1999) estudaram a degradação e a inibição do processo anaeróbio em consequência da formação de propionato e acetato. A inibição causada pelo ácido propiônico foi considerada leve em concentrações menores do que 800 mg/L e pH maiores do que 6,5, enquanto as bactérias degradantes de acetato eram sensíveis a pH mais baixos que 6,6.

Cuevas et al. (1998) estudaram o desempenho de um reator SBR (Reator Sequencial em Batelada) alimentado com um efluente fermentado anaerobicamente. As observações foram importantes para determinar a capacidade do sistema em relação à remoção de nitrogênio e fósforo. Neste estudo, dois reatores, cada um com um volume de 980 L, foram usados: um como fermentador e o outro como SBR de lodo ativado. Os reatores foram operados e estudados durante 269 dias, usando ciclos de oito horas. O fermentador produziu um efluente com um valor médio de 223 ± 24 mg/L de ácidos graxos voláteis. O SBR de lodo ativado foi testado sob 3 taxas de aplicação orgânica, 0,13, 0,25 e 0,35 kg DQO_{total}/kgSST.dia. Para as três taxas de aplicação orgânica testadas, as concentrações de PO₄ - P abaixo de 1,1 mg/L e DQO entre 37 mg/L e 38 mg/L foram constantemente alcançadas. Excepcionalmente, valores altos de NH₄ - N afluente foram medidos durante o período de experimentos com a carga

orgânica de 0,25 kgDQO_{total}/kgSST.dia, não tendo alcançado, neste caso, a nitrificação completa. A desnitrificação foi observada durante a fase determinada em todo o ciclo.

Hu et al. (2002) investigaram a cinética da digestão anaeróbia de efluentes da fabricação de sorvetes usando os modelos de Monod e Contois. Os parâmetros cinéticos foram determinados em um reator de mistura completa de 5 L, com tempo de detenção hidráulico na faixa de 3 a 7,5 dias. Ambos modelos cinéticos foram avaliados com uma série de dados de rotina analítica obtida de um digestor anaeróbio de contato em escala piloto (5 m³) aplicado a um efluente similar. A equação de Contois foi mais adequada que a de Monod para descrever a cinética do processo em escala piloto, pois considera o efeito de algumas mudanças da concentração do substrato afluente na sua predição.

Aguilar et al. (1995) estudaram os parâmetros de degradação dos ácidos graxos voláteis (AGVs) por populações de microrganismos previamente enriquecidas com acetato ou glicose como fonte principal de carbono, em reatores anaeróbios de alimentação contínua. Curvas progressivas de consumo de AGVs foram usadas para calcular K_s e V_{max} e a comparação entre os resultados obtidos de ambos foi realizada através da utilização de substratos com afinidade por ácidos acético, propiônico, n-butírico e i-butírico. A inibição da degradação do acetato pelos AGVs, ácido bromoetano-sulfônico e vancomicina, antibiótico glicopéptidico usado no tratamento das infecções bacterianas, também foi analisado. Os resultados sugeriram que lodos aclimatados para a presença de AGVs resultantes da degradação do substrato poderiam ser melhor utilizados do que lodo não aclimatado.

Fang & Yu (2002 e 2003) estudaram a influência do tempo de retenção hidráulico (TRH), a concentração do afluente e a temperatura sobre a hidrólise de efluente gelatinoso. O aumento da degradação foi de 84,1 % a 89,6 %, quando o TDH foi aumentado de 4 h para 24 h, mas diminuiu de 65,2 % para 51,9 % quando a concentração afluente foi aumentada de 2 g-DQO/L para 30 g-DQO/L, respectivamente. A degradação obedeceu à cinética de Monod com uma taxa máxima de 1,10 g/g-SSV.dia e uma taxa média constante de 0,23 g/L. A taxa de produção total de ácidos voláteis total (AVT) diminuiu de 0,33 g/g-SSV.d para 0,15 g/g-SSV.d, quando o TDH foi aumentado de 4 h para 24 h, mas aumentou de 0,10 g/g-SSV para 0,58 g/g-SSV.d, quando a concentração do afluente foi aumentada de 4 g-DQO/L para 30 g-DQO/L. Os produtos principais foram o acetato, o propionato e o butirato, além de iso-butirato, valerato, iso-valerato, caproato e etanol em quantidades menores. Os autores observaram que apenas 4,5 % a 7,8 % da DQO afluente foram convertidos a metano. Os autores também observaram que a hidrólise aumentou levemente com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius, mas o efeito do pH foi mais significativo. O grau de

formação dos ácidos voláteis aumentou de 32,3 % para 71,6 %, quando o pH aumentou de 4,0 para 6,5, mas diminuiu para 66,8 %, quando o pH aumentou para 7,0. O pH 6,0 foi considerado ótimo. A operação em pH entre 4,0 e 5,0 favoreceu a produção de propionato e hidrogênio, enquanto a operação em pH entre 6,0 e 7,0 incentivou a produção de acetato, butirato e iso-butirato.

Knobel & Lewis (2002) desenvolveram um modelo matemático no qual os coeficientes de atividade foram calculados através da utilização da teoria de Debye-Hückle, e com isso descreveram a digestão anaeróbia de um efluente com alta concentração de sulfato. O modelo incluiu a redução de sulfato, a hidrólise, a acidogênese, a beta oxidação de ácidos graxos de cadeia longa, a acetogênese e a metanogênese. O equilíbrio químico ácido/base foi incluído com o objetivo de prever o pH e as concentrações dos componentes não-ionizados, necessários para o cálculo da inibição. As taxas de transferência do hidrogênio, metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio da fase líquida para a gasosa também foram incluídas.

Lokshina et al. (2001) utilizaram os modelos integrados de Monod e Haldane para avaliar os coeficientes cinéticos através de curvas de acúmulo de metano da metanogênese acetoclástica de baixa temperatura. Amostras de sedimentos de lago e biomassas trazidas de um reator de baixa temperatura (UASB) foram usadas como inóculo nas bateladas dos ensaios para metanização do acetato. Em comparação, os modelos de Monod e Haldane foram aplicados para avaliar os coeficientes cinéticos para a metanogênese acetoclástica mesofílica realizada pela cultura pura de *Methanosarcina barkeri* MS. Para a ampla faixa de concentração inicial do acetato (4,2 mM e 84 mM e 5 mM e 100 mM) aplicada à biomassa do reator UASB a 11 °C e a 22 °C e para amostras de sedimento de lago a 6 °C e 15 °C, um ajuste melhor foi obtido usando os modelos de Haldane e suas aproximações exponenciais, respectivamente. Para os sedimentos do lago os valores dos coeficientes de inibição diminuíram com a diminuição das temperaturas. Na temperatura de 30°C nenhuma diferença foi observada entre os modelos, tendo sido salientado que, portanto, o mais simples, o de Monod, deve ser preferido.

Garcia et al. (1993) utilizaram modelos de primeira e segunda ordens para descrever a digestão anaeróbia de estrume de animais domésticos. Os resultados obtidos mostraram que o modelo de segunda ordem apresentou significado tanto estatístico quanto físico na obtenção dos valores dos parâmetros. O modelo considerou um esquema simplificado formado por seis reações. Diversas simplificações foram feitas como por exemplo “lumping”, pseudo estado estacionário para um componente, cinética de primeira ordem, entre outras, tendo sido

produzidos quatro componentes-chave, biomassa total, DQO, AGV e metano, para análise e ajustes do modelo como expressões de taxas de produção. Três estágios principais foram considerados no processo, a hidrólise enzimática do resíduo, o crescimento dos microrganismos acetogênicos e o crescimento dos microrganismos metanogênicos associados à produção de metano; os dois últimos processos foram acompanhados pelo consumo do substrato para a manutenção. Uma técnica de regressão de respostas múltiplas não linear juntamente com um algoritmo de Runge-Kutta de quarta ordem foram empregados para obter os valores dos dez parâmetros. O modelo foi capaz de reproduzir os dados experimentais para a digestão anaeróbia de estrume de animal com mais exatidão que o erro experimental.

Münch et al. (1999) desenvolveram um modelo matemático para a produção de ácidos voláteis. O modelo foi verificado pela comparação de sua predição com os dados experimentais apresentados na literatura. A medição e a predição das concentrações de AGV do efluente no estado estacionário, de DQO solúvel e de amônia-N foram comparadas por meio da variação dos tempos de retenção de sólidos e hidráulico. A correspondência entre os dados experimentais e o modelo predito foi boa.

Shieh (1980) adotou um modelo de pedras porosas, utilizado na Engenharia Química, para estabelecer um modelo matemático para leito fluidizado, e para simplificar a expressão do modelo, supôs que a reação de degradação da matéria orgânica seguia ordem zero no interior do biofilme. Entretanto, de acordo com a equação de Michaelis–Menten, a suposição de cinética de reação de ordem zero pode ser questionável, pois a concentração de matéria orgânica em leito fluidizado é bastante baixa devido à alta eficiência.

Wisecarver & Fan (1989), Tang et al. (1987) e Tong & Fan (1988) também adotaram um modelo de pedra porosa para definir um modelo matemático. O objetivo era demonstrar a difusão múltipla do substrato no biofilme. O modelo foi representado por uma equação diferencial parcial não-linear que não poderia ser resolvida analiticamente. Portanto, foi concluído que a sua aplicação seria inconveniente para projetos e otimização de reatores.

Borja et al. (1992, 1993, 1995, 2001) estudaram a cinética da digestão anaeróbia de efluentes de destilaria de vinhos, do processamento de frutas, de matadouros e de cervejaria, respectivamente. Em todos os experimentos foi utilizado o modelo cinético de Guiot para determinar os parâmetros macroenergéticos do sistema e foi possível concluir que a taxa de utilização do substrato correlaciona-se com a concentração de substrato biodegradável através de uma equação do tipo Michaelis-Menten.

Outros grupos de modelos cinéticos super-enfatizam os resultados macroscópicos e não concordam com parâmetros relatados para o leito fluidizado, como a espessura do biofilme e

as características das partículas suporte. Os pesquisadores destes modelos incluem Vallat et al. (1986) e Stathis (1980).

Um problema comum relacionado aos modelos matemáticos acima apresentados é que o estudo da transferência de massa, a cinética da reação e suas relações no biofilme é ainda inadequada, entretanto, o estudo é de grande importância para o projeto e otimização de reatores biológicos.

Capítulo 4

Metodologia Experimental

4. Metodologia Experimental

Neste capítulo serão descritos, os materiais e os métodos utilizados, assim como os procedimentos para acompanhamento e avaliação do reator anaeróbio de leito fluidizado.

Esta pesquisa envolveu as seguintes etapas:

- Dimensionamento do reator, em função de levantamentos de revisões bibliográficas;
- Operação do sistema, construído em escala semi-piloto, para o tratamento de efluente de refrigerante;
- Análise dos dados obtidos durante a operação, com tomadas de decisões para o melhoramento do sistema;
- Avaliação do desempenho do reator anaeróbio de leito fluidizado para a remoção de DQO, COT, sólidos e produção de biogás;
- Avaliação e controle das bactérias anaeróbias por meio da relação alcalinidade total/acidez volátil, pH e temperatura do sistema;
- Avaliação da cinética envolvida no processo.

4.1 - Descrição e análise do equipamento construído

4.1.1 - Localização da instalação do sistema

O reator anaeróbio de leito fluidizado utilizado neste estudo foi instalado no Laboratório de Engenharia Ambiental Prof. Francisco Borsani Netto do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade Federal do Paraná, no Campus do Centro Politécnico.

4.1.2 - Esquema de funcionamento e considerações sobre o equipamento construído

O processo de funcionamento do reator foi o mesmo sugerido por Braga (1989). O sistema de alimentação do reator é fechado e de fluxo constante, denominado de “Sistema de recirculação”, para garantir a vazão constante e a fluidização das partículas suporte.

O esquema da Figura 4.1 apresenta, em linhas gerais, o princípio de funcionamento do equipamento desenvolvido para o tratamento de efluentes industriais através de reator de leito fluidizado.

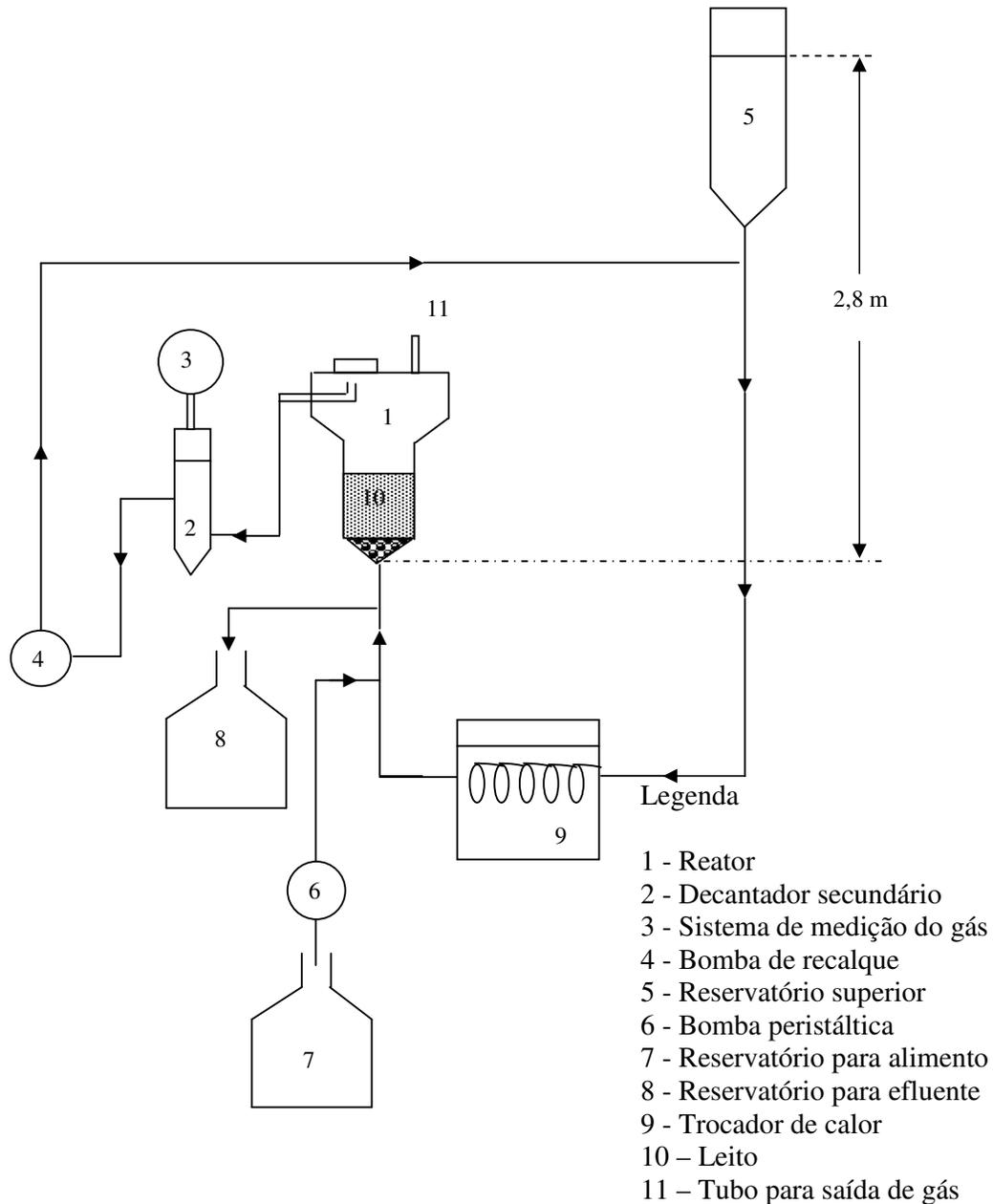


Figura 4.1. Representação esquemática do reator anaeróbio de leito fluidizado

O reator é operado com fluxo ascendente de líquido, capaz de favorecer a fluidização das partículas componentes do suporte sólido. Este fluxo é obtido por meio da diferença de altura entre o reservatório estabilizador (5) e o reator (1). Descendo do reservatório superior, o líquido passa por um trocador de calor por serpentina. Sua temperatura é estabilizada e, em seguida, é injetado pela parte inferior do reator.

Do reator, o efluente segue para um decantador de sólidos, sendo em seguida, bombeado intermitentemente, para um ponto de cruzamento situado logo abaixo do reservatório estabilizador, tornando a descer para o reator, por gravidade. Durante o processo de tratamento do resíduo ocorre a produção de gás, que é coletado no decantador (2), quantificado através de um medidor automático (“datalogger”) e liberado no ambiente.

O bombeamento de recalque é realizado intermitentemente através de bomba centrífuga. O efluente do reator acumula-se no decantador (2) até que atinja um nível máximo, em que é acionado o recalque. A cada disparo da bomba (4), um volume de, aproximadamente, 1.500 mL é elevado ao reservatório superior.

O reator é alimentado através de uma bomba peristáltica (6) que injeta resíduo da fabricação de refrigerantes no circuito de recirculação, pouco abaixo da entrada do reator. A retirada do efluente é feita manualmente do ponto de cruzamento situado logo abaixo do reator. O funcionamento desta bomba é intermitente, sendo acionada durante 30 segundos a cada 5 minutos, através de um sistema temporizador programado.

4.1.3 - Descrição do Equipamento

4.1.3.1 - O Reator

Em função do levantamento da literatura, para a concepção do reator foi adotada a configuração cilíndrica com o decantador de sólidos acoplado no topo, pois foi verificado que esta conformação era a de maior incidência e aquela que provia maior número de informações sobre as características da unidade e resultados de operação.

Na base cônica do reator, foram utilizadas pedras de aluvião de diâmetros variados que funcionaram como distribuidor, diminuindo assim a formação de canais preferenciais dentro do reator.

O reator foi construído em acrílico, pois este material permite avaliar as condições de fluidização. Entretanto, o reator foi totalmente coberto com papel alumínio para impedir a entrada de luz, para prevenir o desenvolvimento de algas, que competem com as bactérias anaeróbias. Para a visualização foi instalada uma abertura móvel.

O reator apresenta o seu corpo cilíndrico com diâmetro de 12,5 cm e altura de 49 cm (Figura 4.2), o que representa um volume de, aproximadamente, 6,0 L. A sua base é cônica, para auxiliar na distribuição do fluxo.

O reator apresenta 3 saídas laterais em acrílico, com diâmetro interno de 1,0 cm, nos quais foram adaptadas mangueiras de silicone, vedadas com pinças de Hoffman. Estas saídas

são necessárias para as coletas de amostras para análise. A primeira encontra-se a 10,0 cm acima da base do corpo do reator, e deste ponto podem ser coletadas amostras para avaliar a fixação do biofilme; a segunda encontra-se a 25,0 cm da base, através da qual ainda é possível coletar amostras para análise do material biológico quando o equipamento está em estado fluidificado; a terceira está localizada a 25,0 cm da segunda, através da qual poderá ser retirado o efluente para análise.

