

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE DOIS REATORES  
ANAERÓBIOS HORIZONTAIS DE LEITOS FIXOS (RAHLF), UM  
CONTENDO BIOMASSA AUTO-IMOBILIZADA E OUTRO  
CONTENDO SUPORTE DE ESPUMA DE POLIURETANO, NO  
TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE INDÚSTRIA DE  
REFRIGERANTE

VALMIR DE MORAES

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 14.1.04.1.03...

Ass:.....  


DEDALUS - Acervo - EESC



31100043029

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO ZAIAT

São Carlos

2002



Class.	TESE-EESC
Cott.	13937
Tombo	T082 03
Sysno	1311047

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
 ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
 DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

AValiação do desempenho de dois reatores anaeróbicos horizontais de leitos fixos (RAHLF), um contendo biomassa auto-imobilizada e outro contendo suporte de espuma de poliuretano, no tratamento de água residual de indústria de refrigerante

VALMIR DE MORAES

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

M827a	<p>Moraes, Valmir</p> <p>Aviação do desempenho de dois reatores anaeróbicos horizontais de leitos fixos (RAHLF), um contendo biomassa auto-imobilizada e outro contendo suporte de espuma de poliuretano, no tratamento de água residual de indústria de refrigerante / Valmir Moraes. -- São Carlos, 2002.</p> <p>Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2002.          Área: Hidráulica e Saneamento.          Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat.</p> <p>1. Reator de leito fixo. 2. Efluente de indústria de refrigerante. 3. Biomassa imobilizada. 4. Biomassa auto-imobilizada. 5. Tratamento anaeróbico. I. Título.</p>
-------	--

EXEMPLO DE FICHA CATALOGráfICA

Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca

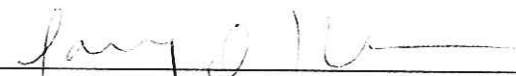
**FOLHA DE JULGAMENTO**

Candidato: Engenheiro **VALMIR DE MORAES**

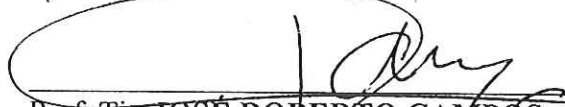
Dissertação defendida e julgada em 27-09-2002 perante a Comissão Julgadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. **MARCELO ZAIAT (Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

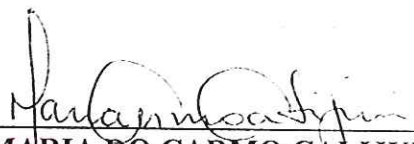
Aprovado

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. **CARLOS OSAMU HOKKA**  
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Tit. **JOSÉ ROBERTO CAMPOS**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Associada **MARIA DO CARMO CALJURI**  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

*Dedico este trabalho ao meu pai,  
Valter (in memoriam), à minha mãe, Maria  
Antonia, às minhas irmãs Valquíria, Valderci,  
Valderli, e à minha avó, Olívia que sempre me  
apoiaram e auxiliaram neste rumo que tomei.*

## Agradecimentos

Ao amigo e orientador Marcelo Zaiat do qual muito me orgulho e me espelho como profissional e pessoa. Orientador, na verdadeira acepção da palavra, que teve paciência comigo, e que sempre esteve presente tanto na pesquisa, como amigo em problemas pessoais, auxiliando e sugerindo mudanças, e rumos a tomar, contribuindo, assim, para uma das etapas da construção de um bom pesquisador e cidadão.

Agradeço, à Juliana que foi minha companheira durante um período importante do mestrado, e me ajudou muito no processo de amadurecimento intelectual e profissional..

A Mirjam e Dietrich que sempre foram muito amáveis e me ajudaram como a um filho.

Agradeço ao Thiago meu colega e ajudante, de iniciação científica, que muito auxiliou e contribuiu nessa pesquisa, por ser sempre prático, objetivo, e ágil nas análises auxiliando muito nesse trabalho.

A prof. Beth, Eloísa, Janja, Bernadete e Sr. Gallo .

Aos funcionários do departamento Chico, Wagner, Alex, Rose, Sá e Pavi.

Aos amigos do laboratório: André (mineiro), Rogers, Selma, Kênia, Sônia pelas fotos, Mércia, Marilú, Douglas, Márcio, André (velhinho), Samantha, Ivana pela microscopia óptica, Flávio, Fazolo pelo auxílio, amizade nos momentos difíceis ou não do trabalho e outros que a memória não conseguiu lembrar.

Aos grandes amigos Cacá, Jeanette, Hélio, Rodrigo, Marcelo, Leonídia, que sempre estiveram, cada um a seu modo, presentes na minha vida.

Agradeço a Bebidas São Carlos Ltda, especialmente, ao Antonio, Mário, Graça e o funcionário que sempre me ajudava a retirar o efluente. Pois, foram sempre gentis e solícitos, além de cederem o efluente para a presente pesquisa.

Ao Claudomiro pelas substituições no meu trabalho com a Capoeira Angola.

Ao João Batista que além de profissional e amigo sempre me alertou, e me fez enxergar o que não era possível ser visto em alguns momentos.

À Ana que na fase final foi minha grande companheira e deu forças e incentivo para continuar e chegar na conclusão desta etapa.

À minha querida mãe, minha estimada avó e irmãs, principalmente, a Valquíria e Celso que sempre estiveram prontos a me auxiliar nos mais diversos problemas.

A todas as outras pessoas que me auxiliaram nesse trajeto tais como: Newman, Turcão, Chagas, Maria Antonia, Lizete, Dr. Ludmar, etc.

E , finalmente, ao grande líder Zumbi de Palmares que incentiva e eleva a auto-estima dos negros, pois estamos no Brasil e “somos uma democracia racial porque a mistura gerou um povo sem barreira, sem preconceito” (Ortiz, 1994).

A CAPES que proporcionou 12 meses de bolsa e ao programa emergencial da EESC que me auxiliou com três meses de bolsa após uma falha do Departamento Hidráulica e Saneamento.

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

NOMENCLATURAS E ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	OBJETIVOS	4
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1.	Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)	6
2.2.	Retenção da Biomassa por imobilização em Suporte	6
2.3.	Retenção da Biomassa por Granulação	8
2.4.	Hidrodinâmica de Reatores	10
2.5.	Indústria de Refrigerantes	11
3.	MATERIAL E MÉTODOS	12
3.1.	Indústria de Refrigerantes	12
3.2.	Substrato	16
3.3.	Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)	17
3.4.	Suporte de Imobilização	19
3.5.	Inóculo, Granulado e Imobilizado	19
3.6.	Métodos Analíticos	19
3.7.	Composição dos Gases por Cromatografia	19
3.8.	Procedimento experimental	20
3.8.1.	Imobilização do Lodo na Espuma	20
3.8.2.	Operação dos Reatores	20
3.8.3.	Estudos Hidrodinâmicos	21
3.9.	Análises Microbiológicas	23

3.10.	Quantificação da Biomassa Presente em cada Reator	23
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1.	Variação Temporal e Espacial de Parâmetros de Monitoramento no RAHLF	25
4.1.1.	Primeira Fase do Experimento (Tempo de Residência de 20h, baseado no volume total do reator)	26
4.1.1.1.	Problemas Operacionais	27
4.1.1.2.	Carga Orgânica	28
4.1.1.3.	Ácidos Voláteis	36
4.1.1.4.	Alcalinidade a Bicarbonato	37
4.1.1.5.	Alcalinidades Parciais e Intermediárias	39
4.1.1.6.	Cromatografia Gasosa	40
4.1.1.7.	Perfil de DQO ao longo do comprimento	43
4.1.2.	Segunda Fase do Experimento (Tempo de Residência de 10h, baseado no volume total do reator)	45
4.1.2.1.	Problemas Operacionais	47
4.1.2.2.	Carga Orgânica	50
4.1.2.3.	Ácidos Voláteis	58
4.1.2.4.	Alcalinidade a Bicarbonato	59
4.1.2.5.	Alcalinidades Parciais e Intermediárias	61
4.1.2.6.	Cromatografia Gasosa	63
4.1.2.7.	Perfil de DQO ao longo do comprimento	64
4.1.3.	Terceira Fase do Experimento (Tempo de Residência de 5h, baseado no volume total do reator)	69
4.2.	Hidrodinâmica dos Reatores	74
4.3.	Quantificação da Biomassa Presente em cada Reator	82
4.3.1.	Reator com Grânulo	79
4.3.2.	Reator com Espuma	83
4.4.	Observações Microbiológicas	85
5.	CONCLUSÕES	88
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Mortalidade infantil e cobertura da rede de esgoto ao longo dos anos Fonte: Folha de São Paulo do dia 16/07/2000 (obtido da Sabesp)	2
Figura 2.1.	Estrutura proposta, por Guiot, da população, no interior, do grânulo Fonte: Guiot S.R. et al. A STRUCTURED MODEL OF THE ANAEROBIC GRANULE CONSORTIUM	9
Figura 2.2	Possíveis modelos de escoamento não ideal existentes em equipamentos de processo	11
Figura 3.1.	Fluxograma básico da fabricação de refrigerantes. Fonte: Piveli (1999)	15
Figura 3.2.	Fluxograma da fabricação de refrigerantes da indústria de Bebidas São Carlos Ltda	16
Figura 3.3.	Esquema de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada. (1) Reservatório de substrato, (2) Bomba peristáltica, (3) Amostradores, (4) Mangueiras de silicone para saída de biogás, (5) Selo hídrico	17
Figura 3.4.	Vista lateral do arranjo experimental	18
Figura 4.1.	Variação da DQO das amostras afluente (■) e efluente dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h	26
Figura 4.2.	Carga orgânica removida em função da carga orgânica aplicada para o reator com grânulos operando com tempo de detenção hidráulica de 20 horas.	31
Figura 4.3.	Carga orgânica removida em função da carga orgânica aplicada para o reator com espumas operando com tempo de detenção hidráulica de 20 horas	32
Figura 4.4.	Carga orgânica específica removida, no reator com grânulos, em função da carga orgânica aplicada (operação com tempo de	33