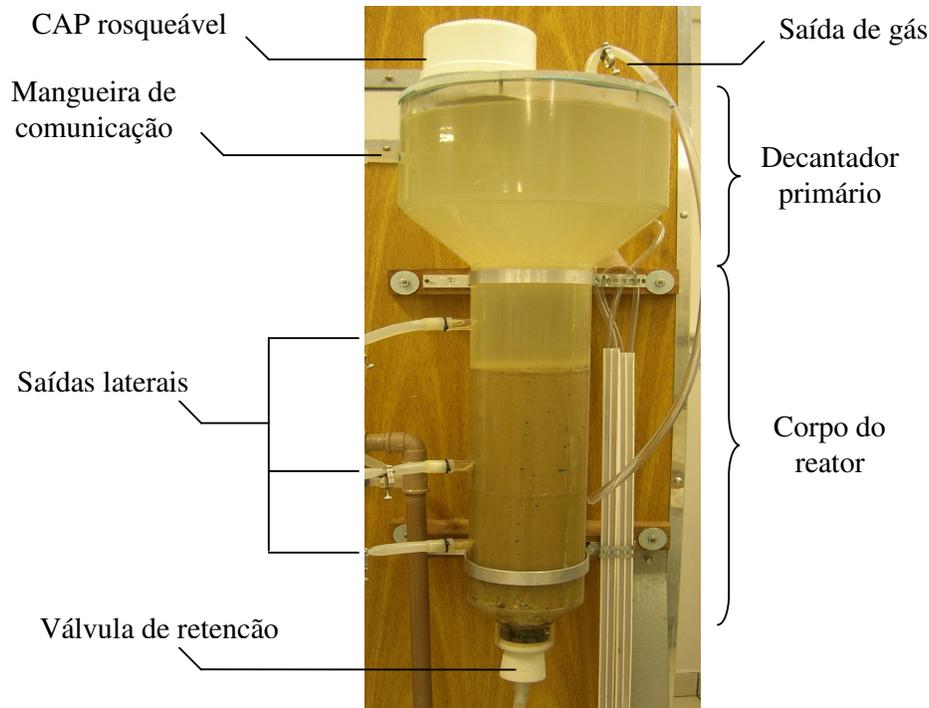


Figura 4.2. Reator anaeróbio de leito fluidizado construído para este estudo

4.1.3.2 - Suporte sólido

Como material suporte foi adotado areia, por ser material com maior facilidade de aquisição. Inicialmente, foi determinada a densidade das partículas, de acordo com a técnica descrito pela EMBRAPA (1997); o valor encontrado foi de $2,63 \text{ g/cm}^3$.

Em função da não uniformidade das partículas, o segundo passo foi a determinação do diâmetro médio geométrico.

Como a maioria das partículas naturais são distribuídas geometricamente, a média geométrica representa melhor resultado que a aritmética. Para propósitos práticos, utiliza-se o diâmetro médio geométrico (\overline{dg}) de todas as partículas retidas entre duas peneiras adjacentes, sendo os diâmetros para a malha de cada peneira, respectivamente d_1 e d_2 , a fórmula utilizada pode ser calculado de acordo com o especificado por Boeing e Pfeffer (1984):

$$\overline{dg} = \sqrt{d_1 \cdot d_2} \quad (34)$$

Os seguintes passos constituem a preparação das partículas do suporte sólido:

- Lavagem para remoção da argila;
- Secagem em estufa com lâmpadas, temperatura média de 60 °C;
- Moagem em moinhos de bolas, para facilitar a classificação em menor diâmetro;
- Classificação em peneira com agitação mecânica;
- Lavagem para a remoção dos sólidos muito finos.

Como não eram conhecidas a vazão afluyente para proporcionar a fluidização e a velocidade do líquido afluyente, foram usados para teste, alguns diâmetros obtidos após a classificação, em cada série de duas peneiras. As peneiras utilizadas foram:

20 mesh = 0,840 mm

30 mesh = 0,590 mm

40 mesh = 0,420 mm

60 mesh = 0,250 mm

120 mesh = 0,125 mm

Optou-se por utilizar o material classificado entre as peneiras com 40 e 60 mesh; as partículas obtidas apresentaram um diâmetro médio geométrico de 0,320 mm. Tal escolha está baseada no fato de que esses sólidos apresentavam as melhores características para o trabalho, isto é, não eram carregados pela vazão do líquido afluyente, nem requeriam uma velocidade elevada para a obtenção da fluidização, pois a velocidade superficial apropriada, através de um leito fluidizado é aquela que, simplesmente suspende as partículas maiores, mas não carrega as menores. É importante considerar, ainda, que o meio deve ser selecionado para assegurar a fluidização, sem que ocorra perda do suporte com o efluyente (Barbara et al., 1980; Boening & Larsen, 1982; Shieh, 1980, 1981).

Outro fator que conduziu a escolher o diâmetro das partículas foram os trabalhos de Shieh (1980; 1981), levados a efeito para estudar a espessura do biofilme relacionado ao tamanho das partículas. Foi demonstrado que existe um tamanho ótimo de partículas para um dado conjunto de operações que maximiza a taxa de conversão do substrato. A expansão excessiva do leito associada ao uso de partículas pequenas provoca uma diminuição na concentração de biomassa com implicações na eficiência do reator. Por outro lado, a concentração de biomassa diminui com o aumento do tamanho das partículas do meio, o que resulta também na diminuição da taxa de conversão do substrato.

Foram produzidos 10 kg de areia no diâmetro desejado garantindo assim uma quantidade suficiente para todos os testes e também para o período operacional. Inicialmente,

o volume do leito era o equivalente a 20 % do volume útil do reator (Boening & Larsen, 1982); mas, em função da não fluidização resultante de uma zona estática e a formação de canais preferenciais, aumentou-se o volume do leito para aproximadamente 27 %. A partir desta alteração, observou-se a fluidização desejada e sem carreamento significativo de suporte sólido.

4.1.3.3 - Decantador Primário - Decantador de Sólidos – separador de fases

O decantador primário tem como função facilitar a decantação dos materiais sólidos que por ventura escapem do reator, impedindo que os mesmos atinjam a bomba de recalque, ocasionando desgaste;

O decantador apresenta-se acoplado na parte superior do reator, também construído em acrílico e é dividido em duas partes e a interfase entre ele e o reator apresenta formato cônico com inclinação de 45° na base, para facilitar a decantação dos sólidos, com diâmetro inferior de 12,5 cm e superior de 27 cm, com altura de 7,25 cm, resultando em um volume aproximado de 2,32 L. A parte cilíndrica apresenta o diâmetro de 27 cm e altura de 15 cm o volume aproximado de 8,5 L. Portanto, o volume total do decantador primário é de aproximadamente 10,72 L, conforme a Figura 4.2.

No topo do reator, porção que equivale ao decantador, também foi instalado, na lateral um tubo de acrílico com 1 cm de diâmetro, onde foi adaptada uma mangueira de silicone para conduzir o efluente até o decantador secundário.

Na sua tampa existe uma abertura de 15 cm de diâmetro, fechada por um “cap” rosqueável, que serve para a alimentação do suporte sólido e do inóculo. Foi instalado também um tubo de 1 cm de diâmetro ao qual é ligada mangueira de silicone, fechada por pinça de Hofmmam, para a saída de gás.

4.1.3.4 – A Válvula de Retenção

Por questão de segurança utilizou-se uma válvula capaz de deter o avanço das partículas para a tubulação de entrada, no caso de paradas programadas ou acidental. Isto poderia ocasionar entupimentos na tubulação, inviabilizando o novo acionamento da recirculação; também poderia causar sérios prejuízos, no caso de vazamentos na tubulação anterior à entrada do reator (Braga, 1989).

A válvula de retenção é de concepção simples, construída com uma rolha de borracha, uma esfera de vidro e tela de nylon, semi-rígida, conforme apresentado na Figura 4.3.

Para garantir que o fluxo de retorno fosse realmente impedido, a rolha teve sua ponta escavada e polida ficando com a superfície côncava. No centro da cavidade foi feito o orifício para adaptar o tubo de alimentação.

Uma pequena esfera de plástico foi encerrada em uma cúpula feita com rede de nylon, colada à rolha de borracha, conforme concepção de Braga (1989).

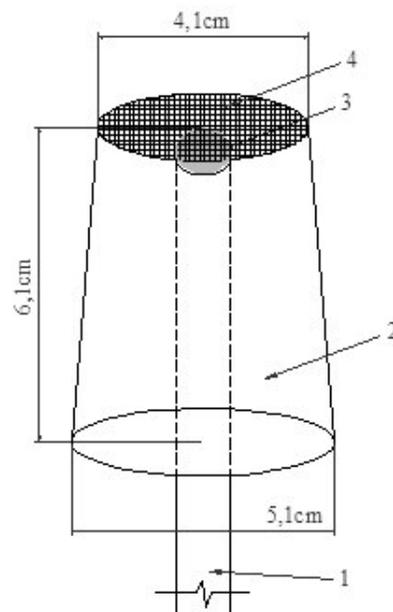


Figura 4.3. Esquema da válvula de retenção: 1-tubo de alimentação com diâmetro de 0,5 cm de diâmetro interno. 2-Rolha de borracha para vedar a base do reator. 3-Tela de nylon. 4-Bola de vidro.

Fonte: Weber (2006) adaptado de Braga (1989)

4.1.3.5 - Decantador Secundário

O decantador secundário foi confeccionado em PVC opaco, conforme apresentado na Figura 4.4.

O decantador secundário apresenta um volume de 6,23 L e teve como função:

- armazenar efluente de forma a permitir o funcionamento intermitente da bomba de recalque;
- promover a separação do biogás produzido, na fase líquida.



Figura 4.4. Decantador secundário

4.1.3.6 – Sistema de recirculação

A – Gravidade x bombeamento contínuo

Por razões de economia e para evitar problemas relacionados à manutenção de uma bomba em operação contínua, a forma escolhida para manter um fluxo contínuo na entrada do reator foi o escoamento por gravidade.

Através da utilização de um reservatório superior de pequena capacidade, foi estabelecida a diferença de pressão necessária à manutenção da operação do sistema.

Em caso de falhas elétricas que impeçam o funcionamento normal da bomba de recalque, o conjunto reator-decantador opera como um reservatório fechado. A vazão de entrada pára quando a pressão interna for igual à pressão exercida pela coluna de líquido alimentado ao reator.

O tempo de detenção hidráulica foi próximo a 3 minutos, indicando a alta taxa de recirculação aplicada no sistema, o que poderia dificultar a formação do biofilme.

B – A bomba de recalque

Para este estudo foi adotada uma bomba centrífuga, marca KSB, modelo Hydrobloc T500, com potência de 2Hp.

O controle e disparo da bomba realizado por um circuito sensor de nível. Este circuito eletrônico é capaz de detectar a condução elétrica entre dois eletrodos. No vaso comunicante ligado ao decantador de sólidos, estão colocados dois eletrodos de aço inox, um dos quais

imerso e o outro colocado de forma a ser alcançado pelo líquido quando o nível do decantador chegar ao máximo desejado. Neste momento, o circuito detecta a variação de condução elétrica enviando um sinal para o disparo da bomba de recalque através de um relê interno.

C – O Reservatório superior

O reservatório superior tem capacidade de 8,2 L (Figura 4.5) e consiste de um tubo de PVC com 10 cm de diâmetro e 104 cm de altura, cuja função é armazenar uma quantidade de líquido para estabilizar uma diferença de nível que garanta pressão suficiente para alimentar, por gravidade, na base do reator, o resíduo a ser tratado.

O material bombeado é alimentado ao reservatório vindo da própria coluna que conduz o material ao reator, a partir do ponto de cruzamento existente 15 cm abaixo do reservatório superior. Este artifício evita a formação de bolhas de ar devido à agitação da superfície do líquido.

Para garantir o nível do reservatório, foi instalada uma bóia, à qual foi fixada um contrapeso que indica o nível, e impede que o reservatório transborde. O volume deve ficar quase completamente preenchido para que a diferença de altura garanta pressão suficiente para que a vazão de alimentação e a velocidade de fluidização sejam fornecidas ao sistema.

A diferença de altura média entre o nível de líquido do reservatório superior e a base do reator é de 2,80 m, suficiente para promover vazão necessária ao experimento.

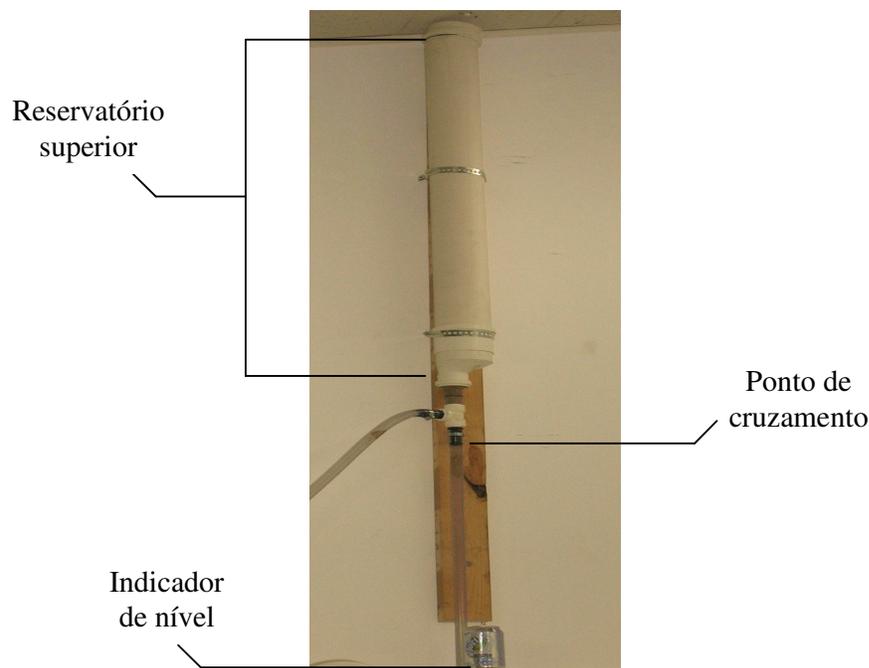


Figura 4.5. Reservatório superior

4.1.3.7 - Controle e estabilidade da temperatura

Para que a temperatura adotada para o desenvolvimento deste estudo (34°C), ideal para o processo anaeróbio (McCarty, 1966; Braga, 1989), fosse mantida constante para evitar danos à cultura de bactérias, principalmente às metanogênicas, o fluxo de entrada foi aquecido através da passagem por um trocador de calor de serpentina, construído com tubo de alumínio, com comprimento total de 6 m, e diâmetro interno de 0,95 cm.

Para garantir a manutenção da temperatura do reator sem a necessidade de banhos de grandes proporções, a água residuária a ser tratada passa através desta serpentina, que está imersa em um banho aquecido a 42 °C. .

Para evitar variações acentuadas e constantes da temperatura, foi instalado, na tubulação de entrada do reator, um termostato eletrônico que permite a verificação da temperatura do líquido alimentado ao reator. No caso de ser percebida qualquer alteração, a temperatura do banho pode ser regulada para retornar à temperatura de trabalho do sistema. a implantação deste sistema mantém a temperatura de entrada estável, com variação de 1 °C.

4.1.3.8 - Medição da vazão

Durante o experimento, para garantir a velocidade de fluidização, foram utilizadas vazões de recirculação entre 4.800 e 6.300 mL/min.

Para que fosse possível determinar a vazão de maneira constante e sem que um sistema complexo fosse instalado, um medidor de vazão instantânea do tipo orifício foi projetado e construído com as dimensões indicadas na Figura 4.6.

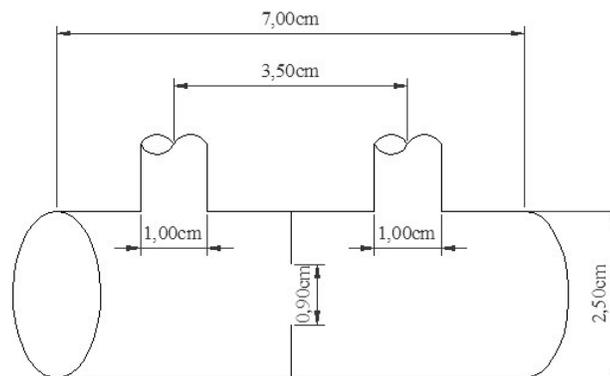


Figura 4.6. Representação esquemática do medidor de vazão

Fonte: Weber (2006) adaptado de Braga (1989)

Feito a partir de um tubo de PVC comum, com diâmetro interno igual a 1,0 cm no qual foi montada uma obstrução em forma de anel, com diâmetro de passagem de 0,90 cm, com duas tomadas de pressão para medição, cada uma delas separada da parede da obstrução por uma distância de 1,75 cm; este medidor atendeu plenamente as necessidades.

O princípio de medição baseia-se na perda de carga entre os pontos a montante e a jusante do orifício, devido à diminuição de pressão, ocasionada pela obstrução. Pode-se medir a diferença de pressão, ocasionada através das tomadas anterior e posterior ao orifício bastando para isso a adaptação de uma coluna de medição interligada às duas tomadas conforme mostrado na Figura 4.7.

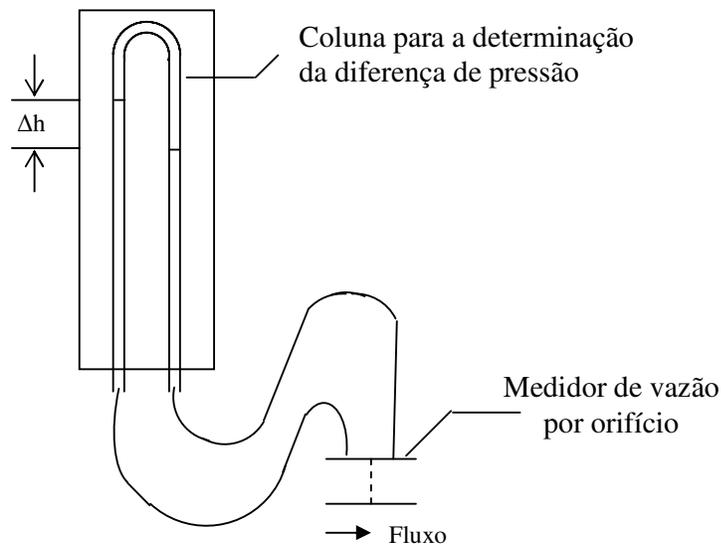


Figura 4.7. Sistema de medição de vazão
Adaptado de Braga (1989)

Para o cálculo da vazão foi adotada a Equação (23), conforme apresentado por Whittaker (1968):

$$Q_t = \frac{C_c \cdot A_d}{\sqrt{1 - C_c^2 \cdot m^2}} \sqrt{\frac{2(P_1 - P_2)}{\rho}} \quad (23)$$

Em que:

C_c = Coeficiente de contração do fluido

A_d = Área do orifício

m = Relação de área = $(d/D)^2$

Q_t = Vazão teórica

ρ = Densidade do fluido

$P_1 - P_2$ pode ser expresso da seguinte maneira:

$$P_1 - P_2 = \Delta h \cdot \rho \quad (24)$$

Considerando que os valores de C_c , A_d e m são fixos pode-se substituir:

$$\frac{C_c \cdot A_d}{\sqrt{1 - C_c^2 \cdot m^2}} = C \quad (25)$$

Pode-se então admitir que a vazão prática será igual a:

$$Q = C\sqrt{2\Delta h} \quad (26)$$

Onde C = constante do medidor

4.1.3.9 - Medidor de gás

O medidor de gás consiste de um sistema composto por uma coluna de medição-garrafa de equilíbrio de pressão (Figura 4.8), cuja saída de gases foi automatizada, através de sensor de nível.

Para a determinação do volume de gás produzido, foi adaptado ao sistema, através de um circuito eletrônico, um “datalogger”. Para a recuperação da informação armazenada um computador “palm top”, marca Toshiba, modelo Libreto 70CT foi acoplado ao “datalogger” e a informação foi transferida para o cálculo do volume.

Para que o sistema atue, isto é, para que seja possível detectar a presença do gás produzido, na garrafa de equilíbrio foram instalados dois eletrodos um imerso e outro emerso. Um sensor de nível dispara toda vez que o volume acumulado fizer o nível da garrafa atingir o eletrodo emerso.

O eletrodo emerso pode ter a sua posição regulada através de parafuso de rosca milimétrica, o que permite ao sistema um ajuste com grande variação de volume do gás produzido.

Para a determinação do gás presente na garrafa de equilíbrio, um volume foi especificado e preenchido com uma solução a 5 % de ácido sulfúrico, saturada com cloreto de sódio e utilizando alaranjado de metila como indicador.

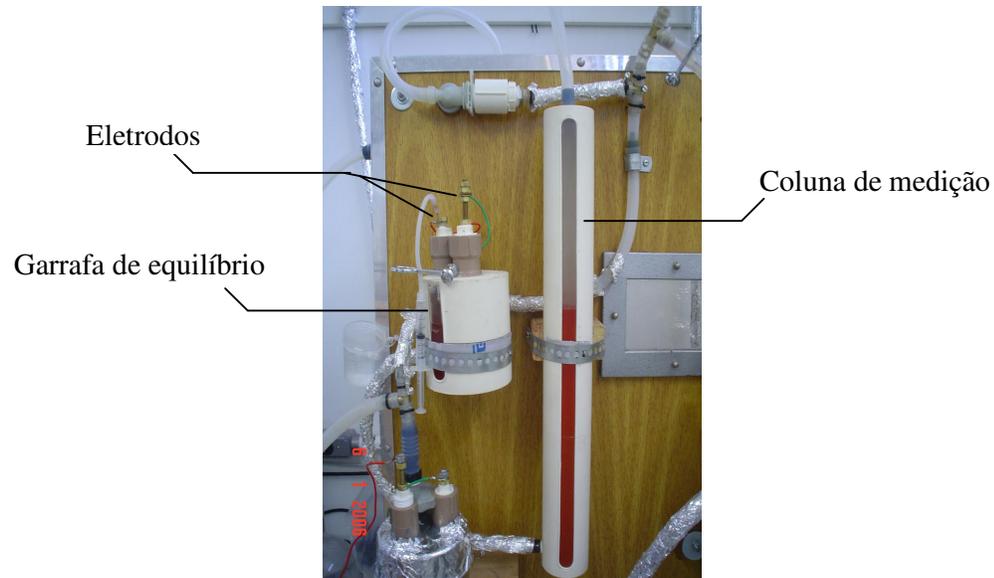


Figura 4.8. Sistema de medição de gás

4.1.3.10 - Sistema de alimentação de efluentes

Para que o sistema pudesse ser alimentado com o resíduo líquido foi utilizada uma bomba peristáltica marca Milan Equipamentos Científicos, com dois canais, entretanto apenas um canal foi utilizado.

Em função da necessidade de serem injetados pequenos volumes de alimentação, e pelo fato de não se conseguir uma boa regulagem da bomba para pequenas vazões, optou-se pela utilização de um temporizador que aciona a bomba a cada cinco minutos por trinta segundos. A bomba foi ajustada a uma capacidade de bombeamento previamente calculada para que, ao fim do dia, o volume injetado fosse compatível com a carga orgânica a ser aplicada ao reator. Assim, a alimentação do sistema foi realizada de maneira intermitente, com um total de 262 acionamentos por dia com vazão volumétrica de 7,6 mL/pulso, totalizando uma vazão de, aproximadamente, 2.000 mL/dia.

A bomba operou com um canal que injeta alimento retirado de um reservatório mantido a temperatura ambiente. A retirada do efluente tratado, um volume equivalente a 2.000 mL/dia, é feita manualmente por uma mangueira específica para este procedimento.

4.2 - Características do resíduo líquido

O resíduo líquido utilizado neste estudo foi proveniente de uma indústria de refrigerantes localizada em Curitiba. A coleta de cada batelada foi realizada pelo pessoal da

própria indústria, no final da linha de todos os efluentes, após equalização. Este resíduo apresentou as seguintes características médias:

- DQO = 2.100 mg/L
- DBO₅ = 1.200 mg/L
- SSV = 90,75 mg/L
- SST = 124 mg/L
- SSF = 33,25 mg/L
- N_{total} = 11 mg/L
- PO₄⁻³ = 5 mg/L
- P = 7 mg/L
- pH = 10
- COT = 720 mg/L

Em função da dificuldade de armazenamento e refrigeração de grandes volumes de resíduo, a concentração de matéria orgânica, representada pelos valores da DQO, foi aumentada através da adição de volumes de refrigerante degaseificado. Desta forma, foi possível operar o sistema com menores volumes de resíduo para as cargas orgânicas aplicadas e testar a aplicabilidade do sistema nas condições operacionais.

Para manter as condições de fornecimento de nutrientes para as bactérias, a relação DBO₅:N:P, indicada por Clough e Abson (1964), foi mantida na faixa recomendada de 100:5:1. Para tanto, foram realizadas análises dos parâmetros relacionados para verificar a necessidade da adição de nutrientes para suprir, eventualmente, as deficiências de N e P. Quando necessário, para compensar a deficiência de N foi utilizada a solução de hidróxido de amônio (NH₄)₃PO₄, enquanto para o P foi utilizada a solução de fosfato de potássio (KHPO₄).

Para manter as condições de tamponamento do sistema, sempre que necessário, isto é, quando foi observada redução no valor de pH abaixo de 6,4, bicarbonato de sódio (NaHCO₃) foi adicionado na concentração de 80 mg/L.

4.3 - Inoculação

Para o desenvolvimento da pesquisa, o trabalho foi dividido em duas etapas: a aclimação em dois reatores estáticos de bancada, com volume útil de 5 L cada um, e a inoculação no reator de leito fluidificado.

A primeira etapa teve duração de 7 meses, enquanto a segunda fase, isto é, a fase de coleta de dados para o estudo da cinética dos processos bioquímicos em reator de leito fluidificado, durou 37 dias.

Na primeira fase, a cultura mista de bactérias a ser adaptada ao resíduo líquido de indústrias de refrigerante foi retirada de reator anaeróbio de leito de lodo em fluxo ascendente (UASB) da estação de tratamento de esgotos ETE-Atuba Sul, da Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR. Durante os sete meses, a cultura foi mantida em um reator estático de bancada, e alimentada diariamente, com cargas orgânicas adequadas para esta fase.

Para que o inóculo fosse progressivamente adaptado ao resíduo e, portanto, não sofresse choques hidráulico nem orgânico, a alimentação do reator partiu de uma carga orgânica de 0,01 kg DQO/m³.d, tendo atingido, nesta fase, uma carga de 0,1 kg DQO/m³.d.

As características físico-químicas médias do lodo, nesta fase, foram:

- SST = 4.482 mg/L
- SSF = 2.386 mg/L
- SSV = 2.496 mg/L

Considerando que os sólidos suspensos voláteis representam indiretamente a concentração de bactérias, este parâmetro foi utilizado para o cálculo da concentração de inoculo a ser adicionado no reator.

Para a partida do reator estático, foi inoculado um volume de lodo anaeróbio compatível com a concentração de sólidos voláteis de 5.000 mg/L. O volume de alimentação diário de resíduo foi calculado em função da carga orgânica de partida de 0,01 kgDQO/m³.d em relação ao volume ocupado pelo inóculo.

Nesta fase, até a complementação dos volumes úteis dos dois reatores, o volume de alimentação diário variou em função da carga orgânica aplicada.

Quando foi atingido o volume útil do reator, de 5 L, os volumes alimentados por dia foram mantidos constantes para cada carga orgânica aplicada, com remoção de volume equivalente ao volume alimentado.

Na segunda fase, um volume correspondente a 8,5 L, equivalente aos volumes nos dois reatores estáticos, foi transferido para o reator de leito fluidificado e os 1,5 L restantes foram armazenados na estufa para que fosse iniciada uma nova adaptação de inóculo de segurança, para o caso de ocorrer perda de cultura durante a operação do reator, ou no caso de necessidade de complementação de concentração de material biológico.

O inóculo adicionado ao reator de leito fluidizado apresentou as seguintes características:

- SST = 144.655 mg/L
- SSF = 18.505 mg/L
- SSV = 127.650 mg/L

Assim as características físico-químicas médias nesta fase foram:

- SST = 26.083 mg/L
- SSF = 4.814 mg/L
- SSV = 21.269 mg/L

Para o desenvolvimento da pesquisa, o trabalho foi dividido em duas etapas: a aclimação em dois reatores estáticos de bancada, com volume útil de 5 L cada um, e a inoculação no reator de leito fluidizado.

A primeira etapa teve duração de 7 meses. Nesta fase, a cultura mista de bactérias a ser adaptada ao resíduo líquido de indústrias de refrigerante foi conseguida na ETE-Atuba Sul, SANEPAR, que opera com um reator anaeróbio de leito de lodo em fluxo ascendente (UASB). Durante os sete meses, a cultura foi mantida em um reator estático de bancada, e alimentado diariamente, com cargas orgânicas adequadas para esta fase.

Para que o inóculo fosse progressivamente adaptado ao resíduo e, portanto, não sofresse choques hidráulico nem orgânico, a alimentação do reator partiu de uma carga orgânica de 0,01 kg DQO/m³.d, tendo atingido, nesta fase, uma carga de 0,1 kg DQO/m³.d.

Para a partida do reator estático, foi inoculado um volume de lodo anaeróbio compatível com a concentração de sólidos voláteis de 5000 mg/L. O volume de alimentação diário de resíduo foi calculado em função da carga orgânica de partida de 0,01 kgDQO/m³.d em relação ao volume ocupado pelo inóculo.

Nesta fase, até a complementação dos volumes úteis dos dois reatores, o volume de alimentação diário variou em função da carga orgânica aplicada.

Quando foi atingido o volume útil do reator, de 5 L, os volumes injetados por dia foram mantidos constantes para cada carga orgânica aplicada.

As características físico-químicas do lodo, nesta fase, foram:

- SST = 4.482 mg/L
- SSF = 2.386 mg/L
- SSV = 2.496 mg/L

Considerando que os sólidos suspensos voláteis (SSV) representam indiretamente a concentração de bactérias, este parâmetro foi utilizado para o cálculo da concentração de inóculo a ser adicionado no reator.

Na segunda fase, um volume correspondente a 8,5 L que estava nos dois reatores estáticos foi transferido para o reator de leito fluidificado e os 1,5 L restantes foram armazenados na estufa para que fosse iniciada uma adaptação de segurança, se caso ocorresse a perda da cultura durante a operação do reator. Aos 8,5 L foram adicionados 1,5 L de cultura pura.

O inóculo adicionado apresentou as seguintes características:

- SST = 144.655 mg/L
- SSF = 18.505 mg/L
- SSV = 127.650 mg/L

Assim as características físico-químicas médias, utilizando a média ponderada em função do volume, nesta fase foram:

- SST = 26.083 mg/L
- SSF = 4.814 mg/L
- SSV = 21.269 mg/L

Os sólidos suspensos voláteis representam uma medida indireta da concentração de microrganismos.

4.3.1 - Acompanhamento da adaptação do inóculo

Os parâmetros físico-químicos adotados para o acompanhamento da performance do reator, na fase de aclimação foram o pH, a temperatura do meio, a alcalinidade total e a acidez volátil.

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental Prof. Francisco Borsani Netto - LABEAM/UFPR, de acordo com as técnicas do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al., 1999) .

Após a transferência da cultura aclimatada ao resíduo de refrigerantes para o reator de leito fluidificado, além dos parâmetros utilizados na fase de aclimação, foram analisados também, as temperaturas de entrada e saída do reator, as concentrações de sólidos suspensos totais, fixos e voláteis, as concentrações de matéria orgânica, representadas pelos valores das concentrações da demanda química de oxigênio, e das concentrações de carbono orgânico total, as concentrações de nitrogênio total e de fósforo total e a vazão, além do volume de gás produzido.

O pH e a temperatura foram determinados diariamente, pois são fundamentais para o controle das condições do meio. A determinação do pH foi realizada com pHmetro de bancada, marca PHTEK, modelo pHS-3B. A determinação da temperatura foi realizada com termômetro químico, com escala de 0 a 200 °C.

A vazão, da mesma forma, foi controlada diariamente. Num primeiro momento, na segunda fase do estudo, até a fixação completa dos microrganismos às partículas do suporte sólido, a velocidade de entrada do fluido, representada pela vazão hidráulica, adicionada da vazão de alimento, foi mantida um pouco abaixo da velocidade mínima de fluidização, para não permitir que a vazão de fluidização fosse estabelecida, para garantir que, na fase inicial, as células fossem adsorvidas pelas partículas do material suporte.

Nesta fase do estudo, as análises mais freqüentes foram as de alcalinidade total e acidez volátil realizadas de acordo com metodologia sugerida por Ripley et al (1986). Os dois valores oscilaram, mas a relação alcalinidade total/acidez volátil, apresentou um valor médio igual a 8,9. Esta relação foi o parâmetro de controle do processo utilizado para a identificação da estabilidade em relação ao consumo do substrato. A informação referente á relação alcalinidade total/acidez volátil serviu também para alterar a carga orgânica aplicada ao sistema.

Para a manutenção das condições de tamponamento do meio foi adicionado bicarbonato de sódio, na concentração de 80 mg/L, na proporção de 5 a 10 % do volume de alimento.

As análises de DQO e COT, para as concentrações influente e efluente, serviram para verificar a eficiência do sistema em relação à degradação da matéria orgânica presente em efluentes da fabricação de refrigerante. A análise de DQO foi realizada através do método de refluxo aberto, realizado de acordo com metodologia especificada no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al., 1999). A determinação das concentrações de COT foi realizada em equipamento analisador de carbono orgânico, marca Shimadzu, modelo TOC – V CPH. A metodologia de análise foi realizada de acordo com as especificações do manual do usuário do próprio equipamento (Shimadzu, 2003).

As análises de nitrogênio total e fosfato total serviram para avaliar a necessidade da adição de nutrientes. O cálculo para a verificação das concentrações para a adição de qualquer dos nutrientes foi de acordo com a relação $DBQ_5:N:P = 100:5:1$ (Pawlowski & Bório, 1975). Quando necessário, foram adicionados volumes compatíveis das soluções de hidróxido de amônio e/ou fosfato de potássio.

As análises das concentrações de nitrogênio total Kejdahl seguiram a metodologia titulométrica especificada pelo Standard Methods for the Examination of Water and

Wastewater (APHA et al., 1999). As análises para a determinação de fosfato total seguiram a metodologia espectrofotométrica especificada pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al., 1999) sendo realizadas em espectrofotômetro UV-visível, marca Shimadzu, modelo UV – 1601 PC, e as concentrações tendo sido calculadas em relação à curva padrão para este parâmetro.

4.4. Estudo cinético

Nas últimas décadas, diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos para representar as variações na eficiência de remoção de substrato, ou velocidade de consumo, em sistemas de tratamento de efluentes, sob diversas condições de operação.

Entretanto, segundo Wilson (1993), os modelos cinéticos de reações bioquímicas, em sistemas de tratamento de efluentes, geralmente são representados não só pelo modelo de Monod, mas também pelos modelos de primeira ordem ou de ordem zero.

Para o estudo cinético do processo anaeróbio de tratamento de efluentes líquidos da fabricação de refrigerantes, em função dos dados disponíveis, utilizaram-se os modelos de ordem zero e de primeira ordem conforme descrito no item 2.5.1 da revisão bibliográfica.

4.4.1. Procedimento Experimental

Foram realizados três ensaios para a obtenção dos pontos para análise da cinética do processo anaeróbio. Para isso, foi variada a concentração de DQO na alimentação e mantida constante a vazão de alimentação. Esta abordagem foi adotada devido à dificuldade de manipulação na regulagem da pinça que controlava a vazão de entrada, pois a mangueira de silicone possuía uma parede grossa, e a pinça de Hoffman utilizada, não permitiu ajustes no diâmetro da mangueira que mantivessem as condições de fluidização necessárias para a operação. A adoção desta alternativa possibilitou as seguintes cargas orgânicas 0,25, 0,7 e 1,8 kg DQO/m³ dia.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e discussões

O experimento foi iniciado determinando-se as condições de trabalho, com um reator de leito fluidificado, que foi projetado baseado na revisão bibliográfica realizada e adaptado de Braga (1989), de maneira que satisfizesse um grau de confiabilidade compatível com as necessidades do estudo, pois, era exigido deste equipamento, que trabalhasse ininterruptamente com o mínimo possível de falhas.

O RALF foi um sistema difícil de operar, pois se tornou necessário dotá-lo de uma série de controles para garantir o seu desempenho. Entretanto, quando foram superadas as dificuldades que se apresentaram, em todos os pontos passíveis de falhas elétricas, mecânicas e/ou hidráulicas, o equipamento passou a responder adequadamente.

Nesta fase do estudo não foi permitido o estabelecimento da velocidade mínima de fluidização para impedir que as células fossem carreadas com o fluxo, o que prejudicaria a possibilidade de formação da biopartícula. Entretanto, ocorreu uma expansão do leito em torno de 20 %, característica da diminuição da densidade das partículas do suporte sólido, o que indica uma tendência à formação de biofilme.

5.1 – Monitoramento do sistema

O RALF projetado, construído e em operação visando a redução da concentração de matéria orgânica presente em efluentes líquidos de indústria de refrigerantes, com utilização de areia como material suporte foi monitorado para acompanhar a variação de diversos parâmetros, como: pH, temperatura de entrada e saída, relação alcalinidade total/acidez volátil, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e conjunto de sólidos suspensos.

A operação do sistema, após a adaptação do inoculo em reator estático de bancada, estendeu-se por 37 dias. Durante o período experimental, foi observado o estabelecimento de um pequeno gradiente de temperatura no interior do reator, com temperatura de entrada de 35 °C e saída em 34 °C. Estas temperaturas mantiveram-se com pequenas variações ($\pm 0,5$ °C) durante todo o período do experimento. O pH apresentou um valor médio de 6,8, que é favorável ao crescimento bacteriano em processo anaeróbio, com um máximo de 6,9 e um mínimo de 6,7.

Para o estudo cinético, foram realizados três ciclos. Cada ciclo foi determinado pela mudança de carga orgânica aplicada, sendo que o ciclo seguinte iniciava quando o sistema alcançava condições estáveis em termos de remoção de DQO e COT. As análises de

alcalinidade total e acidez volátil foram realizadas para acompanhar a capacidade de tamponamento do sistema.

Logo após a transferência do inoculo do reator estático de bancada para o RALF, por três dias o sistema operou sem ser alimentado, para diminuir os choques, hidráulico e de carga orgânica, resultantes da fluidização e das cargas orgânicas subseqüentes. Pós este período iniciou-se a alimentação com a carga que estava sendo aplicada ao reator estático que era de 0,1 kg DQO/m³.d. Esse procedimento permaneceu até o 11º dia. A seguir, serão descritos todos os ciclos, separadamente, com seus respectivos parâmetros de monitoramento.