	detenção hidráulica de 20 h)	
Figura 4.5.	Carga orgânica específica removida, no reator com espumas, em função da carga orgânica aplicada (operação com tempo de detenção hidráulica de 20 h)	33
Figura 4.6.	Variação dos ácidos voláteis da amostra afluyente (■) e efluente dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h	36
Figura 4.7.	Variação das alcalinidades a bicarbonato (A.B.) das amostras afluentes (■) e efluentes dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h	38
Figura 4.8.	Variação da razão entre as alcalinidades intermediárias (A.I.) e as alcalinidades parciais (A.P.) das amostras efluentes (■) e efluentes dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h	39
Figura 4.9.	Porcentagem de gás metano em relação ao gás carbônico, nos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h	41
Figura 4.10.	Bolhas de biogás no reator com grânulos	41
Figura 4.11.	Demanda Química de Oxigênio ao longo do comprimento do reator para o efluente dos reatores com espumas (▲) e grânulos (●), para um tempo de residência de 20 h	43
Figura 4.12.	Variação da DQO das amostras afluyente bruta (■) e filtrada (★), efluente dos reatores com espuma bruta (▲) e filtrada (+), e grânulo bruta (●) e filtrada (◆), para um tempo de residência de 10 h	45
Figura 4.13.	Perfil da Demanda Química de Oxigênio ao longo do comprimento para os reatores com espuma (▲) e grânulo (●), no vigésimo dia de operação, mostrando graves sinais de problemas hidrodinâmicos	48
Figura 4.14.	Polímeros extracelulares no interior do reator com espumas	49
Figura 4.15.	Reator com grânulos quebrado	50
Figura 4.16.	Carga orgânica removida versus carga orgânica aplicada para o	53

	reator com grânulos	
Figura 4.17.	Carga orgânica removida versus carga orgânica aplicada para o reator com espumas	54
Figura 4.18.	Carga orgânica específica removida, no reator com grânulos, em função da carga orgânica aplicada (operação com tempo de detenção hidráulica de 10 h)	55
Figura 4.19.	Carga orgânica específica removida, no reator com espumas, em função da carga orgânica aplicada (operação com tempo de detenção hidráulica de 10 h)	56
Figura 4.20.	Variação dos ácidos voláteis da amostra afluyente (■) e efluente dos reatores com espumas (▲) e grânulos (●), para um tempo de residência de 10 h	58
Figura 4.21.	Variação das alcalinidades a bicarbonato (A.B.) das amostras afluentes (■) e efluentes dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h	60
Figura 4.22.	Variação da razão entre as alcalinidades intermediárias (A.I.) e as alcalinidades parciais (A.P.) da amostra efluente (■) e efluente dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 10 h	61
Figura 4.23.	Porcentagem de gás metano nos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 10 h	63
Figura 4.24.	Demanda Química de Oxigênio ao longo do comprimento do reator para os reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 10 h	64
Figura 4.25.	Demanda Química de Oxigênio ao longo do comprimento do reator para o efluente do reator com grânulo (●), e a curva de ajuste(—) do modelo citado para um tempo de residência de 10 h	66
Figura 4.26.	Demanda Química de Oxigênio ao longo do comprimento do reator para o efluente do reator com espuma (▲), e a curva de ajuste(—) do modelo citado para um tempo de residência de 10h	67
Figura 4.27.	Variação da DQO das amostras afluyente bruta (■) e filtrada (★), efluente dos reatores com espuma bruta (▲) e filtrada (+),	69

	e grânulo bruta (●) e filtrada (◆), para um tempo de residência de 10 h	
Figura 4.28.	Variação dos ácidos voláteis da amostra afluyente (■) e efluente dos reatores com espumas (▲) e grânulos (●) em oito dias de operação, para um tempo de residência de 5 h	71
Figura 4.29.	Variação das alcalinidades a bicarbonato (A.B.) das amostras afluentes (■) e efluentes dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 5 h	72
Figura 4.30.	Porcentagem de gás metano em relação ao gás carbônico nos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 5 h	73
Figura 4.31.	Curva de concentração do traçador Eosina Y, na saída do reator, em função do tempo para o reator com espumas para um tempo de residência de 10h, baseado no volume total do reator	74
Figura 4.32.	Curva de concentração do traçador Eosina Y, na saída do reator, em função do tempo para o reator com grânulos para um tempo de residência de 10h, baseado no volume total do reator	76
Figura 4.33.	Curva de concentração de $H^+$ , na saída do reator, em função do tempo para o reator com espumas para um tempo de residência de 10 h	77
Figura 4.34.	Curva de concentração de $H^+$ , na saída do reator, em função do tempo para o reator com espumas para um tempo de residência de 20 h	78
Figura 4.35.	Curva de concentração de $H^+$ , na saída do reator, em função do tempo para o reator com grânulos para um suposto tempo de residência de 8 h	79
Figura 4.36.	Reator com espumas com polímeros	79
Figura 4.37.	Reator com espumas com polímeros sob outro ângulo	80
Figura 4.38.	Reator com grânulos mostrando o leito com grânulos sendo comprimido devido à saída de gases	80
Figura 4.39.	Reator com espumas mostrando a saída de biogás das espumas	81

- Figura 4.41. Morfologias, presentes no reator com espumas, vistas sob microscopia eletrônica de varredura, de epifluorescência e de contraste de fase respectivamente: (a) cocos; (b) cocos fluorescentes; (c) filamentos; (d) bacilos; (e) cocos e (f); (g); (h) são microrganismos semelhantes a *Methanosaeta sp* 85
- Figura 4.42. Grânulos e espumas vistas sob microscopia eletrônica de varredura: (a) grânulo; (b) espuma ampliada; (c) espuma do item do item (c) ampliada 87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.	Caracterização do despejo bruto de uma indústria de refrigerante	13
Tabela 4.1.	Valores máximos, mínimos e médios da DQO afluente, efluente do reator com grânulos e do reator com espumas e suas respectivas eficiências	27
Tabela 4.2.	Valores do tempo de operação (dias), DQO afluente (DQOa – mg/l), DQO efluente dos reatores com grânulos (DQOg – mg/l), espumas (DQOe – mg/l), carga orgânica aplicada (CO aplic. – kg/m <sup>3</sup> .d), carga orgânica removida nos reatores com grânulos (CO rem gr – kg/m <sup>3</sup> .d) e espumas (CO rem esp – kg/m <sup>3</sup> .d)	29
Tabela 4.3.	Valores máximos, mínimos e médios das cargas orgânicas aplicadas (CO aplic. – kg/m <sup>3</sup> .d), cargas orgânicas removidas nos reatores com grânulos (CO rem. gr – kg/m <sup>3</sup> .d) e espumas (CO rem. esp – kg/m <sup>3</sup> .d).	30
Tabela 4.4.	Valores do tempo de operação (dias), DQO afluente (DQOa – mg/l), DQO efluente dos reatores com grânulos (DQOg – mg/l), espumas (DQOe – mg/l), eficiência de remoção nos reatores com grânulos (Ef. g – %) e espumas (Ef. e – %) respectivamente, e, finalmente, remoção específica de DQO por biomassa (Rem. Gr/X – % de remoção de DQO/g de biomassa) do reator com grânulos e espumas	35
Tabela 4.5.	Valores máximos, mínimos e médios dos ácidos voláteis encontrados no afluente, no reator com grânulos e reator com espumas	37
Tabela 4.6.	Valores máximos, mínimos e médios das alcalinidades a bicarbonato (A.B.) encontrados no afluente, no reator com grânulos e reator com espumas	38
Tabela 4.7.	Valores máximos, mínimos e médios da razão entre as	40