5.1.1 – 1º Ciclo

O 1º ciclo iniciou-se no 12º dia e correspondeu à carga orgânica de 0,25 kg DQO/m³.d que durou 8 dias. As análises de DQO, COT, alcalinidade total/acidez volátil foram realizadas com frequência praticamente diária e a remoção média da DQO foi de 59 % ($\sigma = 10,9$), a de COT foi 75,5 % ($\sigma = 4,3$), e a relação alcalinidade total/ acidez volátil média foi de 12 ($\sigma = 1,9$)

A Figura 5.1 apresenta os valores obtidos para a variação da DQO afluente e efluente.

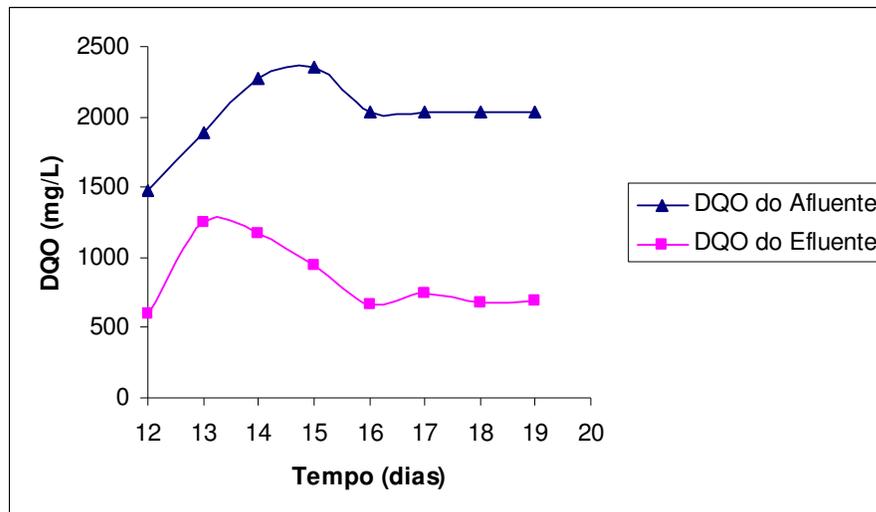


Figura 5.1. Valores da DQO para o afluente e o efluente durante o 1º ciclo

Conforme pode ser observado na Figura 5.1, os valores da DQO afluente variaram com o tempo, por esta razão, foi necessária a análise diária deste parâmetro. O maior valor registrado para o afluente, neste ciclo, foi de 2.352 mg/L no 15º dia e o mínimo de 1.480 mg/L no 12º dia. Quanto aos valores da DQO do efluente, pode-se notar a oscilação nos primeiros dias de operação deste ciclo, o que era de se esperar, pois houve a perturbação do

sistema. Nos últimos dias do ciclo, pode ser observada a estabilidade dos valores, indicando que o sistema alcançou condições estáveis em termos de remoção de DQO, permitindo que o próximo ciclo fosse iniciado. O valor mínimo registrado para a DQO do efluente neste ciclo foi de 592 mg/L no 12º dia e o máximo de 1.254 mg/L no 13º dia.

A Figura 5.2 apresenta os valores obtidos para o COT afluente e efluente.

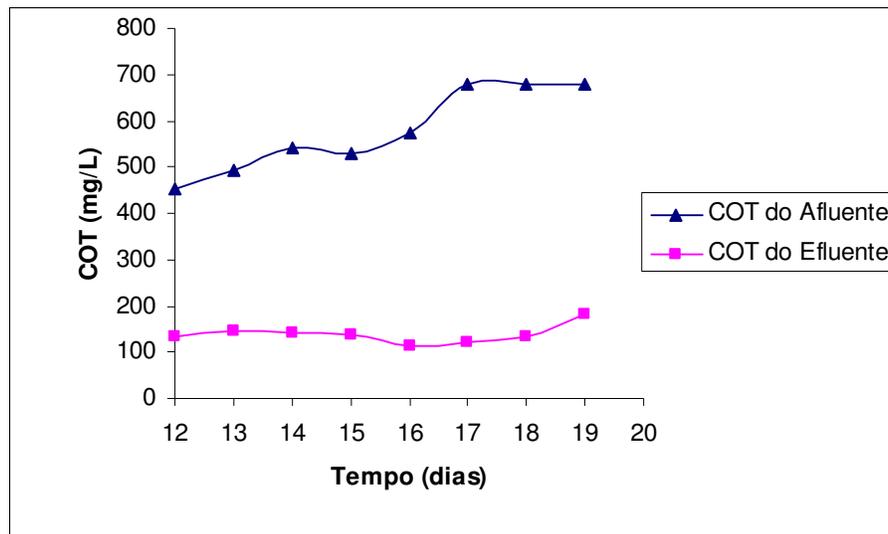


Figura 5.2. Valores do COT para o afluente e o efluente durante o 1º ciclo

Observando a Figura 5.2, pode-se verificar que os valores de COT do afluente sofreram leves aumentos com o tempo, assim, por esta razão, mais uma vez, foi necessária a análise diária deste parâmetro.

Em função da observação da variação na concentração de ambos parâmetros em todos os ciclos, foi necessário realizar análises praticamente diárias do afluente. O maior valor registrado para o afluente, neste ciclo, foi de 677,1 mg/L nos 17º, 18º e 19º dia e o mínimo de 452,8 mg/L no 12º dia. Quanto aos valores de COT efluente, houve pouca oscilação, indicando a boa adaptação do sistema à carga aplicada. O valor máximo registrado para o COT do efluente neste ciclo foi de 181 mg/L no 19º dia e o mínimo de 114,5 mg/L no 16º dia.

Assim como ocorreu com a remoção de DQO, nos últimos dias do ciclo, pode-se observar a estabilidade dos valores, indicando que o sistema alcançou condições estáveis também em termos de remoção de COT e assim foi possível iniciar o ciclo seguinte.

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam as variações de concentração em relação a DQO e ao COT para o afluente e para o efluente:

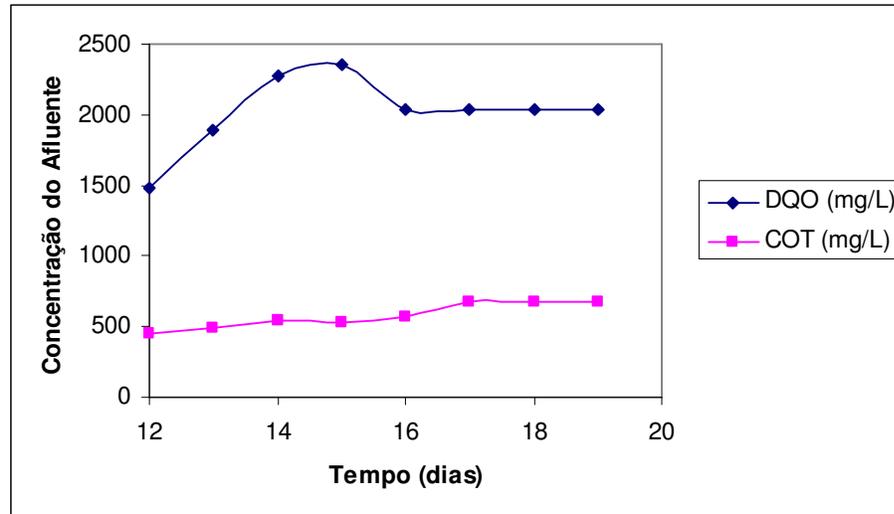


Figura 5.3. Concentração do afluente em termos de DQO e COT durante o 1º ciclo

Enquanto a análise da DQO determina a quantidade de oxigênio necessário para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica contida numa amostra, a análise do COT representa a soma de todos os carbonos ligados organicamente em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas, fornecendo assim mais diretamente a quantidade de matéria orgânica presente. Portanto, espera-se que exista uma relação entre estas duas medidas.

A concentração média do afluente para o 1º ciclo foi de 2.019 mg/L ($\sigma = 246$) em termos de DQO e de 575,8 mg/L ($\sigma = 83,63$) em termos de COT. A Figura 5.3 mostra que houve uma oscilação maior em termos de DQO que em relação ao COT, o que também pode ser comprovado pela diferença verificada entre os desvios padrões apresentados. Pode-se observar, ainda da Figura 5.3, que quando os valores de DQO estabilizaram os de COT também se tornaram estáveis.

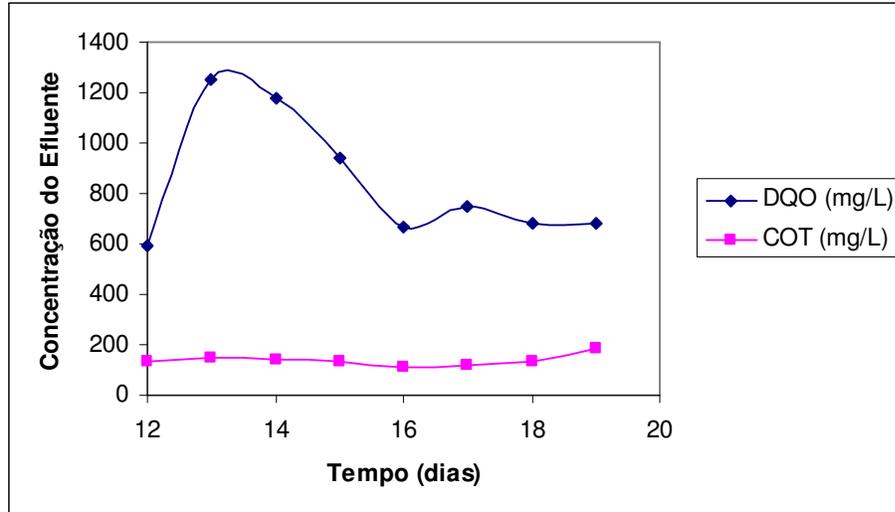


Figura 5.4. Concentração do afluente em termos de DQO e COT durante o 1º ciclo

Observando a Figura 5.4 pode-se notar que, embora nos primeiros dias de operação, tenha havido uma oscilação maior nas concentrações de DQO, a partir do 17º dia pode-se observar que as concentrações de saída, tanto em termos de DQO como de COT, apresentaram certa estabilidade, indicando assim o fim do primeiro ciclo. A concentração média do efluente para o 1º ciclo foi de 842,3 mg/L ($\sigma = 235,8$) em termos de DQO e de 124,8 mg/L ($\sigma = 18,9$) em termos de COT.

Os percentuais de remoção da matéria orgânica, medida em termos de DQO e COT, em relação à entrada e saída, podem ser observados na Figura 5.5.

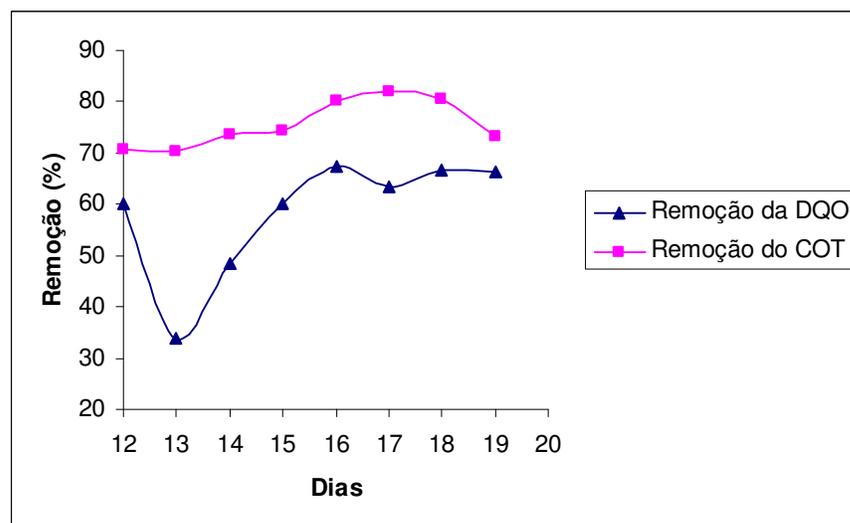


Figura 5.5. Porcentagem de remoção de matéria orgânica durante o 1º ciclo

O maior percentual de remoção durante o primeiro ciclo, em termos de DQO foi observada no 16º dia com um valor de 68 % e a mínima de 34 % no 13º dia. Em termos de COT, o valor máximo foi de 82 % no 17º dia e o mínimo foi de 70 % também no 13º dia.

Os valores da relação alcalinidade total/ acidez volátil oscilaram sensivelmente, entretanto, esteve na faixa operacional adequada, ou seja, acima de 10 (Braga, 1989), durante quase todo o ciclo. O valor máximo alcançado foi de 13, alcançada no 17º dia e o mínimo de 7,68 no 12º dia.

Os valores da relação alcalinidade total/ acidez volátil durante o primeiro ciclo são apresentados na Figura 5.6.

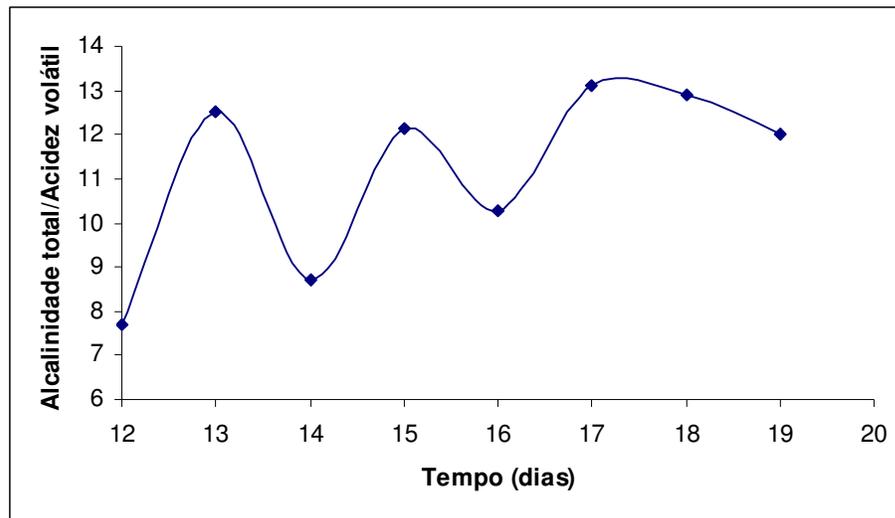


Figura 5.6. Valores da relação alcalinidade total/acidez volátil durante o 1º ciclo

Para o fim deste ciclo, os valores dos SST, SSF e SSV para o afluente e o efluente são apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de sólidos ao fim do 1º ciclo

	SST (mg/L)	SSF(mg/L)	SSV(mg/L)
Afluente	260	110	160
Efluente	210	110	100
Remoção (%)	19	0	37,5

A degradação da matéria orgânica é caracterizada pela remoção de DBO, DQO, COT e de sólidos voláteis. Dos 70 % de sólidos voláteis presentes no esgoto doméstico, por exemplo, 50 % estão presentes nos sólidos em suspensão, ou seja, aproximadamente 70 % do total de

sólidos voláteis. Por isso a análise de sólidos em suspensão é mais importante se comparada à análise de sólidos dissolvidos. Como era esperado, embora o sistema tenha apresentado percentuais de remoção de DQO e COT razoáveis no primeiro ciclo, a remoção de sólidos em suspensão foi razoavelmente baixa, visto que esta não é característica do sistema de tratamento utilizado, não apresentando nenhuma remoção com relação aos SSF, conforme apresentado na Tabela 2.

5.1.2 – 2º Ciclo

A partir do 20º dia iniciou-se o 2º ciclo, que correspondeu à carga orgânica de 0,7 kg DQO/m³.d. Este ciclo teve a duração de 13 dias e, da mesma forma que no ciclo anterior, as análises de DQO, alcalinidade total/acidez volátil foram realizadas praticamente com frequência diária.

Para este ciclo, a remoção média da DQO foi de 86 % ($\sigma = 6,05$), a de COT foi 80 % ($\sigma = 6,31$) e a relação alcalinidade total/ acidez volátil média foi de 10 ($\sigma = 3,29$).

A Figura 5.7 apresenta os valores obtidos para a DQO do afluente e do efluente.

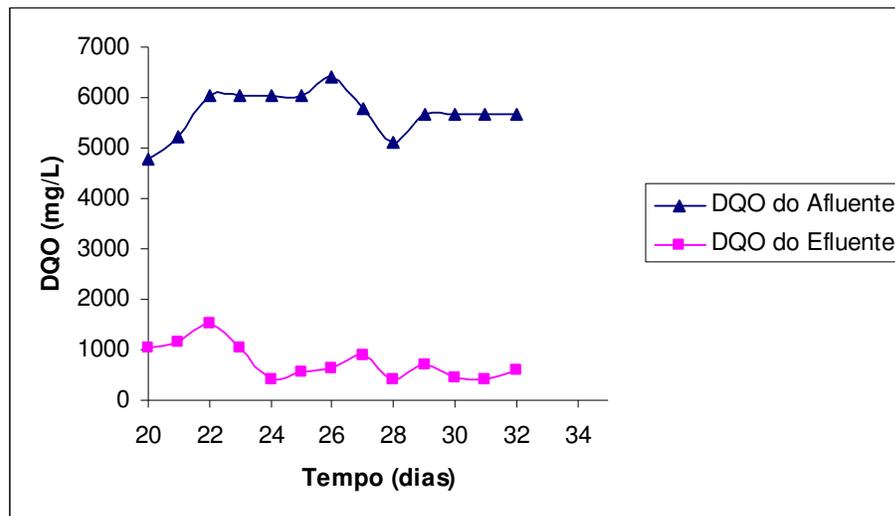


Figura 5.7. Valores da DQO para o afluente e o efluente durante o 2º ciclo

Observando a Figura 5.7, pode-se notar que as concentrações de DQO do afluente e do efluente sofreram oscilações. Para o afluente, o valor máximo registrado neste ciclo foi de 6.400 mg/L no 26º dia, enquanto que o mínimo foi de 4.761 mg/L no 20º dia. Para o efluente, o valor máximo registrado foi de 1.507 mg/L no 22º dia e mínimo de 400 mg/L nos 24º, 28º e 31º dias.

A Figura 5.8 apresenta os valores obtidos para o COT do afluente e do efluente:

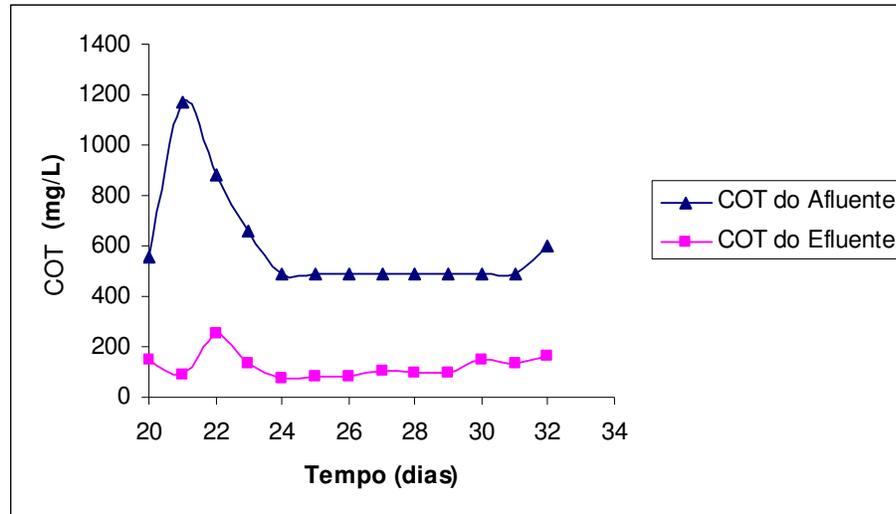


Figura 5.8. Valores do COT para o afluente e o efluente durante o 2º ciclo

Devido a problemas operacionais, do 24º até o 31º dia de operação, os valores do COT de entrada foram considerados constantes, enquanto as amostras de saída foram acondicionadas para que fossem analisadas assim que possível, o que ocorreu no 32º dia, assim, a estabilidade em relação ao afluente, apresentada na Figura 5.8 é devida ao problema ocorrido. O valor máximo registrado foi de 1.173 mg/L no 21º dia e o mínimo de 491,2 mg/L do 24º ao 31º dia. Para os valores do COT do efluente, também se pode notar que houve pequena oscilação, porém isto pode ser atribuído ao bom desempenho do sistema, indicando, também, que estas amostras foram acondicionadas de forma apropriada.

Neste ciclo, o valor máximo de COT para o efluente foi de 248,7 mg/L no 22º dia e o mínimo foi de 79,24 mg/L no 24º dia.

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam a variação das concentrações de DQO e COT para o afluente e para o efluente:

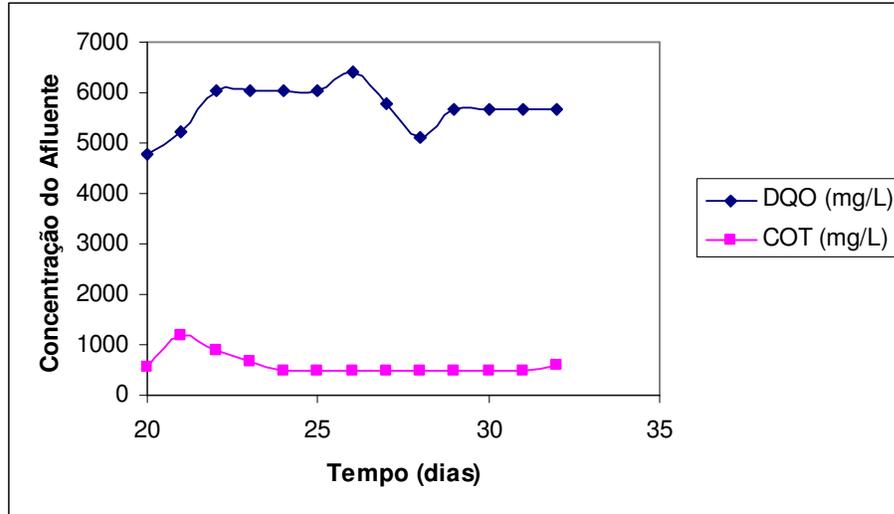


Figura 5.9. Concentração do afluente em termos de DQO e COT durante o 2º ciclo

A concentração média do afluente para o 2º ciclo foi de 5.700 mg/L ($\sigma = 426,52$) em termos de DQO e de 600,17 mg/L ($\sigma = 197,29$) em termos de COT. Mais uma vez, pelos desvios padrões apresentados e também pela observação da Figura 5.9 pode-se notar que a concentração de DQO oscilou de maneira mais acentuada do que as concentrações de COT.

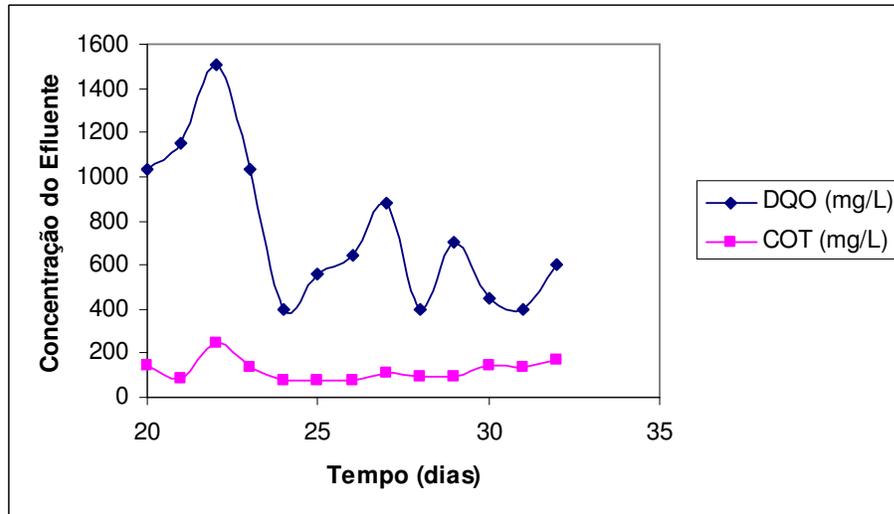


Figura 5.10. Concentração do efluente em termos de DQO e COT durante o 2º ciclo

A concentração média do efluente para o 2º ciclo foi de 749,8 mg/L ($\sigma = 332,59$) em termos de DQO e de 121,92 mg/L ($\sigma = 46,86$) em termos de COT. Observando a Figura 5.10 e comparando os desvios padrões apresentados nos ciclos 1 e 2, pode-se notar que a oscilação das concentrações da DQO e do COT neste ciclo foi maior do que a observada no 1º ciclo.

Isto pode estar relacionado ao aumento de constituintes inorgânicos, devido à adição de refrigerante, que podem ser oxidados e interferir no resultado final.

Conforme citado anteriormente, espera-se que haja uma relação entre COT e DQO, porém este efeito não foi tão presente na concentração de COT. A partir do 30º dia de operação, com a observação da diminuição da oscilação das concentrações da DQO e da diminuição das alterações nas concentrações de COT, foi considerado que o ciclo estava entrando em sua fase final.

Os percentuais de remoção da matéria orgânica, medida em termos de DQO e COT, em relação à entrada e saída, são apresentados na Figura 5.11.

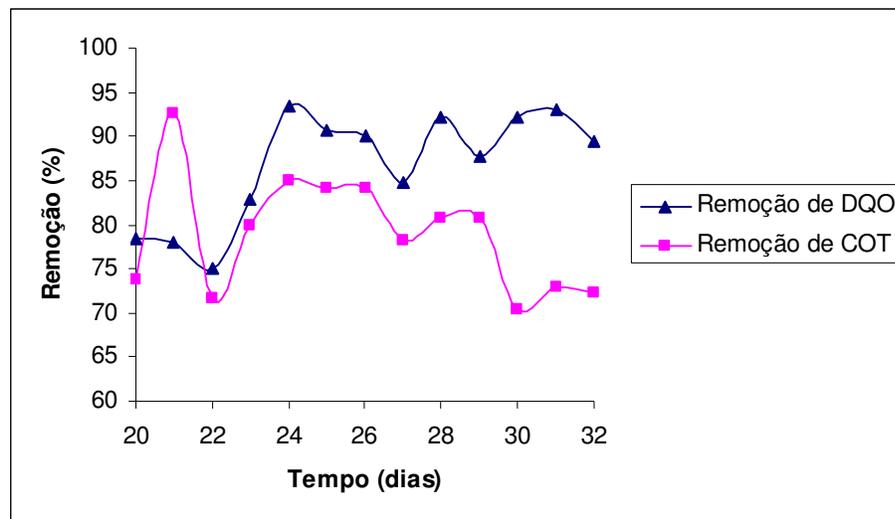


Figura 5.11. Percentual de remoção de matéria orgânica durante o 2º ciclo

O maior percentual de remoção durante o segundo ciclo, em termos de DQO foi observado no 24º dia com um valor de 93,36 % e a menor foi de 75 % no 22º dia em termos de COT, o máximo foi de 92,7 % no 21º e o mínimo de 70,5 % no 30º dia.

Os valores da relação alcalinidade total/ acidez volátil durante o segundo ciclo podem ser observados na Figura 5.12.

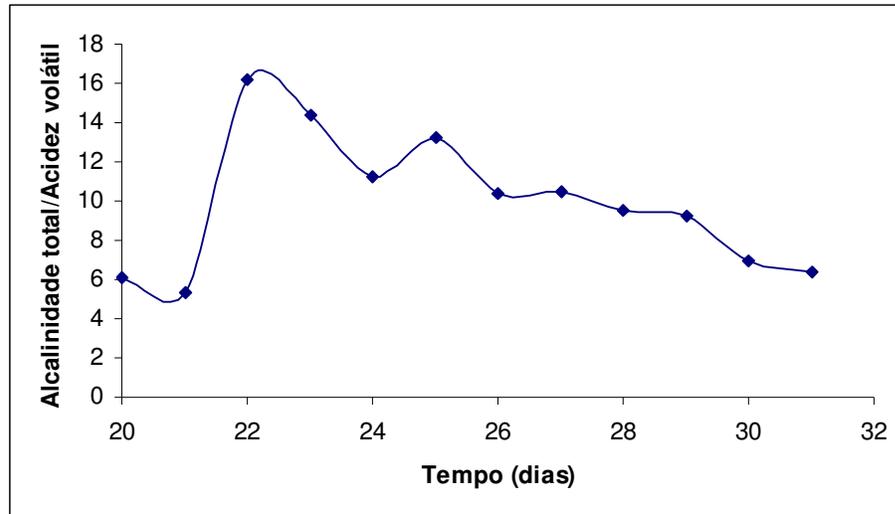


Figura 5.12. Valores da relação alcalinidade total/acidez volátil durante o 2º ciclo

O valor máximo alcançado durante o segundo ciclo foi de 16, que ocorreu no 23º dia. Nos dias seguintes, observou-se uma queda progressiva no valor da relação alcalinidade total/acidez volátil, porém, devido à não ocorrência de oscilações significativas na remoção de DQO e COT, optou-se pelo início do próximo ciclo.

Para o fim deste ciclo, os valores dos SST, SSF e SSV para o afluente e o efluente são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de sólidos ao fim do 2º ciclo

	SST (mg/L)	SSF(mg/L)	SSV(mg/L)
Afluente	147,619	14,285	133,333
Efluente	140,909	36,363	104,545
Remoção (%)	4,5	- 1,55	27,5

Novamente a remoção de sólidos foi baixa, apresentando valores menores do que no 1º ciclo. Essa baixa remoção de sólidos conforme citado anteriormente, já era esperada pelo fato de se tratar de efluentes industriais e devido ao tipo de sistema de tratamento utilizado. Quanto ao valor negativo obtido para os SSF no 2º ciclo, este pode ter sido ocasionado por um erro experimental.

Comparando os valores dos sólidos do afluente no 2º ciclo com aqueles do 1º ciclo (Figura 5.13), observa-se que a concentração de todas as espécies de sólidos diminuiu no 2º ciclo em relação ao 1º ciclo. Tal fato pode ser atribuído à adição de refrigerante que foi

adotada para que cargas orgânicas maiores fossem obtidas, pois com adição de refrigerante, que provavelmente não contém sólidos em suspensão, houve a diluição dos sólidos presentes no resíduo, tornando a concentração menor.

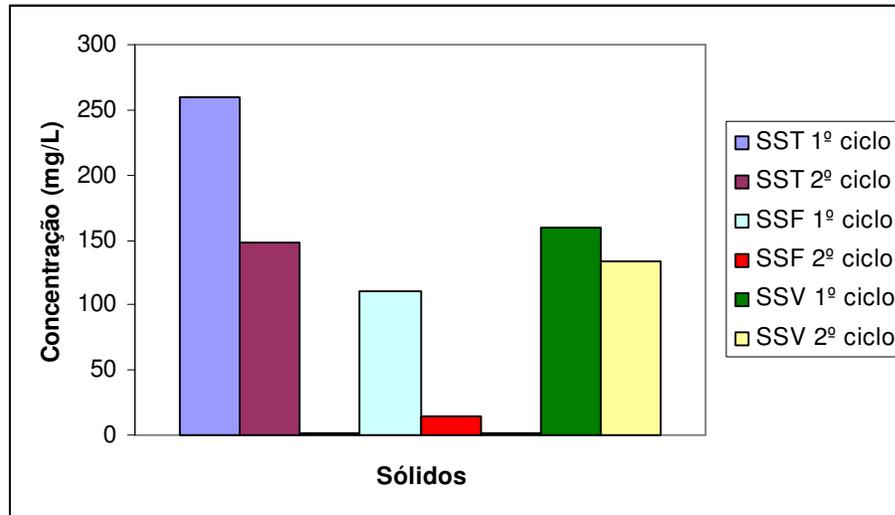


Figura 5.13. Concentrações de sólidos nos 1º e 2º ciclos

5.1.3 – 3º Ciclo

O 3º ciclo teve início no 33º dia de operação. A carga orgânica correspondente para este ciclo foi de 1,8 kg DQO/m³.d, e teve a duração de 5 dias.

A relação alcalinidade total/acidez volátil média foi de 5,5 ($\sigma = 0,508$) caracterizando-se como o menor valor registrado durante todo o período de operação do sistema.

A remoção média da DQO foi de 94 % ($\sigma = 2,02$) e a de COT foi 93,5 % ($\sigma = 2,66$), ambos atingindo os maiores valores observados durante toda a operação do sistema.

A Figura 5.14 apresenta os valores obtidos para as concentrações da DQO do afluente e do efluente.

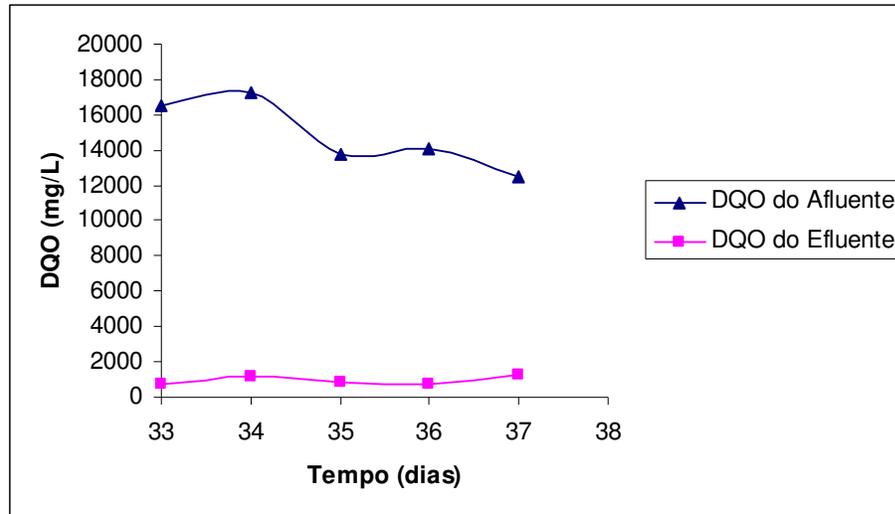


Figura 5.14. Valores da DQO para o afluente e o efluente durante o 3º ciclo

Observando a Figura 5.14, pode-se notar que as concentrações de DQO do afluente continuaram a oscilar, tendo apresentado um valor máximo de 17.280 mg/L no 34º dia e o mínimo de 12.480 mg/L no último dia de avaliação do 3º ciclo.

Embora este tenha sido o menor ciclo do experimento, pode ser observado que a DQO do efluente sofreu poucas alterações, indicando a estabilidade e a eficiência do sistema, mesmo com a elevação das cargas orgânicas aplicadas. O valor máximo para a DQO do efluente foi de 1.280 mg/L no último dia de análise e o mínimo foi de 720 mg/L nos 33º e 36º dias.

A Figura 5.15 apresenta os valores obtidos para o COT do afluente e do efluente para o 3º ciclo.

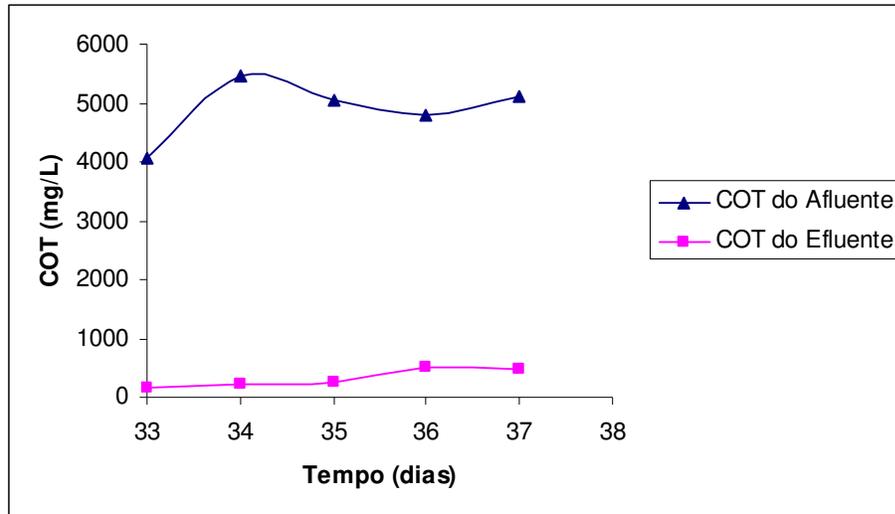


Figura 5.15. Valores do COT para o afluente e o efluente durante o 3º ciclo

Como pode ser observado através da Figura 5.15, as concentrações de COT do afluente apresentaram valores aproximados, com um máximo de 5.467 mg/L no 34º dia e um mínimo de 4.063 no 33º. Para os valores do COT do efluente, o valor máximo foi 495 mg/L no 36º dia e o mínimo de 171 mg/L, também no 33º dia.

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam as variações de concentração da DQO e de COT para o afluente e para o efluente.

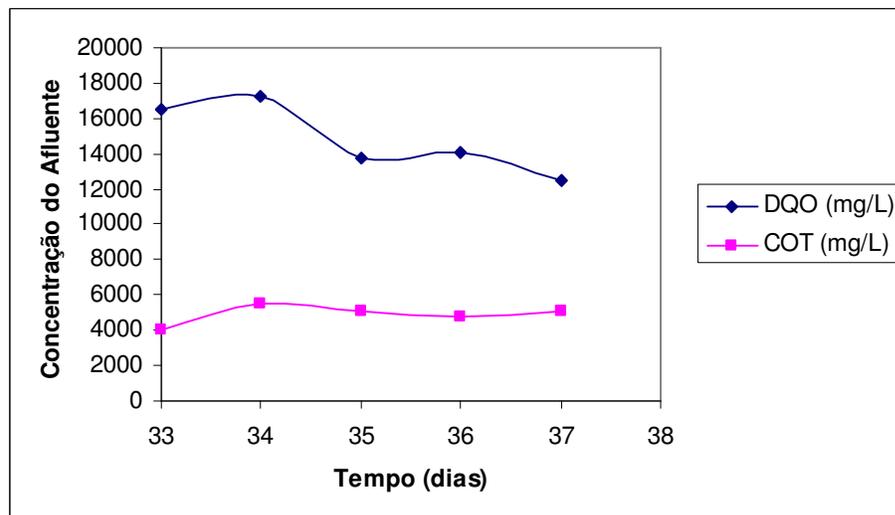


Figura 5.16. Concentração do afluente em termos de DQO e COT durante o 3º ciclo

A concentração média do afluente para o 3º ciclo foi de 14.816 mg/L ($\sigma = 1.786,2$) em termos de DQO e de 4.893,4 mg/L ($\sigma = 468,49$) em termos de COT. Embora a Figura 5.16

leve-no a achar que as concentrações de DQO e COT neste ciclo tenham oscilado menos que nos anteriores, a análise dos desvios padrões apresentados, torna claro que este foi ciclo com maior oscilação o que pode estar relacionado ao aumento da quantidade de refrigerante degaseificado adicionado. A observação direta desta maior oscilação, não foi possível ser diretamente pela figura correspondente, assim como nos dois ciclos anteriores, devido a curta duração deste ciclo e também por problemas relacionados a escala utilizada na construção da figura.