	alcalinidades intermediárias e as alcalinidades parciais encontrados no afluente, no reator com grânulos e no reator com espumas	
Tabela 4.8.	Valores máximos, mínimos e médios da porcentagem de metano em relação ao gás carbônico, no reator com grânulos e no reator com espumas	42
Tabela 4.9.	Valores máximos, mínimos e médios da DQO <sub>r</sub> ao longo do comprimento no reator com grânulos e no reator com espumas	44
Tabela 4.10.	Valores máximos, mínimos e médios da DQO afluente bruta (DQO <sub>a</sub> ), da DQO efluente bruta do reator com grânulos (DQO <sub>g</sub> ), da DQO efluente bruta do reator com espumas (DQO <sub>e</sub> ) e suas respectivas eficiências	47
Tabela 4.11.	Valores do tempo de operação (dias), DQO afluente (DQO <sub>a</sub> – mg/l), DQO efluente dos reatores com grânulos (DQO <sub>gr</sub> – mg/l), espumas (DQO <sub>esp</sub> – mg/l), carga orgânica aplicada (CO <sub>aplic.</sub> – kg/m <sup>3</sup> .d), carga orgânica removida nos reatores com grânulos (CO <sub>rem gr</sub> – kg/m <sup>3</sup> .d) e espumas (CO <sub>rem esp</sub> – kg/m <sup>3</sup> .d)	51
Tabela 4.12.	Valores máximos, mínimos e médios das cargas orgânicas aplicadas (CO <sub>aplic.</sub> – kg/m <sup>3</sup> .d), cargas orgânicas removidas nos reatores com grânulos (CO <sub>rem. gr</sub> – kg/m <sup>3</sup> .d) e espumas (CO <sub>rem. esp</sub> – kg/m <sup>3</sup> .d)	52
Tabela 4.13.	Valores do tempo de operação (dias), DQO afluente (DQO <sub>a</sub> – mg/l), DQO efluente dos reatores com grânulos (DQO <sub>gr</sub> – mg/l), espumas (DQO <sub>esp</sub> – mg/l), eficiência de remoção nos reatores com grânulos (Ef. gr – %) e espumas (Ef. esp – %) respectivamente, e, finalmente, remoção específica de DQO por biomassa (Rem. Gr/X – % de remoção de DQO/g de biomassa) do reator com grânulos e espumas	57
Tabela 4.14.	Valores máximos, mínimos e médios dos ácidos voláteis encontrados no afluente, no reator com grânulos e reator com espumas	59

Tabela 4.15.	Valores máximos, mínimos e médios das alcalinidades a bicarbonato (A.B.) encontrados no afluente, no reator com grânulos e reator com espumas	61
Tabela 4.16.	Valores máximos, mínimos e médios da razão entre as alcalinidades intermediárias e as alcalinidades parciais encontrados no afluente, no reator com grânulos e no reator com espumas	62
Tabela 4.17.	Valores máximos, mínimos e médios da porcentagem de metano em relação ao gás carbônico, no reator com grânulos e no reator com espumas	64
Tabela 4.18.	Constantes cinéticas aparentes e $DQO_r$ no reator com grânulos e reator com espumas	67
Tabela 4.19.	Valores máximos, mínimos e médios da DQO afluente bruta ( $DQO_a$ ), da DQO efluente bruta do reator com grânulos ( $DQO_g$ ), da DQO efluente bruta do reator com espumas ( $DQO_e$ ) e suas respectivas eficiências em oito dias de operação	70
Tabela 4.20.	Valores máximos, mínimos e médios dos ácidos voláteis encontrados no afluente, no reator com grânulos e reator com espumas	72
Tabela 4.21.	Porcentagens em massa dos sólidos totais (S.T.), sólidos voláteis (S.V.) e sólidos fixos (S.F.)	82
Tabela 4.22.	Porcentagens em massa dos sólidos totais (S.T.), sólidos voláteis (S.V.) e sólidos fixos (S.F.)	83



## NOMENCLATURA

A	área seccional do reator, [L] <sup>2</sup>
D	diâmetro do reator, [L]
$k_1^{app}$	constante cinética aparente de primeira ordem, [T] <sup>-1</sup>
$k_1$	constante cinética intrínseca de primeira ordem, [T] <sup>-1</sup>
L	comprimento do reator, [L]
Q	vazão de bombeamento de líquido, [L] <sup>3</sup> . [T] <sup>-1</sup>
$\epsilon$	porosidade do leito
$v_s$	velocidade superficial de líquido, [L]. [T] <sup>-1</sup>

## ABREVIATURA

AI/AP	razão entre a alcalinidade intermediária e a parcial
CO	carga orgânica
CO aplic.	carga orgânica aplicada
CO rem gr	carga orgânica removida no reator com grânulos
CO rem esp	carga orgânica removida no reator com espumas
DQO	demanda química de oxigênio
DQOa	demanda química de oxigênio do afluyente bruta
DQOg	demanda química de oxigênio do reator com grânulos bruta
DQOe	demanda química de oxigênio do reator com espumas bruta
DQOaf	demanda química de oxigênio do afluyente filtrada
DQOgf	demanda química de oxigênio do reator com grânulos filtrada
DQOef	demanda química de oxigênio do reator com espumas filtrada
DQO <sub>r</sub>	demanda química de oxigênio residual
DQO <sub>o</sub>	demanda química de oxigênio inicial na entrada do reator
Ef.g	eficiência de remoção no reator com grânulos
Ef.e	eficiência de remoção no reator com espumas
Rem.Gr/X	porcentagem de remoção de DQO/grama de biomassa do reator com grânulos (remoção específica de DQO por biomassa)

Rem.Esp/X porcentagem de remoção de DQO/grama de biomassa do reator com espumas (remoção específica de DQO por biomassa)

pH potencial hidrogeniônico

RAHLF reator anaeróbico horizontal de leito fixo

S.T. sólidos totais

S.F. sólidos fixos

S.V. sólidos voláteis

S.S.T. sólidos em suspensão totais

S.S.V. sólidos em suspensões voláteis

TDH tempo de detenção hidráulico

## RESUMO

O uso de reatores de biomassa imobilizada para tratamento de esgoto tem se difundido devido a sua capacidade de manter o tempo de retenção celular (TRC) elevado, mesmo quando operados com baixo tempo de detenção hidráulica (TDH). Neste trabalho, investigou-se o desempenho de dois reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) em escala de bancada, usados no tratamento do efluente de uma indústria de refrigerantes, sendo um dos reatores preenchido com grânulos e o outro com espuma de poliuretano. A pesquisa foi dividida em três etapas, referentes aos tempos de detenção hidráulica (TDH) de, respectivamente, 20 h, 10 h e 5 h. O encerramento de cada etapa ocorria quando se verificava a estabilidade operacional do sistema através dos parâmetros: DQO, ácidos voláteis totais e pH. Ao final de cada etapa, foram obtidos os perfis de concentração de DQO ao longo dos reatores. Para TDH de 10 h, os valores obtidos para a constante cinética aparente ( $k_1^{app}$ ) foram de  $0,694 \text{ h}^{-1}$ , para o reator com grânulos, e de  $0,467 \text{ h}^{-1}$ , para o reator preenchido com espuma de poliuretano. No decorrer da pesquisa, os reatores apresentaram alguns problemas operacionais, que aumentaram à medida em que se reduzia o TDH. Avaliou-se, também, o tempo de residência real do reator com espumas através de experimentos hidrodinâmicos (traçadores). Ao final do experimento, foram quantificados os sólidos voláteis em cada reator e buscou-se diferenciar o arranjo e a fauna microbológica, presentes nos dois tipos de imobilização, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras chave: Tratamento anaeróbio de águas residuárias, reator anaeróbio horizontal de leito fixo, efluente de indústria de refrigerante, grânulo, biomassa imobilizada.

## ABSTRACT

Immobilized biomass reactors have been increasingly used for wastewater treatment due to their capacity of maintaining high cellular retention time (CRT) even when operating at low hydraulic detention time (HDT). In this work, the performances of two horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) bench-scale reactors treating soft drinks industry effluents were investigated and compared. One of the reactors was filled with granules and the other one with polyurethane foam matrices. The research was conducted in three stages, concerning to hydraulic detention times of, respectively, 20 h, 10 h and 5 h. A stage was considered finished when reactors operational stability was checked by means of COD, total volatile fatty acids and pH. COD profiles were obtained along the reactors at the end of each stage. In the second stage, when HDT was equal to 10 h, the apparent kinetic constant ( $k_1^{app}$ ) values were  $0.694 \text{ h}^{-1}$ , to the reactor filled with grains, and  $0.467 \text{ h}^{-1}$ , to the other one. During the research, the reactors showed some operational problems, that increased when the HDT was reduced. The real hydraulic detention time (HDT) reactor with polyurethane foams was evaluated through the hydrodynamic experiments (tracers). Volatile solids of each reactor were quantified at the end of experiment. The arrangement and microbiological fauna inside the reactors were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Key words: Anaerobic wastewater treatment, horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor, soft-drink wastewater, granules, immobilized biomass.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

A recente crise energética atravessada pelo país serviu como mais um alerta para se cuidar da água. Nesses tempos de crise no setor elétrico, a justificativa para se cuidar da água é quantitativa, porém há a necessidade de se atentar a aspectos qualitativos, pois a disponibilidade de água por habitante é crítica. Os principais motivos para esse cuidado são: a falta de chuvas ocasionando a insuficiência de água nos rios para atender a demanda populacional e hidrelétrica, o desperdício, e, por fim, a poluição dos rios urbanos que é a motivação para a presente pesquisa.