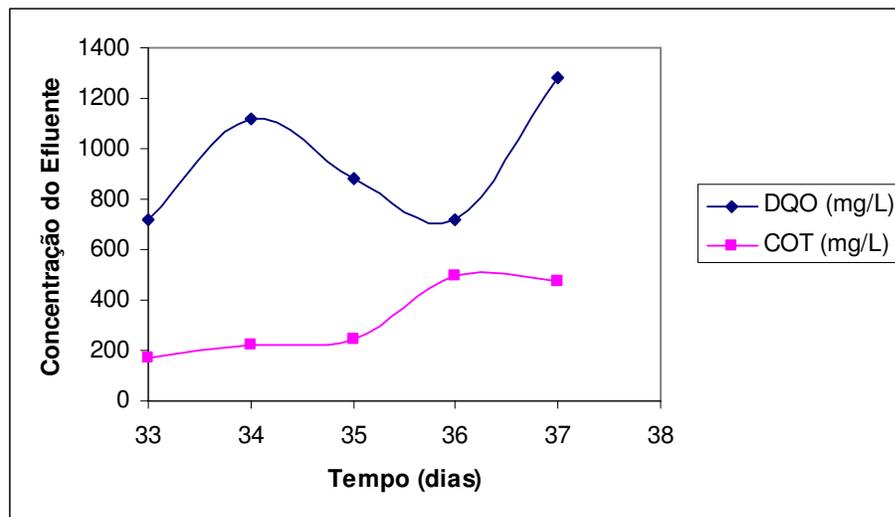


Figura 5.17. Concentração do efluente em termos de DQO e COT durante o 3º ciclo

Observando a Figura 5.17 pode-se notar que houve uma espécie de inversão de comportamento nas concentrações de DQO e COT do efluente. Tal fato pode estar relacionado à adição de refrigerante, que foi bem superior à adição do ciclo anterior. Seria necessário, portanto, um prolongamento deste ciclo e caracterização do resíduo alimentado (refrigerante + efluente) para que se pudesse chegar entender adequadamente os processos que possam ter ocorrido no sistema.

A concentração média do efluente para o 3º ciclo foi de 944 mg/L ($\sigma = 222,85$) em termos de DQO e de 321 mg/L ($\sigma = 134,2$) em termos de COT.

Os percentuais de remoção da matéria orgânica, determinados em termos de DQO e COT, em relação à entrada e à saída do reator, são apresentados na Figura 5.18.

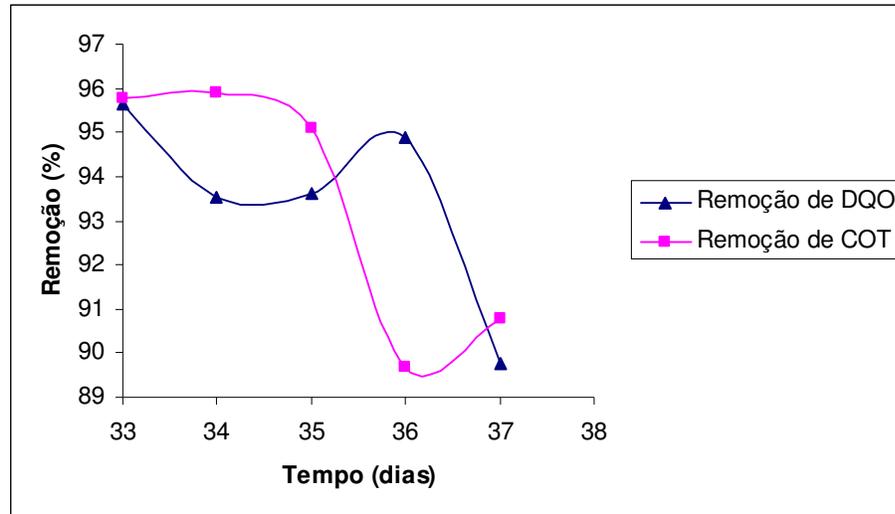


Figura 5.18. Percentual de remoção de matéria orgânica durante o 3º ciclo

O percentual de remoção durante o terceiro ciclo, em termos de DQO variou entre 89,7 % no 37º dia e 95,6 % no 33º dia e, em termos de COT, variou entre 89,7 % no 36º dia e 96 % no 34º dia. Neste ciclo, os valores de remoção de DQO e COT coincidiram, além de terem sido os maiores percentuais de remoção alcançados durante todo experimento. Porém, neste estudo, não foi analisada a influência do tempo de cada ciclo, assim não foi possível determinar a capacidade de manutenção dos percentuais de remoção ao longo do tempo.

Comparando os valores de remoção de DQO e COT com os da Tabela 4, em que são apresentados alguns percentuais de remoção encontrados na literatura, pode-se perceber que os valores encontrados para este trabalho são coerentes com o esperado.

Tabela 4. Percentuais de remoções de DQO/COT alcançados para diferentes efluentes utilizando reator de leito fluidizado

Efluente	Carga orgânica	Remoção DQO	Remoção TOC	Autor
Sintético contendo corante têxtil	1-8 g DQO/l.dia ⁻¹	Entre 5 e 35%	-	Kapdan (2005)
Destilaria	22 g/l.dia ⁻¹	-	93,9 %	Kida et. al. (1995)
Palm oil mill	10 g DQO/l. dia ⁻¹	> 90 %		Borja & Banks (1995)
Têxtil	3 kg DQO/m ³ . dia ⁻¹	82 %	-	Sen & Demirerb (2003)
Vinhedos	4.5 kg COT/m ³ .dia ⁻¹	-	85 %	Garcia et. al. (1998)
Sintético	5000 mg COT/L	-	> 97 %	Hsu & Shieh (1992)
Vinhedos	5,88 kg DQO/m ³ .dia ⁻¹	96,5 %	-	Perez et. al. (2001)

Entretanto, não foi possível encontrar literatura nenhuma referência à análise dos percentuais de remoção da DQO e COT simultaneamente, assim, não foi possível comparar os resultados obtidos neste trabalho.

Os valores da relação alcalinidade total/ acidez volátil durante o terceiro ciclo são apresentados na Figura 5.19.

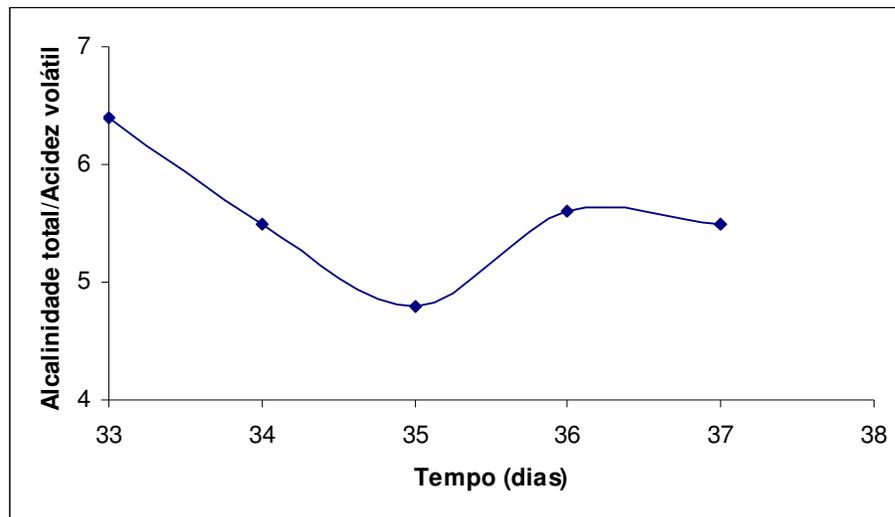


Figura 5.19. Valores da relação alcalinidade total/acidez volátil durante o 3º ciclo

Como citado anteriormente, a relação alcalinidade total/acidez volátil apresentou valores menores ao fim do 2º ciclo e continuou a diminuir durante o 3º ciclo, o que justificou a adição de bicarbonato de sódio, no 34º dia de operação, juntamente com a alimentação, para recuperar as condições de tamponamento do sistema. Somente no 38º dia foi observado um aumento significativo da relação, porém a partir deste dia, o estudo relacionado à remoção de DQO e COT já havia sido encerrado.

É importante salientar que, embora tenha sido observado diminuição nos valores da relação alcalinidade total/acidez volátil, o pH do sistema não sofreu alteração significativa, tendo se apresentado na faixa de 6,7 e 6,9.

Para este ciclo, os valores dos SST, SSF e SSV não foram determinados.

5.1.4 – Visão geral do período experimental

Para se ter uma idéia global do processo durante todo o período experimental, fez-se necessário reunir os três ciclos, dispendo-os de forma contínua, conforme apresentado na Figura 5.20:

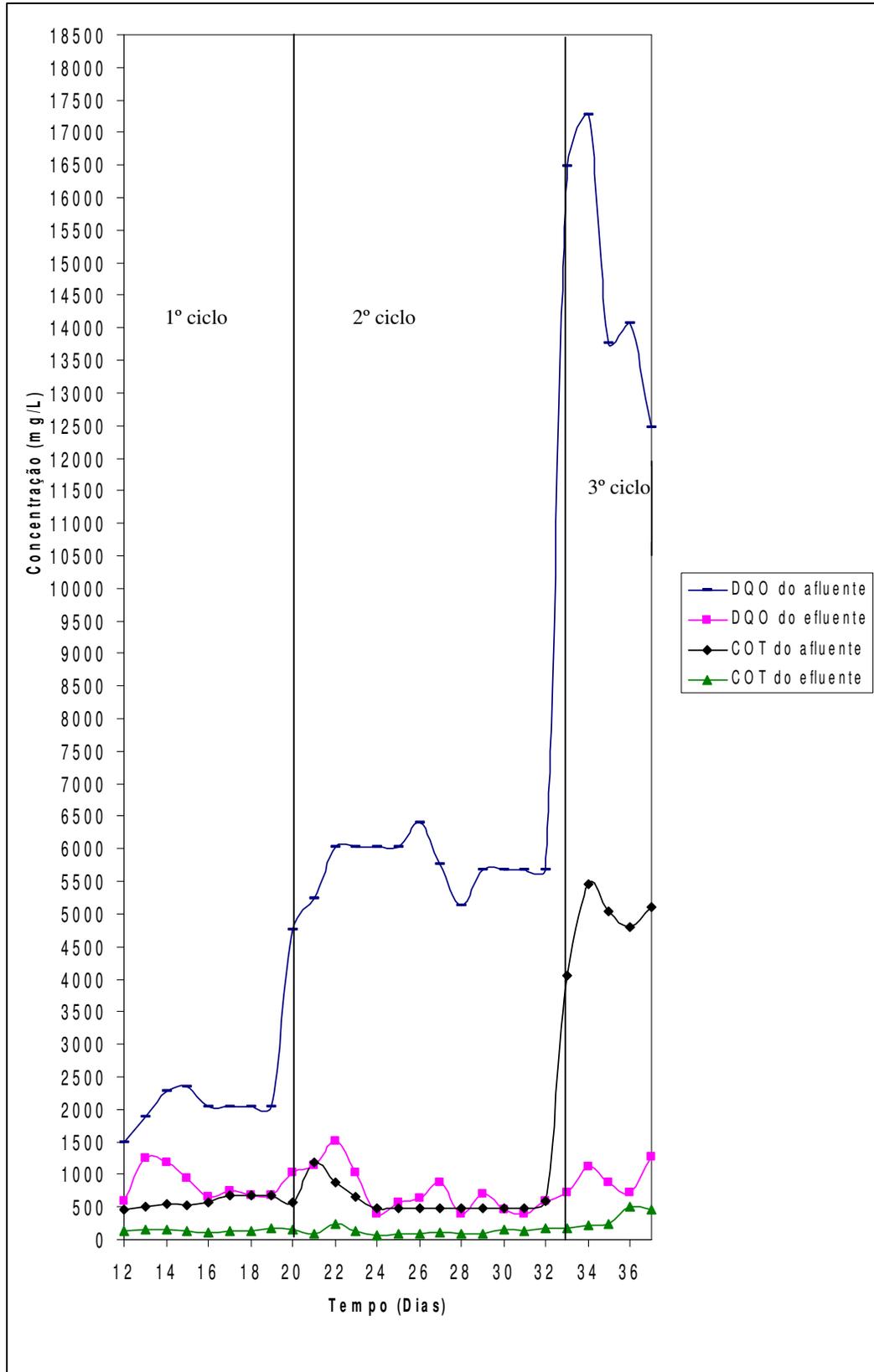


Figura 5.20. Visão geral do comportamento do sistema

Observando a Figura 5.20, pode-se notar que ao início de cada ciclo ocorrem picos, o que já era de se esperar devido à perturbação do sistema pelo aumento da carga orgânica aplicada.

Para auxiliar a análise global, reuniu-se todos os desvios padrões do processo, conforme mostra a Tabela 5:

Tabela 5. Desvios padrões apresentados durante todo o processo

Ciclos	Desvio Padrão para DQO		Desvio Padrão para o COT	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
1°	246	235,8	83,63	18,9
2°	426,5	332,59	197,29	46,86
3°	1.786,2	222,85	468,49	134,2

Analisando conjuntamente a Figura 5.20 e a Tabela 5, podemos observar que o sistema respondeu melhor em termos de estabilização de remoção de COT que em termos de DQO. Tal resultado pode ser deduzido a partir da observação dos desvios padrões do efluente em termos de COT serem sempre inferiores aos apresentados pelo efluente em termos de DQO e também pela observação direta da Figura 5.20. Além disso, é provável que, a relação esperada entre COT e DQO não exista, mesmo ambos os parâmetros estarem teoricamente ligados.

Em relação à análise do desempenho do sistema em termos de percentuais de remoção de DQO e COT, a Figura 5.21 reúne todos os percentuais obtidos ao longo de todo o período experimental.

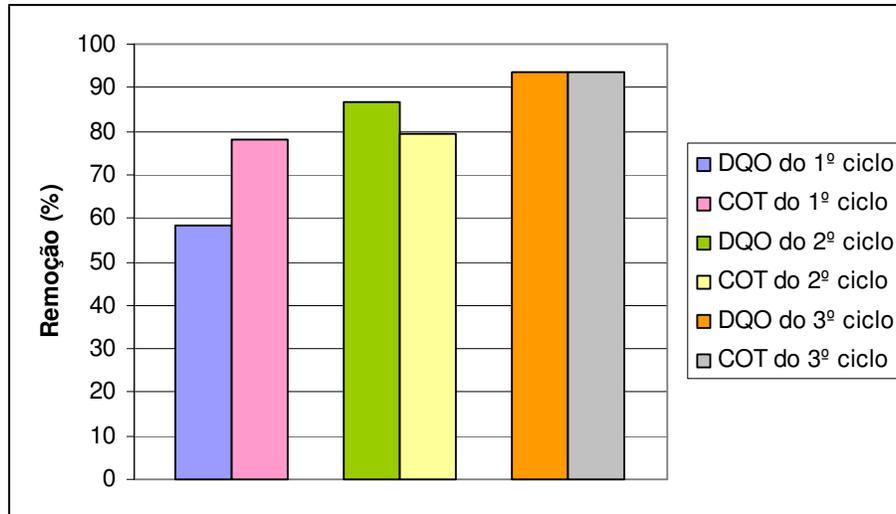


Figura 5.21. Comparação entre as variações de remoção entre os ciclos

Observando a Figura 5.21, pode-se observar que tanto o percentual de remoção da DQO quanto o de COT aumentaram ao longo da operação do sistema, mesmo com o aumento da carga orgânica aplicada, o que indica a crescente adaptação do inóculo ao longo do experimento. Também pode ser observado que houve uma inversão nos percentuais de remoção da DQO e do COT. No primeiro ciclo, o sistema apresentou maior eficiência em relação à remoção de COT do que em relação à DQO. No segundo ciclo, a remoção de DQO foi superior a de COT e, no terceiro ciclo, a remoção foi praticamente a mesma. Desta forma, pode supor que a mudança ocorrida no segundo ciclo tenha relação direta com adição refrigerante, na tentativa de aumentar a carga orgânica aplicada, pois é sabido que o refrigerante é rico em açúcar e pode ter influenciado esta mudança. O efeito do açúcar pode também ter mascarado os resultados de remoção do 3º ciclo, porém, para se ter essa certeza seria necessário uma caracterização do refrigerante bem como do efluente bruto.

Para se obter resultados mais razoáveis e confiáveis seria aconselhável o aumento na duração do 3º ciclo, para verificar se ocorreria alguma mudança significativa no sistema e se o comportamento do mesmo seguira o comportamento apresentado no 2º ciclo, ou seja, maior remoção de DQO que de COT, visto que no 3º ciclo continuou sendo adicionado o refrigerante.

5.2 – Produção de biogás

O sistema de medição de gás apresentou vários problemas. Somente a partir do 25º dia de operação, após alguns ajustes, este equipamento forneceu resultados coerentes para o volume de gás resultante do tratamento anaeróbio dos efluentes de indústrias de refrigerantes.

O volume médio de gás produzido foi de 1,2 L/dia.

Não foi possível determinar a composição do gás produzido devido à indisponibilidade de um cromatógrafo a gás, para análise de amostras gasosas. Assim, não podemos analisar qual a produção real de biogás (CH₄ e CO₂) exata, visto que no volume de gás produzido, podem estar presentes outros gases residuais resultante de algum distúrbio ocorrido durante o processo da digestão anaeróbia.

5.3 – Estudo cinético

Inicialmente, para a determinação da velocidade de consumo de substrato, em termos de DQO, no processo de tratamento de efluentes de indústrias de refrigerante, foi testado primeiramente o modelo de ordem zero.

Aplicando-se a Equação (2) para cada ciclo, com suas respectivas concentrações de matéria orgânica no afluente e no efluente, bem como os seus respectivos tempos de duração, foram obtidos os seguintes resultados para a constante cinética k, conforme descrito na Tabela 6.

$$S = S_0 - k.t \quad (2)$$

Tabela 6. Valores de k para os ciclos de operação

Ciclos	k (mg/L.d)
1º ciclo	147,12
2º ciclo	382,2
3º ciclo	2774,4

De acordo com Mendonça (2002), para uma reação ser classificada como ordem zero, a velocidade independe da concentração do substrato, variando linearmente com o tempo, portanto, se o modelo de ordem zero descrevesse a digestão deste processo, os valores de k

deveriam ser iguais ou, ao menos, deveriam apresentar diferenças aceitáveis para um trabalho experimental. Portanto, o modelo cinético de ordem zero não descreve o processo.

Testando o modelo cinético de 1ª ordem, em termos de DQO, através da aplicação da equação (4), para cada ciclo, para que fosse obtido um gráfico de $-\ln(S/S_0)$ versus t , para que fosse possível analisar a aplicabilidade ou não ao modelo.

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = -k.t \quad (4)$$

Para a aplicação da Equação 4, o gráfico obtido é apresentado na Figura 5.22

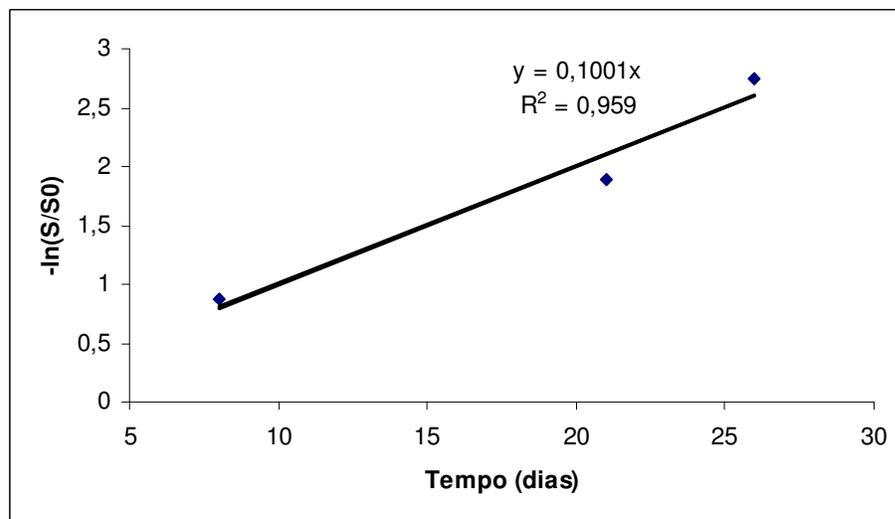


Figura 5.22. Representação gráfica da cinética de consumo do substrato utilizando o modelo de 1ª ordem

Em função do pequeno número de amostras, apenas três pontos, que representam os três ciclos estudados, a Figura 5.22, permite sugerir a tendência à representação do processo através da cinética de primeira ordem em relação ao consumo do substrato em reator anaeróbio de leito fluidizado para o tratamento de resíduos líquidos da fabricação de refrigerantes, conforme observado por Moraes (2000). Entretanto, apenas uma quantidade maior de dados experimentais, o que seria representado por um maior número de ciclos, permitiria testar outros modelos, incluindo a taxa de decaimento e o fator de inibição que pudesse estar presente no processo. Com estas informações obtidas, seria possível afirmar sobre a da cinética que descreve o processo.

Para o modelo testado, a expressão, ajustada aos pontos experimentais (Equação 27), e o respectivo coeficiente de determinação do ajuste (R^2), são apresentados a seguir:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = 0,1 \cdot t \quad (27)$$

$$R^2 = 0,959$$

Assim, a constante de velocidade para a reação de Primeira Ordem resultou em:

$$k_1^{app} = 0,1 \text{ .dia}^{-1}$$

Em uma reação na qual todos os reagentes encontram-se em concentrações unitárias, o parâmetro cinético aparente estimado, k_1^{app} , denominado constante de velocidade para reação de Primeira Ordem, mede a velocidade de uma reação em condições específicas e pode ser definido como a variação da concentração de um reagente ou produto na unidade de tempo. A unidade da constante k_1 depende da ordem global da equação, e neste caso, como foram obtidas equações de Primeira Ordem, seu valor é 1/d ou dia⁻¹.

Os valores de k_1^{app} obtidos para as equações cinéticas de Primeira Ordem em todos os ensaios deste trabalho foram da mesma ordem de grandeza que o valor de k_1 obtidos por Toprak (1995), Hu et al. (2002) E Yee et al. (1992), utilizando reatores anaeróbios. Portanto, embora o estudo cinético não tenha sido completo, indicando apenas uma tendência, o valor encontrado está dentro do esperado, baseado nos valores já encontrados na literatura.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

Os resultados obtidos, através dos experimentos realizados com o reator anaeróbio de leito fluidizado possibilitaram concluir que:

As eficiências de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO e COT, foram consideráveis, diferentemente da remoção dos sólidos em suspensão. No primeiro ciclo, no qual foi aplicada a carga orgânica de 0,25 kg DQO/m³.d, as eficiências médias de remoção de DQO e COT foram de 59 % e 79 %, respectivamente. Para o segundo ciclo, com aplicação de carga orgânica de 0,7 kg DQO/m³.d, as eficiências médias de remoção de DQO e COT foram de 85 % e 80%, respectivamente e para o último ciclo, com carga orgânica de 1,8 kg DQO/m³.d, as eficiências médias de remoção de DQO e COT foram de 94 % e 93,5 %, respectivamente.

O valor médio da relação alcalinidade total/ acidez volátil foi de 8,9, bem abaixo do valor esperado (Braga, 1989). Porém este parâmetro não pode ser tomado, neste trabalho, como indicativo de boa adaptação do inóculo, o que pode ser comprovado pelo aumento crescente da remoção de DQO e COT enquanto a relação alcalinidade total/ acidez volátil decresceu, ou seja, esse parâmetros, eficiência de remoção e alcalinidade total/ acidez volátil, foram inversamente proporcional. A manutenção da temperatura do sistema, na média de 34,5 °C e o pH médio de 6,8, valor que se encontra na faixa ideal para a digestão anaeróbia que é de 6,8 a 7,5, foram fatores preponderantes para a estabilidade do metabolismo da cultura mista. É provável que tenha ocorrido algum distúrbio durante o processo que pode ter provocado o acúmulo de intermediários, levando ao acúmulo contínuo de AGVs e/ou de H₂ o que pode ter diminuído a alcalinidade, embora o pH não tenha sofrido alterações consideráveis. Porém, para uma análise mais aprofundada seria necessário um acompanhamento e a determinação da composição do biogás produzido, o que nesta pesquisa não foi possível de ser realizada.

Para um estudo cinético mais detalhado, seria necessário um número maior de dados experimentais. Assim, o parâmetro cinético, $k_1^{app} = 0,1.dia^{-1}$, obtido, pode ser tomado apenas como uma estimativa caso fosse comprovada a tendência do sistema em obedecer às condições da cinética de primeira ordem.

Apesar da baixa carga orgânica final aplicada, (1,8 kg DQO/m³.d), ficou demonstrada a eficiência do sistema em termos de remoção de DQO e COT, pois no 33º dia foi conseguida uma eficiência de remoção, em termos de DQO, igual a 95,6 %, para uma concentração de DQO de saída de 720 mg/L. Em termos de remoção de COT, no 34º dia foi alcançada uma

eficiência de remoção de 96 %. Além disso, o volume médio de biogás produzido foi de 1,2 L/dia, o que pode ser utilizado como fonte de energia alternativa. Estes fatores confirmam a tendência da grande aplicabilidade do reator de leito fluidizado em processo anaeróbio.

O conhecimento da cinética das reações se constitui um importante fator para o desenvolvimento da Tecnologia Anaeróbia, pois, além dos dados cinéticos, fornecerem informações sobre o crescimento e a utilização do substrato por culturas mistas de bactérias, também é útil para a análise do sistema de tratamento e a definição de critérios para o dimensionamento de reatores em escala maior. Dessa forma, os parâmetros cinéticos e operacionais podem ser equacionados para a verificação das relações existentes entre tais parâmetros e, conseqüentemente, da influência da cinética sobre a operação.

Embora os resultados experimentais obtidos não tenham permitido uma avaliação da cinética completa do processo, entretanto, estes resultados foram suficientes para demonstrar que o equipamento foi eficiente e atingiu os objetivos pré-estabelecidos relacionados à remoção de matéria orgânica em termos de DQO o COT, prevenção contra falhas de natureza hidráulica e/ou elétrica, manutenção da temperatura e pH do sistema e de medição de gás.

Capítulo 7

Referências bibliográficas

7. Referências bibliográficas

AGUILAR, A.; CASAS, C.; LEMA, J.M. Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: Kinetics and inhibition. *Water Res.*, v.29, n.2, p.505–9, 1995.

ALONSO, V., MARTÍN, A., BORJA, R. Anaerobic digestion of wastewater produced in manufacture of cellulosic pulp from wheat straw in immobilized cell bioreactors. *Resource, Conservation and Recycling*. v.13, p. 129-138, 1995.

ANDREWS, G. F. Fluidized-bed fermenters: a steady-state analysis. *Biotechnology and Bioengineering*, v.24, n.9, p. 2012-30, 1982.

APHA/AWWA/WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Edition. Washington: APHA, AWWA, WEF, 1999.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores Anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.10, n.2, p.152-161, 2005.

ATKINSON, B. & MAVITUNA, F. (1987). *Biochemical Engineering and Biotechnology handbook*, Macmillan Publishers Ltd – Stockton Press, 1.119p., Nova York, Estados Unidos.

BAILEY, J. E.; OLLIS, D. F. *Biochemical Engineering Fundamentals*, 2ª ed., Singapura: McGraw-Hill, 1986. 984p.

BARBARA, P. H.; FLOOD, F.; JERRIS, J. Fluidized bed whey treatment, cut costs. *Water and Wastes Engineering*, v.17, n.6, p.35-37, 1980.

BECCARI, M.; BONEMAZZI, F.; MAJONE, M.; RICCARDI, C. Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Water Res.*, v.30, n.1, p.183–9, 1996

BHATTACHARYA, S. K.; UBEROI, V.; DRONAMRAJU, M. M. Interaction between acetate fed sulfate reducers and methanogens. *Water. Research*. v.30, n.10, p. 2239-2246, 1996.

BLANCO, V. D.; ENCINA, P. A. G.; FDZ POLANCO, F. Effects of biofilm growth, gas and liquid velocities on the expansion of an anaerobic fluidized bed reactor (AFBR). *Water Research*, vol. 29, n 7, p.1649-1654, 1995.

BOENING, P. H.; LARSEN, V. F. Anaerobic fluidized bed why treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, v.24, p.2539-56, 1982.

BORGES, A. C. *Influência da estratégia de alimentação no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial contendo biomassa*. 2003, 170f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

BORJA, R.; BANKS, C. J. Comparison of an anaerobic filter and an anaerobic fluidized bed reactor treating palm oil mill effluent. *Process Biochemistry*, v. 30, n. 6, p. 511 – 521, 1995

BORJA, R.; BANKS C. J. Kinetic of an anaerobic fluidized bed system used for the purification of processing waste-water. *Chemical Eng. Journal and Biochemical Eng Journal*, v.54, n2, p.B25-B32, 1994.

BORJA, R.; BANKS, C. J.; WANG, Z. Kinetic evaluation of an anaerobic fluidised-bed Reactor treating slaughterhouse wastewater. *Bioresource Technology*, v. 52, p.163-167, 1995

BORJA, R.; MARTÍN, A.; DURÁN, M. M.; LUQUE, M. & ALONSO, V. Kinetic study of anaerobic digestion of brewery wastewater. *Process Biochemistry*, v. 29, n.8, p.645-650, 1994.

BORJA, R.; MARTÍN, A.; DURÁN, M. M.; LUQUE, M. Kinetic study of anaerobic digestion of wine distillery wastewater. *Process Biochemistry*, v. 28, n.2, p.83-90, 1993.

BRAGA, M. C. B. *Estudo da eficiência dos processos bioquímicos em um reator anaeróbio de leito fluidizado automatizado*. 1989. 76f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

BREURE, A.; VAN ANDEL, J. G. Hydrolysis and acidogenic fermentation of a protein gelatin in anaerobic conditions culture. *Applied Microbiology and Biotechnology*. v.20, p. 40-45, 1984.

BUFFIÈRE, P.; STEYER, J.P.; FONADE, C.; MOLLETA, R. Modeling and experiments on the influence of biofilm size and mass transfer in a fluidized bed reactor for anaerobic digestion. *Water Research*, vol.32, n 3, p.657-668, 1998.

BULL, M. A. An evaluation of single and separated phase anaerobic industrial wastewater treatment in fluidized bed reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, v.26, p.054-1065, 1983.

BUSWELL, A. M.; MORGAN, G. B.; Paper chromatographic method for volatile acid determinations. Part III. Toxicity of propionic acid. In: ENGINEERING AND INDUSTRIAL EXPERIMENT STATION, 1962, Florida. **Technical Paper**, v.16, 239.

CAMARGO, E. B. Purificação e utilização do biogás. *International Seminar on Anaerobic Treatment in Tropical Countries*, São Paulo, 25-29 de agosto, 1986.

CAMPOS, J. R. *Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série*. 1989. 295 f. Tese (Livre docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

CAMPOS, J. R. *Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo*. Rio de Janeiro. Projeto PROSAB,1999.

CHERNICHARO, C. A. L. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Volume 4: Reatores anaeróbios*. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1997, 245p.

CHERNICHARO, C. A. L. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – volume 5. 10ª ed., Belo Horizonte Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1997.

CHUN, T. L. Treatment of slaughterhouse wastewater using fluidized bed reactor. *Water Science and Technology*, v.19, p.1-10, 1987.

CIAA - Confederation of the Food and Drink Industries of the EU and United Nations. *Industry as a partner for sustainable development*. Environment Programme. United Kingdom, 2002.

CLOUGH, G. F. G.; ABSON, J. W. Application of the activated sludge process to the treatment of industrial wastes. In: THE INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS, **Paper of the 1964 meeting**. (s.l.), 1964.

COLLERAN, E. Anaerobic digestion of agricultural and food-processing effluents. *Microbiology Control Pollutant*, p.199-226, 1991.

CORD-RUWISCH, R. et al. Dissolved hydrogen concentration as an on-line control parameter for the automated operation and optimization of anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 56, p. 626-634, 1997.

CRITES, R.; TCHOBANOGLIOUS, G. (2000). *Tratamiento de Aguas Residuales em Pequenas Poblaciones*. Bogotá: McGraw-Hill, 2000. 776p..

CUEVAS, G.; GONZÁLEZ, O.; GONZÁLEZ, S. Wastewater fermentation and nutrient removal in sequencing batch reactors. *Water Sci Technol*, v.38, n.1, p.255–64, 1998.

DEOK, K. O. Production of penicillin in a fluidized bed bioreactor: control of cell growth and penicillin production by phosphate limitation. *Biotechnology and Bioengineering*, v.32, p.569-73, 1988.

DI BERNARDO, L. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. Vols. I e II. Rio de Janeiro, ABES, 1993.

DIEZ, V.; GARCIA, P.A.; FDZ-POLANCO, F. Effects of biofilm growth, gas and liquid velocities on the expansion of an anaerobic fluidized bed reactor (AFBR). *Wat Res*,29(7):1649–54, 1995.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p

FANG, H. H .P.; YU, H. Mesophilic acidification of gelatinaceous wastewater. *Journal Biotechnol*. v.93, n.2, p.99–108, 2002.

FANG, H. H. P.; YU, H. Q. Acidogenic of gelatine-rich wastewater in an up-flow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Res*, v.37, n.1, p.55–66, 2003.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: TALLER Y SEMINÁRIO LATINO AMERICANO – TRATAMIENTO ANAERÓBIO DE ÁGUAS RESIDUALES, 3, 1994, Montevideo. **Anais**, p. 97 – 123.

FORESTI, E. *Notas da aula de Processos e Operações em Tratamento de Resíduos SHS-705*, Pós Graduação em Hidráulica e Saneamento na Escola de Engenharia de São Carlos, 1998.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; van HAANDEL, A. C.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS POR PROCESSO ANAERÓBIO E DISPOSIÇÃO CONTROLADA NO SOLO. Rio de Janeiro: ABES, p. 29-52, 1999.

GARCÍA, F.; SANTOS, V. E.; NAVAL, L.; GUARDIOLA, E.; LOPEZ, B. Kinetic model for anaerobic digestion of livestock manure. *Enzyme Microbial Technol*, v.25, n.1-2, p.55–60, 1999.

GARCIA, C. D., BUFFIERE, P.; MOLETTA, R.; ELMALEH, S. Anaerobic digestion of wine distillery wastewater in down-flow fluidized bed. *Wat. Res.*, v.32, n.12, p 3593 - 3600, 1998.

GASPAR, P. M. F. *Pós-tratamento de efluente de reator UASB em sistema de lodos ativados visando a remoção biológica do nitrogênio associada à remoção físico-química do fósforo*. 2003. 286f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento – Departamento de Hidráulica e saneamento, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

GASSER, R.F.; OWENS, R.W.; JERRIS, J. S. *Nitrate removal from wastewater using fluid bed technology*. (Compêndio sem título), p.1202-207, 1975.

GENSCHOW, E.; HEGEMANN, W.; MACHKE, C. Biological sulfate removal from wastewater on a two-stage anaerobic treatment. *Water. Research*. v.30, n.9, p.2072-2078, 1996.

GIORDANO, G. Tratamento e Controle de efluentes industriais. Apostila da ABES. Mato Grosso, 2004.

GIRALDO-GOMEZ, E.; GOODWIN, S.; SWITZENBAUM, M. S. Influence of mass transfer limitations on determination of the half saturation constant for hydrogen uptake in a mixed culture methane producing enrichment. *Biotechnology and Bioengineering*, v.40, p.768-776, 1992.

GODIA, F.; SOLIA, C. Fluidized bed bioreactors (Review). *Biotechnol Prog*, v.11, n.5, p.479–95, 1995.

GUIMARÃES, H. G. D. *Avaliação do desempenho de filtro anaeróbico no tratamento dos efluentes líquidos de uma indústria de refrigerantes*. 1990. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola de Engenharia as São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

GUMBO, B.; MLILO, S.; BROOME, J.; LUMBROSO, D. *Industrial water demand management and cleaner production: a case of three industries in Bulawayo, Zimbabwe*.

Proceedings of the Symposium Water Demand management for sustainable development, Dar es Salaam, 2002.

HANCHER, C. W.; TAYLOR, P. A.; NAPIER, J. M. Operation of a fluidized bed reactor for denitrification. *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, n.8, p.361-78, 1978.

HARADA, H.; ANDO, H.; MOMONOI, K. Process analysis of fluidized bed biofilm reactor for denitrification. *Water Science and Technology*, v.19, p.151-62, 1987.

HARPER, S. R.; POHLAND, F. G. Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, v.28, p. 585-602, 1986.

HAWKES, F.; DONNELLY, T.; ANDERSON, G. Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice-cream wastewater. *Water Research*, v.29, n.2, p.525-533, 1995.

HENZE, M.; HARREMOES, P.; ARVIN, E. *Wastewater treatment – biological and chemical process*. 2^a ed. Springer, 1990.

HICKEY, R. e SWITZENBAUM, M. S. The response and utility of Hydrogen and Carbon monoxide as process indicators of anaerobic digesters subject to organic and hydraulic overloads. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, v.63, p. 29-139, 1991.

HICKEY, R. F.; OWENS, R. W. Methane generation from high-strength industrial waste with anaerobic biological fluidized bed. *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, n.11, p.399-412, 1981

HSU, H. W. Characteristics of tapered fluidized reactor: two phases systems. *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, n.8, p.1-11, 1978.

HSU, Y.; SHIEH, W. K. Startup of anaerobic fluidized bed reactors with acetic as the substrate. *Biotechnology and Bioengineering*, v.41, p.1 -7, 1993.