Além do problema de abastecimento de água e afins, tal alerta pode servir também para a qualidade da água, como já mencionado, pois a necessidade de coleta e tratamento de esgoto sanitário – saneamento básico – é urgente e indispensável para a melhoria das condições de vida da população e do meio ambiente. Se fossem tomadas essas medidas elas assegurariam a economia de divisas que os órgãos estaduais e/ou federais têm consumido no controle das doenças de veiculação hídrica e das causadas pela exposição direta ao esgoto, tais como a diarreia, hepatite, leptospirose e verminoses. Ao mesmo tempo, tais medidas, ocasionariam, também, a despoluição ou mitigariam a poluição de rios, córregos, mananciais e lençóis subterrâneos; e conseqüentemente garantiriam o cuidado com a água que é um bem natural, estratégico e um patrimônio da humanidade. Esse bem, essencial à vida, brevemente, deverá ser taxado pelo seu uso em virtude do desmazelo destinado a ele. A associação entre a mortalidade infantil e a cobertura da rede de esgotos é evidenciada pela Figura 1.1, a qual foi publicada no jornal “Folha de São Paulo” no dia 16 de julho de 2000. O fator saneamento básico é um dos essenciais, dentre outros fatores, para a diminuição da mortalidade infantil. A Figura 1.1 mostra o quão importante é investir-se em saneamento num país como o nosso.

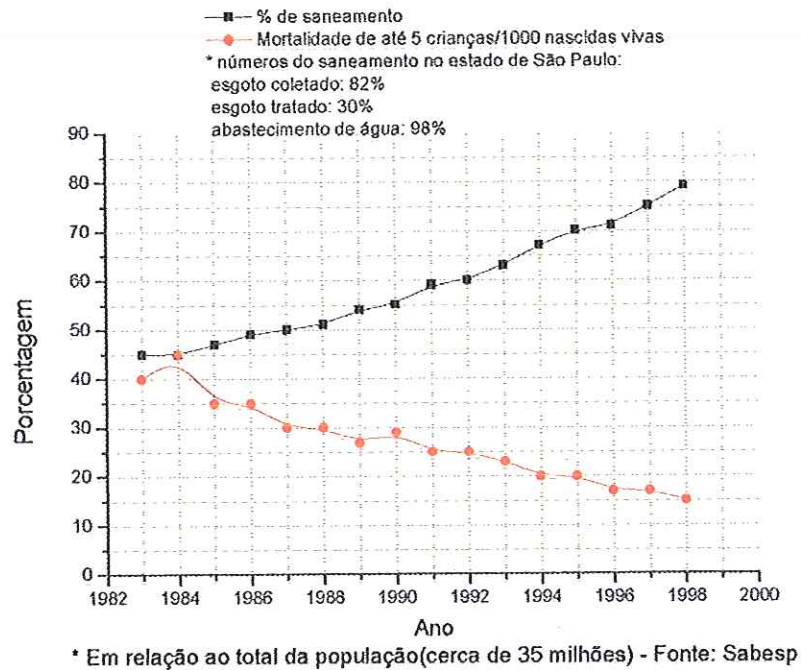


Figura 1.1. Mortalidade infantil e cobertura da rede de esgoto ao longo dos anos.

Fonte: Folha de São Paulo do dia 16/07/2000 (obtido da Sabesp)

A pesquisa aqui proposta, apesar de distante da escala real, pretende contribuir com uma tecnologia de baixo custo, e uma alternativa com potencial para futuros projetos na melhoria do saneamento básico para países emergentes como o Brasil. Essa pesquisa pertence a uma linha de estudos cujos resultados são muito promissores, que é a área de processos anaeróbios de tratamento de efluentes. A partir da década de 70, houve uma aplicação indiscriminada dos processos anaeróbios em grande parte das estações de tratamentos de águas residuárias. Esse fato gerou um grande preconceito por causa dos insucessos obtidos em virtude da sua ignorância técnica.

Os processos anaeróbios, atualmente, estão em evidência, apesar de serem processos utilizados desde épocas bem antigas. A sua utilização, na atualidade, acontece ainda que seu funcionamento não esteja suficientemente esclarecido. Em outras palavras, o desconhecimento sobre tais processos ainda é grande e a superação

desta deficiência deve envolver pesquisas em diversas áreas, principalmente sobre hidrodinâmica dos reatores, transporte de massa, cinética das reações e microbiologia. Essas áreas têm grande potencial no estabelecimento de parâmetros indispensáveis para se fazer um eficiente aumento de escala (“scale up”). A principal vantagem do processo anaeróbio, em comparação com o aeróbio, é a pequena quantidade de lodo produzida, sendo que o mesmo já se encontra em estado adiantado de digestão. Isso pode eliminar, em muitos casos, o uso do digestor para esse fim, o que traz uma sensível redução dos problemas associados com o tratamento e destino final desse material (CAMPOS, 1994). Aliado a esse fato, há uma considerável redução nos gastos de energia em comparação com o tratamento aeróbio. Poder-se-ia, ainda, dependendo do tipo de água residuária, economizar área e/ou volume e também energia, caso se utilizasse um reator anaeróbio como tratamento preliminar. Outras questões que merecem uma análise são a menor necessidade de nutrientes e a produção de gás metano, o qual é uma importante fonte de energia que está sendo pesquisada. O maior problema do gás metano é com relação à extração e/ou armazenamento.

Dentre os diversos tipos de reatores anaeróbios, os biorreatores de leito fixo têm sido cada vez mais utilizados no tratamento anaeróbio de águas residuárias, devido ao seu bom desempenho na remoção de matéria orgânica, estabilidade e também em virtude do seu alto tempo de retenção celular (ZAIAT et al., 1996). Há dois mecanismos que permitem a retenção dos microrganismos no reator. Um é o processo de auto-imobilização que conduz à formação de grânulos e o outro é a fixação de biomassa em suportes inertes (ZAIAT et al., 1996).

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), proposto por ZAIAT et al. (1997) e tema dessa pesquisa, mostrou-se muito eficiente na conversão de matéria orgânica presente. Esse reator também foi usado para se estudar os parâmetros cinéticos e as possíveis conexões para um aumento de escala. Algumas das vantagens do RAHLF, mesmo com volume maior, em torno de 238 L, são que ele é portátil, ocupa pouco espaço, é de fácil construção e sua partida é rápida, como foi observado por Lima (2001), apesar de apresentar problemas de entupimento. Futuramente, poderá ser facilmente transportado a locais que inviabilizem a construção de estações de tratamento, possibilitando o tratamento in loco. Além disto, o RAHLF, em escala

de bancada, tem mostrado bom desempenho no tratamento de águas residuárias tóxicas como o fenol e formaldeído.

Indústrias de refrigerantes de pequeno porte ocupam uma parcela bem significativa do mercado, cerca de 30%, segundo o jornal "O Estado de São Paulo" de 14/08/2000. Essas indústrias têm problemas no quesito tratamento de efluentes. Esta investigação vem testar a viabilidade de um tratamento simples e de baixo custo minimizando o problema ambiental gerado nessas indústrias.

A intenção deste trabalho, portanto, é avaliar a aplicabilidade do RAHLF no tratamento de água residuária industrial específica e contribuir para o avanço desta econômica tecnologia de tratamento, visando sua mais breve utilização em escala real.

### **1.1. Objetivos**

O principal objetivo deste trabalho foi comparar o desempenho do reator horizontal de leito fixo contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, com um reator do mesmo tipo contendo biomassa auto-imobilizada na forma de grânulos. Para tanto, utilizou-se o efluente de uma indústria de refrigerantes. Neste confronto entre os dois reatores variou-se o tempo de detenção hidráulica avaliando os desempenhos e as estabilidades das respectivas unidades ao longo do tempo.

A razão para se avaliar o desempenho dos reatores com diferentes tipos de imobilização foi testar a viabilidade do reator horizontal de leito fixo com biomassa auto-imobilizada. Este pode trazer grandes vantagens, tais como: proporcionar um melhor aproveitamento do volume útil do reator, uma transferência de massa mais eficaz e ter custos inferiores a um reator com suporte de espuma sintética.

### **1.2. Objetivos específicos**

- Verificar em face da oscilação da DQO, do efluente industrial, a eficácia de tratamento dos reatores frente ao efluente;
- Avaliar a estabilidade e os desvios padrões dos reatores;



- Verificar os problemas operacionais;
- Avaliar a hidrodinâmica dos reatores;
- Quantificar a biomassa;
- Comparar o consórcio microbiológico dos reatores.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### **2.1. Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)**

É sabido que a grande vantagem dos reatores de leito fixo é estes possuírem um alto tempo de retenção celular para um pequeno tempo de retenção hidráulica (ZAIAT et al., 1997). Além disso, reatores de leito fixo têm uma biomassa de reserva que seria utilizada para eventuais cargas de choque que poderiam ocasionar desequilíbrio do reator (SPEECE, 1996). Segundo ainda alguns estudos recentes, este reator também teria grande eficácia em processos de biorremediação (TARTAKOVSKY et al., 1999).

De acordo com ZAIAT (1996), a própria disposição do reator horizontal de leito fixo, considerando-se que a saída de gases possui movimento vertical, favorece a predominância da característica hidrodinâmica de um reator tubular ideal (*"plug flow reactor"*). As características deste reator fazem com que a eficiência de conversão melhore significativamente, permitindo que ele tenha um volume menor do que um reator de mistura completa (CSTR ou *"continuous-flow stirred-tank reactor"*) utilizado para o mesmo fim, caso a reação seja de ordem positiva.

#### **2.2. Retenção da Biomassa por Imobilização em Suporte**

A utilização de biomassa imobilizada pode ser considerada o ponto inicial, segundo VARESCHE et al. (1997), no desenvolvimento do processo anaeróbio de tratamento de águas residuárias. Segundo os autores, a fixação da biomassa é determinada principalmente pelas características do material suporte. Logo, é muito importante o conhecimento acerca de como os microrganismos ligam-se ao suporte para prevenir arraste de células, e, conseqüentemente, falhas no processo

(VARESCHE et al., 1997). HUYSMAN et al. (1983) testaram diferentes materiais capazes de imobilizar bactérias metanogênicas e concluíram que a espuma de poliuretano era uma excelente matriz. Alguns autores relataram ainda que os suportes podem proteger os microrganismos de eventuais cargas de choque ou, ainda, de substâncias tóxicas

Espuma de poliuretano tem sido estudada como suporte para imobilização em reatores de leito fixo (ZAIAT et al., 1996). Tais estudos observam aspectos fundamentais como o tipo de suporte para verificar o quão ligados estão os microrganismos. ZAIAT et al. (1996) relatam experimentos com espuma de poliuretano como suporte nos quais foram testados os efeitos das velocidades líquidas superficiais no arraste dos microrganismos anaeróbios, e foi avaliada também a resistência à transferência de massa externa. O mesmo autor revela que houve um arraste de sólidos (23%), mas somente 9% eram sólidos suspensos voláteis. Neste caso, a velocidade superficial do líquido variou de 0,30 a 2,21  $\text{cm.s}^{-1}$ . Ressalta-se também que a resistência à transferência de massa externa diminui com o aumento da velocidade superficial do líquido.

Foi constatada por RIBEIRO (2001) a influência de alguns tipos de substratos, presentes no esgoto sanitário, na dinâmica de formação do biofilme em matrizes de poliuretano. O mesmo autor observou a colonização inicial por bacilos e extensiva produção de polímeros, era mantida e continuada mesmo com a estabilização do biofilme.

Apesar das várias investigações da adequação da espuma de poliuretano como suporte para imobilização de microrganismos, o arranjo das bactérias anaeróbias dentro da matriz permanece desconhecido (VARESCHE et al., 1997).

### 2.3. Retenção da Biomassa por Granulação

É notório que o processo de granulação dentro do reator UASB (“Upflow Anaerobic Sludge-Blanket”) é responsável pela formação de pellets bem estruturados – grânulos – (GUIOT et al., 1991) nos quais o contato com o substrato é otimizado.

O fenômeno da granulação (formação de grânulos), segundo CHERNICHARO (1997), tem maior possibilidade de ocorrer em efluentes ricos em carboidratos. Este é o caso do efluente que visa o presente trabalho.

LETTINGA et al. (1980, apud CHERNICHARO, 1997), HULSHOFF POL et al. (1984, apud CHERNICHARO, 1997) e WIEGANT & LETTINGA (1985, apud CHERNICHARO, 1997) listam os seguintes fenômenos físicos, químicos e biológicos que influenciam na formação de grânulos:

“as características do substrato (concentração e composição); a compressão gravitacional das partículas de lodo e a taxa superficial de liberação de biogás; as condições ideais para o crescimento das bactérias metanogênicas, como a presença de cátions bivalentes; a velocidade ascensional do líquido através do leito de lodo” (CHERNICHARO, 1997).

No caso específico deste trabalho, a velocidade superficial é o principal fator a influenciar na formação e retenção dos grânulos.

EL-MAMOUNI et al. (1997, apud EL-MAMOUNI et al., 1998) estudaram, a nível microbiológico, as bactérias acetogênicas e *Methanosaeta* spp., mostrando que estas são as principais responsáveis por acelerar o desenvolvimento do grânulo anaeróbio. Em estudo posterior, os mesmos autores (EL-MAMOUNI et al., 1998) observaram que a suplementação de reatores com polímeros, naturais ou sintéticos, aumentaram a granulação em UASB - em escala de laboratório - em comparação com o reator sem adição de polímeros. Os resultados mostraram que os polímeros têm um papel mais importante do que os grupos microbiológicos em melhorar a granulação em UASB.

Segundo HARPER & POHLAND, HEPPNER et al. (1992) empregaram um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e um microscópio com fonte de luz para verificar o crescimento de culturas degradadoras de propionato. Os mesmos autores relatam que WU et al. (1996) utilizaram o MEV para observar a possibilidade do

mecanismo de estratificação durante a formação dos grânulos. FANG et al., segundo HARPER & POHLAND, exploraram também a estrutura, em camadas, do crescimento do grânulo em vários substratos. HARPER & POHLAND afirmam que a diversidade e complexidade das camadas identificáveis foram exibidas para um substrato complexo (culturas uniformes produziram formiato e acetato; enquanto butirato e benzoato foram produzidas por estruturas de duas camadas). Estruturas multiestratificadas e inter-relações mais complexas foram examinadas com substratos protéicos tais como peptona. HARPER & POHLAND mencionam que MACLEOD et al. (1990) investigaram grânulos que foram alimentados com sacarose. Tais autores também observaram uma grande população mista na superfície do grânulo. Segundo eles há a predominância de microrganismos produtores e consumidores de hidrogênio, na camada secundária. Houve também predominância de Methanotrix na camada circular.

VARESCHE et al (1997) mencionam também que a granulação da biomassa anaeróbia depende das características tanto da água residuária como do reator.

De acordo com GUIOT et al. (1991), ver figura abaixo, este agregado estruturado em várias camadas é um arranjo estável de microrganismos, com certa harmonia, pois possibilita condições ótimas para todas as espécies de bactérias.

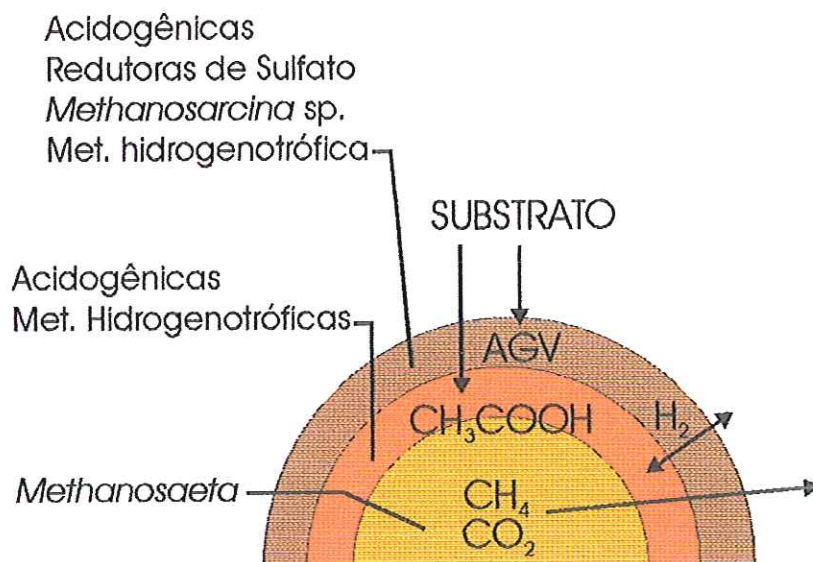


Figura 2.1. Estrutura proposta, por Guiot, da população, no interior, do grânulo.

fonte : Guiot S.R. et al. A STRUCTURED MODEL OF THE ANAEROBIC GRANULE CONSORTIUM

O conhecimento da granulação e formação do biofilme tem sido melhorado com estudos da estrutura e composição biológica das células agregadas pela utilização de fluorescência e do microscópio eletrônico de varredura (VARESCHE et al., 1997).

## **2.4. Hidrodinâmica de Reatores**

A hidrodinâmica investiga o movimento de fluidos incompressíveis e as interações dos fluidos em movimento com as fronteiras do domínio onde se movem (HOLANDA, 1999).

É sabido que há dois tipos de escoamentos ideais. Eles são o tubular, pistonado ou plug-flow e o de mistura perfeita. “Embora os reatores reais nunca sigam completamente estes padrões de escoamento, uma grande parte deles se aproxima, com erro desprezível, do comportamento ideal.” (LEVENSPIEL, 1974). Devido às anomalias nos reatores tais como formação de canais – curtos-circuitos, por exemplo –, reciclo de fluido, regiões estagnantes, etc (Figura 2.2), faz-se necessário o estudo do escoamento não ideal, principalmente devido ao aumento de escala que é a principal justificativa para esse estudo. Geralmente, um dos fatores que mais influencia no aumento de escala, é a não idealidade do escoamento, e esta, infelizmente, com grande frequência difere bastante para unidades pequenas ou grandes.