HU, W.C.; THAYANITHY, K.; FORSTER, C. F. A kinetic study of the anaerobic digestion of ice-cream wastewater. *Process Biochem*, v.37, n.9, p.965–71, 2002.

INCE, O. Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Water Research*. v.32, n.9, p. 2707-2713, 1998.

JERIS, J. S.; BEER, C.; MUELER, J. A. High rate biological denitrification using a granular fluidized bed. *JournalWPCF*, v.46, n.9, p.2113-28, 1974.

JERIS, J. S.; MACCARTY, P. L. The biochemistry of methane fermentation using C¹⁴ tracers. In: ANNUAL PUNDUE INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 17. **Proceedings**, 1962.

JERIS, J. S.; OWENS, R.W. Pilot-scale, high rate denitrification. *JournalWPCF*, v.47, n.8, p.2943-57, 1975.

JORDENING, H. J.; PELLEGRINI, A.; BUCHHOLZ, K. Fluidized bed reactor for purification of waste water with high calcium content. *Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion*, p.289-94, Bologna, Italy, May 22-26, 1988.

KALYUZHNYI, S. V.; DAVLYATSHINA, M. A. Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. I. Kinetic investigations. *Bioresour Technol*, v. 59, n.1, p.73–80, 1997.

KAPDAN, I. K. Kinetic analysis of dyestuff and COD removal from synthetic wastewater in an anaerobic packed column reactor. *Process Biochemistry*, v.40, 2545 – 2550, 2005

KARGI, F.; PARK, J. K. Optimal biofilm thickness for the fluidized bed biofilm reactor. *Biotechnol Bioengng*, v.22, p.667–676, 1982.

KÁRPÁTI, I.; BENCZE, L.; BORSZÉRKI, J. New process for physic-chemical pretreatment of dairy effluents with agricultural use of sludge produced. *Water Science and Technology*, v.22, n.9, p.93-100, 1995.

KARUBE, I. Hidrolysis of cellulose in a cellulose-bead fluidized bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v.19, n.8, p.1183-91, 1977.

KATO, M. T.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. Anaerobic tolerance to oxygen and the potential of anaerobic cocultures for wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.14, p. 395-407, 1997.

KEIM, P. Process control in anaerobic fluidized bed reactors using porous glass granules for microbial colonization. *Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion*, p.203-206, Bologna, Italy, May 22-26, 1988.

KIDA, K.; MORIMURA, S.; ABE, N.; SONODA, Y. Biological treatment of Shochu distillery wastewater. *Process Biochemistry*, v. 30, n.2, 125-132, 1995.

KIDBY, D. W.; NEDWELL, D. B. An investigation into the suitability of biogas hydrogen concentration as a performance monitor for anaerobic sewage sludge digesters. *Water Research*, v.25, p.1007-1012, 1991.

KNOBEL, A. N.; LEWIS, A. E. A mathematical model of a high sulfate wastewater anaerobic treatment system. *Water Res.*, v.36, n.1, p.265–75, 2002.

KUGELMAN, I. J. & MCCARTY, P.L. Cation Toxicity and stimulation in anaerobic Waste Treatment., *Journal Water Pollution Control Federation*, v.37, p.97-116, 1965b

KUGELMAN, I. J.; MCCARTY, P. L. Cation Toxicity and stimulation in anaerobic Waste Treatment. II. Daily Feed Studies, In: PROCEEDINGS NINETEENTH INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 1964, Purdue Engineering Extension Series, n.117, p.667-686, 1965a.

KUNNI, D.; LEVENSPIEL, O. Engineering Fluidization. New York, John Wiley & Sons, Inc.,534p., 1969.

LACERDA, T. H. M. *Estudo Cinético da fase metanogênica de substrato de manipueira. Botucatu*. 1991. 91f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade do Estado de São Paulo. São Paulo.

LAWRENCE, A. W.; MCCARTY, P. L. Effect of sulfides in anaerobic treatment. In: PROCEEDINGS NINETEENTH INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 1964, Purdue Engineering Extension Series, n.117, p.343, 1965a.

LAWRENCE, A. W.; MCCARTY, P. L. The role of sulfides in preventing heavy metal toxicity in anaerobic treatment. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.37, p.392-406, 1965b.

LEMA, J. M. *Curso de digestão anaeróbia aplicada a resíduos sólidos e líquidos*. Recife, 1997.

LETTINGA, G.; RINZEMA, A. Anaerobic treatment of sulfate containing wastewater. *Bioenvironmental System*. 1985.

LEVA, M. *Fluidization*. New York, Mc Graw-Hill, p.15-41, 1959.

LOKSHINA, L.Y.; VAVILIN, V. A.; KETTUNEN, R. H.; RINTALA, J. A.; HOLLIGER, C.; NOZHEVNIKOVA, A. N. Evaluation of kinetic coefficients using integrated monod and Haldane models of low-temperature acetoclastic methanogenesis. *Water Res.*, v.35, n.12, p.2913-22, 2001.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M. & PARKER, J. (2000). *Brock – Biology of Microorganisms*, 9 ed., Prentice Hall International, Inc., 991p., Estados Unidos.

MARÍN, P.; ALKALAY, D.; GUERRERO, L.; CHAMY, R.; SCHIAPPACASSE, M.C. Design and startup of an anaerobic fluidized bed reactor. *Water Science and Technology*, v.40, n.8, p 63-70, 1999.

MASSE, L.; MASSE, D. I.; KENNEDY, K. J. Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater. *Process Biochem*, v.38, n.9, p.1365-72, 2003.

MASSELLI, J. W.; MASSELLI, N. W.; BURFORD, M.G. The occurrence of copper in water, sewage and sludge and its effects on sludge digestion. In: NEW ENGLAND INTERSTATE WATER POLLUTION CONTROL. **Comission Report**, 1961.

MASSEY, M. L. e POHLAND F. G. Phase separation of anaerobic stabilization by kinetic controls. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.* v.50, p. 2204-2222, 1978.

MCCARTY, P. L.; BROSSEAU, M. H.; Effect of high concentrations of individual volatile acids on anaerobic treatment. 1963.

MCCARTY, P. L.; MCKINNEY, R. E. Salt toxicity in anaerobic digestion. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.33, p.399, 1961.

MCCARTY, P.L. Anaerobic treatment of soluble wastes. At the special lecture series on Advances in Water Quality Improvement- the University of Texas, April, 1966.

MÉNDEZ, R.; BLÁZQUEZ, R.; LORENZO, F.; LEMA, J.M. Anaerobic treatment of cheese whey: start-up and operation. *Water Science and Technology*, v. 21, p.1857-1860, 1989.

MENDONÇA, L. C., *Microbiologia e Cinética de sistemas de lodos ativados com pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido*. 2002. 240f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Programa de Pós-graduação em Engenharia (Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos.

MENDONÇA, N. M. *Caracterização do material suporte e estudo da partida de um reator anaeróbio de leito expandido utilizado no tratamento de esgoto sanitário*. 1998. 188f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.

METCALF & EDDY. *Wastewater engineering – treatment, disposal, reuse*. 3^a ed. New York: Editora McGraw-Hill International, 2001

MORAES, L.M. *Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de dejetos oriundos de atividades zootécnicas*. 2000. 121 f. Dissertação (Mestrado em Água e Solo) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

MÖSCHE, M.; JÖRDENING, H. J. Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion. *Water Res.*, v.33, n.11, p.2545–54, 1999.

MOSEY, F. E. Mathematical modeling of the anaerobic process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science and Technology*, v.15, p. 209-233, 1983.

MÜNCH, V. E.; KELLER, J.; LANT, P.; NEWELL, R. Mathematical model of prefermenters-I. Model development and verification. *Water Res*, v.33, n.12, p.2757–68, 1999.

OLIVA, L. C. H. C. *Tratamento de esgotos sanitários com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) protótipo: desempenho e respostas dinâmicas as sobrecargas hidráulicas*. 1997. 218f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

PAUSS, A.; GUIOT, S. R. Hydrogen monitoring in anaerobic sludge bed reactors at various regimes and loading rates. *Water Environment Research*, v.65, p.276, 1993.

PAVLOSTATHIS, S. G.; GIRALDOGOMEZ, E. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical Review in Environmental Control*, v.21, p.411-490, 1991.

PAWLOWSKY, U., Dinâmica dos processos biológicos aplicados ao tratamento de despejos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 9, ABES, Belo Horizonte, 1977.

PAWLOWSKY, U.; BÓRIO, T. T. Oxidação biológica de despejos na indústria de refrigerantes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 7, 1975, Rio de Janeiro. **Trabalhos Técnicos**, Rio de Janeiro: ABES, 1975.

- PELCZAR Jr, M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG. *Microbiologia: conceitos e aplicações*. 2ª ed., Makron Books. V.2, 1996.
- PEREIRA, J. A. R.; CAMPOS, J. R.; MENDONÇA, N. M.; NICIURA, C.L.; SILVA, M. A. Reator anaeróbio de leito expandido: Uma alternativa para tratamento de esgoto sanitário em zonas urbanas brasileiras. In: TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS POR PROCESSO ANAERÓBIO E DISPOSIÇÃO CONTROLADA DO SOLO. **Coletânea de trabalhos técnicos**. PROSAB, p.296-312, São Carlos, SP, 2000.
- PEREZ, M.; ROMERO, L. I.; SALES, D. OrganicMatter Degradation Kinetics in an Anaerobic Thermophilic Fluidised Bed Bioreactor. *Anaerobe*, v.7, p. 25–35, 2001.
- PERLE, M.; KIMCHIE, SH.; SHELEF, G. Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater. *Water Research*, v.29, n.6, p.1549 -1554, 1995
- PINHO, S. C. *Tratamento de água residuária parcialmente solúvel em reator anaeróbio em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada e agitação mecânica: análise da influência da intensidade de agitação e do tamanho de biopartícula*. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- RICO, J.L.; GARCÍA, P.; FDZ-POLANCO, F. Anaerobic treatment of cheese production wastewater using a UASB reactor. *Bioresource Technology*, v. 37, p.271-276, 1991
- RINZEMA, A.; ALPHENUAR, A.; LETTINGA, G. Anaerobic digestion of long-chain fatty acids in UASB and expanded granular sludge bed reactors. *Process Biochemisfry*, v. 28, p.527-537, 1993.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *J. WPCF*, v.58, n.5, p.406-411, 1986.
- RUSTON, B. Chemical pretreatment of dairy wastewater. *Water Science and Technology*, v.28, n.2, p.67-72, 1993.
- RYHINER, G.; PETROZZI, S.; DUNN, I.J. Operation of a three-phase biofilm fluidized-bed sand bed reactor for anaerobic wastewater treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, v.32, p.677-88, 1988.
- SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; WEILAND, P.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A. Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. *Process Biochemistry*, v.37, p.483–489, 2001.
- SANTANA, F. B. *Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria de couro*. 2002. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SANTOS, H. R. *Aplicações de coagulantes no afluente de reator anaeróbio de leito expandido alimentado com esgoto sanitário*. 2001. 166f. Dissertação (Mestrado)– Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.

SAYED, S.; ZANDEN, J.; WIJFFELS, R.; LETTINGA, G. Anaerobic degradation of the various fractions of slaughterhouse wastewater. *Biological Wastes*, v.23, n.2, p.117-142, 1988.

SCHRAA, G.; JEWELL, W. L. Conversion of soluble organics with the thermophilic anaerobic attached film expanded bed process. *Third European Symposium on Anaerobic Digestion*, p. 216-27, 1983.

SCOTT, C. D.; HANCHER, C. W. Use of a tapered fluidized bed as a continuous bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v.18, p.1393-1403, 1976.

SEN, S.; DEMIRERB, G. N. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor. *Water Research*, v.37, p. 1868–1878, 2003.

SHACK, P. A.; SHANDHU, D. S. Update on filament control strategies in food industries activated sludge systems. In: PROCEEDINGS OF 1989 FOOD PROCESS. 1989, Georgia. **Tech. Res. Inst.**, Georgia: Waste Conf., Session 4.

SHIEH, W. K. Suggested kinetic model for the fluidized-bed biofilm reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v.22, n.3, p.667-676, 1980.

SHIEH, W. K.; SUTTON, P. M.; KOS, P. Predicting reactor biomass concentration in a fluidized bed system. *Journal WPCF*, v.53, n.11, p.1574-84, 1981.

Shimadzu Corporation – Analytical Measuring Instruments division. TOC – UV – CPH/ CPN Total Organic Carbon Analyser User’s Manual, Kioto, Japão, 2003.

SILVA, S. M. C. P. *Desenvolvimento de uma nova concepção de tratamento de águas residuárias pela associação de processos anaeróbios e aeróbios*. 1993. Dissertação (Mestrado em engenharia sanitária) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVEIRA, B. I. *Cinética Química das Reações Homogêneas*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., 1996. 172p.

SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*, 3 ed., Estados Unidos: MacGraw-Hill, 1981. 676p.

SOARES, H. M. *Digestão anaeróbia de efluentes de fábricas de cervejas e refrigerantes em reator tipo fluxo ascendente com manta de lodo (uasb)*. 1990. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SPEECE, R. E. *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. Nashville: Archae Press, 394p. 1996.

SPEECE, R. E. *Anarobic biotecnology for industrial wastewaters*. Vanderbilt University. United States of America: Archae Press. 1995.

SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Princípios básicos do tratamento de esgotos*. V. 2, 2o ed. Belo Horizonte: SEGRAC, 1996.

STATHIS, T. C. Fluidized bed for biological wastewater treatment. *Journal of the Environmental Engineering Division*, v.106, p.227-41, 1980.

STEPHENON, J.A. Experience in providing high level wastewater treatment at Ontario dairy. In: PROCEEDINGS OF 1989 FOOD PROCESS. 1989, Georgia. **Tech. Res. Inst.**, Georgia: Waste Conf., 1989, Session 13.

SUIDAN, M. T.; PFEFFER, J. T.; NAKHALA, G. F. Anaerobic expanded-bed GAC reactor for the treatment of biologically inhibiting wastes generated during coal and petroleum destillation. *AWPC*, p-249-57, 1988.

SUTTON, P. M.; MISHRA, P. N. Activated Carbon based biological fluidized beds for contaminated water and wastewater treatment: A state-of-art review. *Water Science and Technology*, vol. 29, n 10-11, 309-317, 1994.

SWITZEMBAUM, M. S.; GRADY Jr., C. P. L. Anaerobic treatment of domestic wastewater. *Journal WPCF*, v.58, n.2, p.102-6, 1986.

SWITZEMBAUM, M. S.; JEWELL, W. J. Anaerobic attached-film expanded-bed reactor treatment. *Journal WPCF*, v.52, n.7, p.1953-65, 1980.

TANG, W. T.; WISECAVER, K.; FAN, L. S. Dynamics of a draft tube gas-liquid-solid fluidized bed bioreactor for phenol degradation. *Chem Engng Sci*, v.9, p.2123–2134, 1987.

TIMMERMANS, P.; HAUTE, A-VAN, J.L. Influence of the type of organisms on the biomass hold-up in a fluidized-bed reactor. *Applied Microbiology Biotechnology*, v.19, n.1, p.36-43, 1993.

TONG, C. C.; FAN, L. S. Concentration multiplicity in a draft tube fluidized bioreactor involving two limiting substrate. *Biotechnol Bioengng*, v.31, p.24–34, 1988.

TOPRAK, H. Temperature and organic loading dependency of methane and carbon dioxide emission rates of a full-scale anaerobic waste stabilization pond. *Water Research*, v.29, n.4. p.1111-1119, 1995.

VALENTINI, A.; GARUTI, G.; ROZZI, A.; TILCHE, A. Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: a new approach. *Water Sci Technol*, v.36, n.6-7, p.239–46, 1997.

VALLAT, I.; MONSON, P.; RIBA, J. P. Maltodextrin hydrolysis in a fluidized bed immobilised enzyme reactor. *Biotechnol Bioengng*, v.28, p.151–159, 1986.

VAN HANDEL, A . C.; LETTINGA G. Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente. Campina Grande: Epgraf, 1994. 208 p.

VAZOLLER, R. F. Microbiologia de processos biológicos de tratamento. *IV Curso de tratamento biológico de resíduos*. Florianópolis. (1999).

VAZOLLER, R. F.; MANFIO, G. P.; CANHOS, V. P. Diversidade do domínio Archae. In: *Biodiversidade no estado de São Paulo, Brasil. Volume 1: microrganismos e vírus*. CANHOS, V. P.; VAZOLLER, R. F. (eds) FAPESP. São Paulo, 1999, p. 15-24.

VIDAL, G.; CARVALHO, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. *Bioresource Technology*, v.74, p.231-239, 2000.

VISVANATHAN, C.; HUFEMIA, A. Exploring Zero Discharge Potentials for the Sustainability of a Bottle Washing Plant. *Water Science and Technology*, v.35, n.9, p.181–190, 1997.

VOOLAPALLI, R. K.; STUCKEY, D. C. Relative importance of trophic group concentrations during anaerobic degradation of volatile fatty acids. *Applied and Environmental Microbiology*, v.65, p.5009-5016, 1999.

WACHMAN, J. T.; STORCK, R. Propionate induced lysis of protoplast of *Bacillus megaterium*. *Journal of Bacteriology*, v.80, p.600, 1960.

WADHWA, B.; GUPTA, P.; NYATI, K. *Impact of pollution prevention on pollution control system in Indian soft drinks industry*. Proceedings of Food Industry Environmental Conference. Confederation of Indian Industries. Nueva Delhi, 1992.

WALKER, J. R. Biological treatment of nitrate wastewater using fluidized-bed bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, n.11, p.415-27, 1981.

WALSH, J.; ROSS, C.H.; VALENTINE, G. Food processing waste. *Water Environmental Research*, v.66, n.4, p.409 – 414, 1994.

WANG, Y. T.; SUIDAN, M. T.; RITTMAN, B. E. Anaerobic treatment of phenol by an expanded-bed reactor. *Journal WPCF*, v.58, n.3, p.227-33, 1986.

WEBER, M. I. *Estudo da eficiência da remoção de matéria orgânica e produção de biogás em reator anaeróbio de leito fluidizado para o tratamento de efluentes de indústrias de refrigerantes*. 2006. 200f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

WEILAND Jr, W. J.; BUTTGENBACH, L. Study of different fluidized bed reactors using porous plastic materials as supports. *Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion*, p.345-49, Bologna, Italy, May 22-26, 1988.

WHITTAKER, S. *Introduction to fluid mechanics*. USA: Prentice Hall, 1968. p.334-35.

WILSON, F. Kinetics and reaction order in rotating biological contactors using TOC. *Water Research*, v.27, n.5, p. 1.423-1429, 1993.

WISECAVER K.D. AND FAN L.S. Biological phenol degradation in a gas-liquid-solid fluidized bed reactor. *Biotechnol Bioengng*, v.33, p.1029–1038, 1989.

YEE, C. J.; HSU, Y.; SHIEH, W. K. Effects of microcarrier pore characteristics on methanogenic fluidized bed performance. *Water Research*, v.26, n.8, p.1119-1125, 1992.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E. Intrinsic Kinetic Parameters of Substrate Utilization by Immobilized Anaerobic sludge, *Biotechnology and Bioengineering*, 53, p.220-225, 1997.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)