Logo é necessário saber o quão influente é este fator, pois seu desconhecimento pode levar a erros grosseiros no projeto. Para isso é necessário o conhecimento das técnicas disponíveis para a percepção se há ou não a influência do escoamento não-ideal, e, se houver, quantificá-lo.

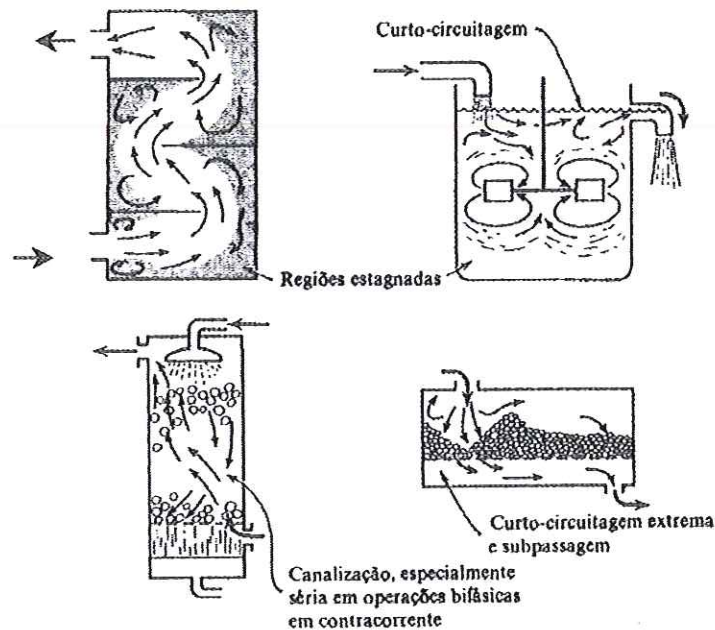


Figura 2.2. Possíveis modelos de escoamento não ideal existentes em equipamentos de processo.

## 2.5. Indústrias de refrigerantes

Pequenos fabricantes de refrigerantes têm investido em qualidade para ampliar vendas e mudar a imagem dos seus produtos, conhecidos como “tubainas”. Optando por estratégias como diversificação de embalagens, produção de marcas próprias para redes de hipermercados e exportação, eles aumentaram seu faturamento este ano em 10% e já conquistaram 30% do mercado, que em 99 movimentou R\$ 11 bilhões. Deste modo, tais indústrias conseguiram mais do que dobrar a participação no mercado, passando de 15% para 33%. (“O Estado de São Paulo” de 14/08/2000).

Nesse contexto, devido ao aumento de tais indústrias, há a necessidade de tratamentos de águas residuárias para indústrias deste tipo. Segundo GUIMARÃES (1990) estas águas residuárias especificamente são compostas pelos efluentes das máquinas lavadoras de garrafas, pelos efluentes da xaroparia, da lavagem de pisos e máquinas e pelo esgoto sanitário. Tal autora utilizou um filtro anaeróbio de fluxo ascendente, em escala protótipo, para esse tipo de água industrial durante um período de 12 meses variando o tempo de detenção hidráulica de 36,0 h a 8,5h.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAL E MÉTODOS

---

Os experimentos foram esquematizados para comparação de dois reatores horizontais de leito fixo, submetidos às mesmas condições operacionais, mas com a estrutura da biomassa em forma distinta. Em um sistema, utilizou-se espuma de poliuretano como suporte para imobilização de biomassa, conforme utilizado nos trabalhos de Bolaños et al. (2000), Cabral et al. (1995), Cadavid et al. (1997) e Nardi et al. (1997), no Laboratório de Processos Biológicos da EESC/USP. E o outro reator foi operado com lodo auto-imobilizado, na forma de grânulos, proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB) em escala real de uma indústria de papel. O estudo foi conduzido utilizando-se água residuária de indústria de refrigerantes.

#### ***3.1. Indústrias de refrigerantes***

Dar-se-á aqui, uma breve descrição do processo de fabricação de refrigerantes numa indústria genérica para o entendimento das características dos poluentes gerados e suas respectivas fontes de poluição. É essencial, também, para a compreensão do que são constituídos os poluentes gerados, possuir a informação dos constituintes presentes, em geral, num despejo bruto de uma indústria de refrigerantes. Tais dados são fornecidos pela Tabela 3.1.



Tabela 3.1. Caracterização do despejo bruto de uma indústria de refrigerantes – amostras compostas .

Parâmetros	Média	Variação
DBO (mg/L)	1188	940 – 1335
DQO (mg/L)	2149	1616 – 3434
Resíduo Total (mg/L)	2003	1704 – 2210
Resíduo Volátil (mg/L)	1532	1292 – 1724
Resíduo Não Filtrável (mg/L)	602	351 – 759
Resíduo Não Filtrável Vol. (mg/L)	495	236 – 655
Nitrogênio Kjeldahl Total (mg/L)	34,6	22 – 49
Nitrogênio Nitrato (mg/L)	< 2,0	< 2,0
Nitrogênio Nitrito (mg/L)	0,16	0,05 – 0,40
Fosfato Total (mg/L)	6,68	4,0 – 13
Surfactantes (mg/L)	0,45	0,22 – 0,80
Óleos e Graxas (mg/L)	87	69 – 115
pH	10,2	8,0 – 12,3
Temperatura (°C)	32,0	28 – 35

Fonte: CETESB “Levantamento dos Despejos de uma Indústria de Refrigerantes no Estado de São Paulo – 1985”.

A fabricação de refrigerantes, em geral, inicia-se com o preparo do xarope ou calda base, solução de açúcar em água em ebulição, enriquecida com ácidos orgânicos (Piveli, 1999). “Em seguida, à calda base adiciona-se carvão ativo em pó. Usando-se terra diatomácea como auxiliar filtrante promove-se a clarificação da calda base e a remoção do carvão ativado. A calda base filtrada é resfriada até a temperatura de 28°C em trocador de calor e segue para tanques, onde aditivos, passando a chamar-se de xarope composto” (Piveli, 1999, p.149). Após o xarope composto ser enviado para acondicionamento em garrafas ou latas, um sistema

combinado promove a diluição, carbonatação e refrigeração do líquido resultante. Na Figura 3.1 é exibido um fluxograma genérico de uma indústria de refrigerantes.

A partir do fluxograma apresentado na Figura 3.1 é possível notar as operações que, possivelmente, geram resíduos líquidos (setas com asterisco) as quais são enumerados a seguir:

- a) Lavagem de:
  - pisos da área de estocagem de matérias-primas
  - pisos do setor de preparação do xarope composto;
  - tanques de preparação e estocagem do xarope composto;
  - filtros e tubulações;
  - garrafas e piso do setor de envasamento;
  - equipamentos e tubulações do setor de envasamento;
  - caixas de refrigerantes.
- b) Extravasamento e quebras no envasamento.

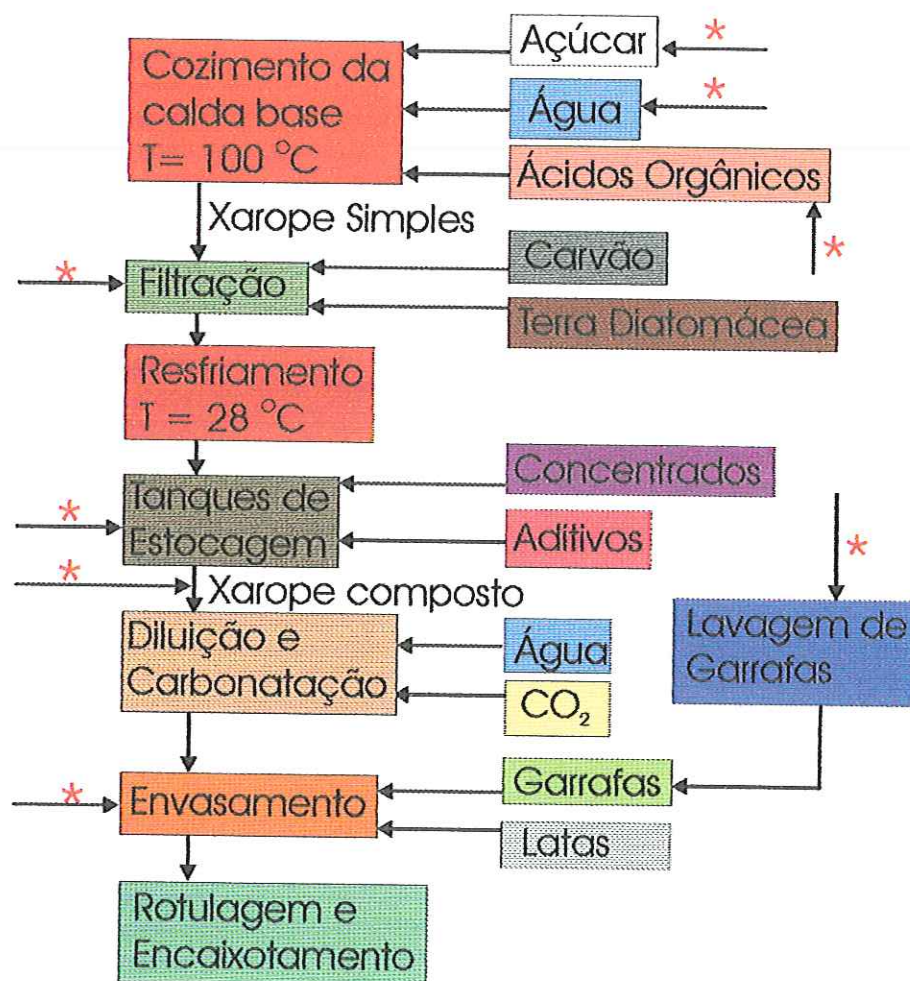


Figura 3.1. Fluxograma básico da fabricação de refrigerantes. Fonte: Piveli (1999). As setas com asterisco indicam locais onde, possivelmente, havia geração de águas residuárias.

A indústria de Bebidas São Carlos Ltda (São Carlos, SP), geradora da água residuária utilizada neste trabalho de pesquisa, utilizava como matéria-prima o xarope simples mencionado no fluxograma da Figura 3.1. Logo, as etapas de cozimento, filtração e resfriamento, nesse caso, não produziam resíduos.

A água residuária era composta pelos resíduos do processo industrial, nos pontos de geração já citados, excluindo-se os locais de produção e operações unitárias com o xarope simples. Deve ser ressaltado que essa água residuária não possuía a contribuição do esgoto sanitário, gerado pelos funcionários, e era encaminhada para a rede de coleta municipal.

A Figura 3.2 apresenta o fluxograma simplificado do processo da indústria de Bebidas São Carlos Ltda, produtora de refrigerantes armazenados em vasilhames do tipo PET, ilustra os pontos de origem da água residuária e um dos pontos onde foi realizada a coleta. O outro ponto de coleta era no reator aeróbio de batelada que a indústria possuía.

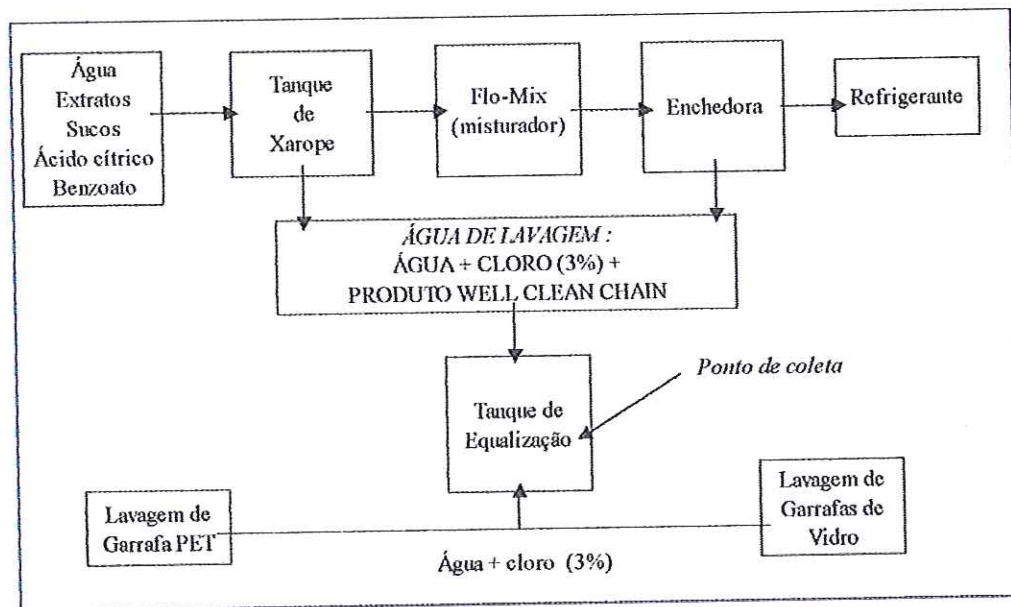


Figura 3.2. Fluxograma da fabricação de refrigerantes da indústria de Bebidas São Carlos Ltda.

### 3.2. Substrato

O substrato utilizado, como já mencionado, foi o efluente do tanque de equalização da indústria de refrigerantes (Bebidas São Carlos Ltda., São Carlos, SP) que apresenta carboidratos de fácil assimilação para os microrganismos.

A água residuária foi alcalinizada e diluída, dependendo da concentração, até pH próximo de 7, com bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), em concentrações variando entre 0,60 a 1,5 g/L, pois durante seu armazenamento no tanque de equalização ocorria uma degradação inicial (hidrólise e acidogênese).

A água residuária era coletada quase que semanalmente e armazenada em refrigerador a 4°C para minimizar a degradação.

### 3.3. Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo era constituído de um cilindro de vidro cujo volume total é de aproximadamente 2000 mL. O diâmetro interno do reator era de 5,04 cm e o mesmo foi confeccionado em vidro borossilicato com 100 cm de comprimento, perfazendo uma relação comprimento por diâmetro (L/D) de 20. Nas extremidades o reator possuía tampas plásticas, com roscas, perfuradas no seu centro por um cano de aço inoxidável, de 0,5 cm de diâmetro por 2,5 cm de comprimento aproximadamente, para a entrada e saída da água residuária.

Na Figura 3.3 é apresentado um esquema ilustrativo do reator e na Figura 3.4 uma foto do aparato experimental com os dois reatores: um contendo suporte inerte e o outro contendo lodo granulado.

Observa-se ao longo do comprimento do reator, espaçados de 20 cm, a existência de amostradores nas respectivas posições de L/D iguais a 4, 8, 12 e 16. Deve-se salientar, ainda, a utilização de selos hídricos, que serviam para fazer uma contra-pressão e evitar a entrada de líquido no sistema de saída de gases.

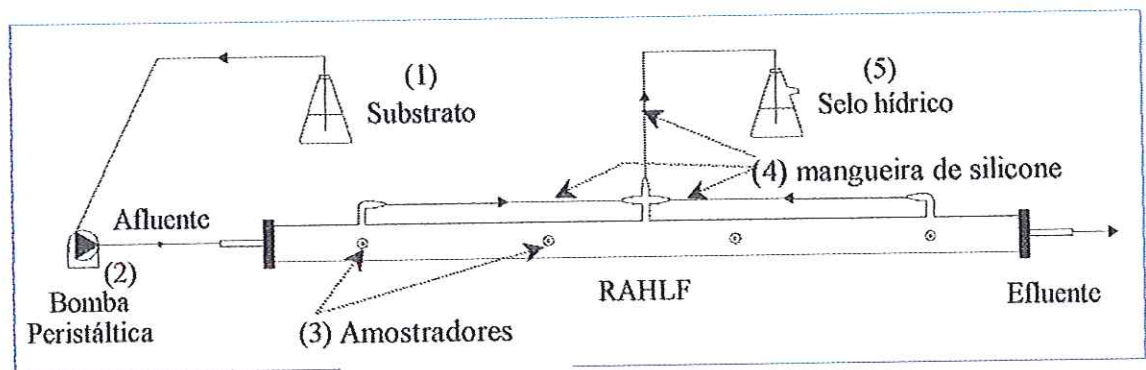


Figura 3.3. Esquema de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada. (1) Reservatório de substrato, (2) Bomba peristáltica, (3) Amostradores, (4) Mangueiras de silicone para saída de biogás, (5) Selo hídrico.

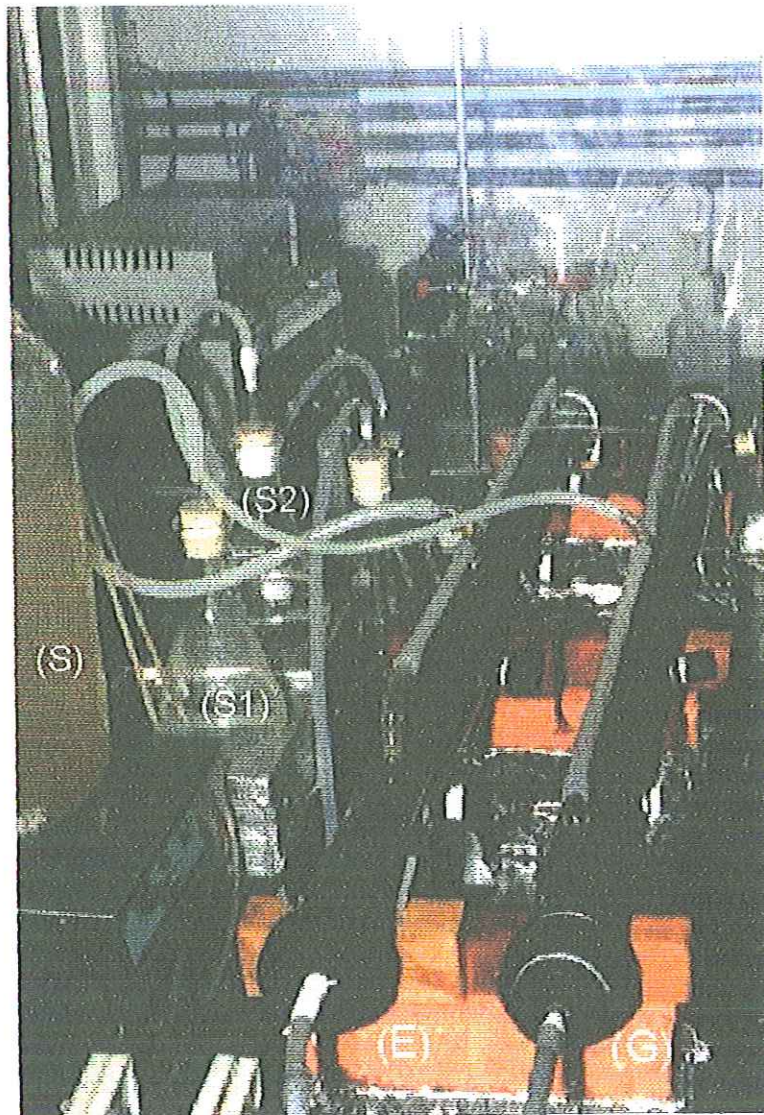


Figura 3.4. Vista lateral do arranjo experimental. À esquerda encontra-se o reator com espumas (E) e à direita o reator com grânulos (G). É possível observar, no lado esquerdo da figura, parte do recipiente com substrato (S), colocado acima do agitador magnético, e os selos hídricos (S1) e (S2) de cada um dos reatores. Ao longo do comprimento dos reatores, à direita, notam-se os amostradores e suas roscas envolvidas com politetrafluoretileno (teflon).

### **3.4. Suporte de imobilização**

O suporte utilizado para imobilização dos microrganismos anaeróbios foi espuma de poliuretano com densidade aparente de  $23 \text{ Kg.m}^{-3}$  e porosidade de 95%, aproximadamente, cedidas pela EDMIL – Indústria e Comércio Ltda. A espuma foi

cortada em pedaços aproximadamente cúbicos cujas dimensões variavam de 3 a 5 mm de aresta. A porosidade ( $\epsilon$ ) do leito, no início do experimento, foi estimada em aproximadamente 40%.

### **3.5. Inóculo, granulado e imobilizado**

O inóculo utilizado para a imobilização no reator com espuma de poliuretano e empregado no reator com grânulos foi lodo granulado obtido de um reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB) de 600 m<sup>3</sup>, operando no tratamento de águas residuárias de uma indústria de papel reciclado (São Carlos, Papel e Embalagens S.A., São Carlos, SP). No reator com grânulos foi utilizado lodo na própria forma adquirida do reator UASB, isto é, na forma de grânulos.

### **3.6. Métodos analíticos**

Os métodos empregados para determinações de demanda química de oxigênio (DQO) e de sólidos suspensos fixos e voláteis são os descritos no STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1998). Concentração de ácidos Voláteis Totais (AVT) como ácido acético (HAc) foram quantificados de acordo com metodologia descrita por Dillalo & Albertson (1961), e as análises de alcalinidade, como CaCO<sub>3</sub>, determinada por metodologia de Dillalo & Albertson (1961) com as modificações propostas por Ripley et al (1986).

### **3.7. Composição dos gases por cromatografia**

A composição do biogás foi monitorada através de cromatografia gasosa utilizando-se cromatógrafo Gow-Mac com detector de condutividade térmica e coluna "Porapak Q" (2m x 1/4" - 80 a 100 mesh), tendo hidrogênio a 1 mL.s<sup>-1</sup>, como gás de arraste. As amostras foram coletadas na mangueira que unia a segunda e a terceira saída de biogás ou na mangueira de silicone que ligava o reator ao selo hídrico.

### **3.8. Procedimento experimental**

O programa de experimentos, aqui adotados, consta da operação simultânea de dois reatores anaeróbios horizontais de leitos fixos, sendo um com suporte de espuma de poliuretano, e outro com microrganismos auto-imobilizados, utilizando para isto o efluente de uma indústria de refrigerantes.

#### **3.8.1 Imobilização do lodo na espuma**

A imobilização do lodo na espuma ocorreu seguindo a metodologia de Zaiat et al (1994). Tal metodologia propunha o maceramento e peneiramento do lodo granulado para desmanchá-lo e reduzi-lo a fragmentos bem finos, facilitando a adesão da biomassa a espuma. Em seguida, colocou-se a espuma previamente cortada em contato com o lodo macerado durante 24 h. Decorrido esse tempo, as espumas foram introduzidas no reator, inclinando-o, num ângulo de aproximadamente 30°, e utilizando-se um cano de P.V.C., de diâmetro inferior ao RAHLF, que foi introduzido dentro do reator de tal maneira que as espumas caíssem sempre da mesma altura, não caindo, portanto, em queda livre provocando a compactação do leito.

No reator com grânulos, não houve maceramento do lodo, e adotou-se o mesmo procedimento do cano de P.V.C. para que os grânulos “in natura” também não fossem compactados.

#### **3.8.2 Operação dos reatores**

Os reatores foram operados, inicialmente, com tempo de detenção hidráulica de 20 horas, baseado no volume total de cada unidade. Após estabilização da operação, o tempo de detenção hidráulica foi diminuído para 10 horas. Prosseguiu-se diminuindo o tempo de residência para 5 h, mas devido a inúmeros problemas operacionais, não se continuou com tal experimento.

Os reatores foram alimentados de um frasco de 15 L com substrato sob agitação, oriunda de um agitador magnético. Os RAHLFs foram cobertos com tecido



preto durante toda a etapa experimental, para evitar a penetração de luz e a proliferação de organismos fotossintetizantes nos reatores.

No ensaio experimental foi utilizada, inicialmente, bomba peristáltica Watson-Marlow, a qual foi substituída, após cerca de seis meses de experimento, por bomba peristáltica Gilson. As vazões aplicadas, nos reatores, foram monitoradas por um sistema de deslocamento de líquido, cronometrando-se o tempo do volume deslocado pela bomba peristáltica por pelo menos duas vezes. Esse sistema era composto de pipetas de 50 mL, mangueiras de silicone com conexões de vidro em T e pinças de Mohr.

Para a manutenção da temperatura nos reatores foi utilizada uma câmara de acrílico transparente na qual a temperatura foi mantida em torno de  $30 \pm 4^\circ\text{C}$ , através de um aquecedor da marca Enxuta e controlador marca T&S.

O desempenho e estabilidade dos reatores foram avaliados através do monitoramento das seguintes variáveis no afluente e efluente: DQO, pH, concentração de ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade, composição do biogás e a quantidade de sólidos presentes no efluente (sólidos suspensos fixos e voláteis) com frequência de três vezes por semana.

Após atingir o equilíbrio dinâmico aparente (60 dias de operação para TDH de 20h e 49 dias de operação para TDH de 10h), foram obtidos perfis temporais de DQO ao longo do comprimento do reator com a finalidade de se estudar a cinética de degradação da matéria orgânica em cada sistema. Para obtenção dos perfis dinâmicos, as amostras foram tomadas nos amostradores intermediários.

### **3.8.3 Estudos hidrodinâmicos**

Foram realizados estudos hidrodinâmicos nos dois reatores para a verificação dos problemas associados ao escoamento, tais como canalização do fluido, regiões de estagnação, recirculação interna do fluido e caminhos paralelos no reator.

Este estudo também serviu para verificação do tempo de residência real aplicado a cada sistema e para quantificar o desvio da idealidade. Foram utilizados três tipos de traçadores para tal verificação. Eles foram eosina Y, dextrana azul e ácido sulfúrico diluído.

Nos experimentos com eosina Y, utilizou-se metodologia apresentada por Nardi (1997) para preparação de solução de traçador. Primeiramente, preparou-se a solução mãe utilizando efluente de cada reator, com concentração de 2500 mg/L, pesando-se 0,25005 g para o reator com grânulos e 0,25078 g de eosina Y, para o reator com espumas em balança analítica marca Denver Instrument AA-160. Dissolveu-se o traçador num bécher de 25 mL empregando os respectivos efluentes de cada reator. Posteriormente, transferiu-se a solução a um balão volumétrico de 100 mL e se completou seu volume. A partir da solução mãe, fez-se diluições, na proporção 1:100, utilizando um balão volumétrico de 100 mL. Começando desta última solução, foram preparadas, sucessivamente, soluções cujas concentrações foram de 0,25 mg/L, 0,5 mg/L, 1,0 mg/L, 2,5 mg/L, 4,0 mg/L, 5,0 mg/L, 7,0 mg/L e 9,0 mg/L. Os padrões foram lidos em espectrofotômetro HACH DR-4000, com comprimento de onda igual a 516 nm, obtendo-se a curva de calibração a ser empregada no ensaio hidrodinâmico.

Para a dextrana azul seguiu-se procedimento análogo ao proposto por Nardi (1997), com solução-mãe com concentração inicial de 1731 mg/L. A partir desta solução, foram feitas sucessivas diluições com as concentrações resultantes sendo de 8,66 mg/L, 34,62 mg/L, 69,24 mg/L, 173,1 mg/L, 277,0 mg/L, 346,2 mg/L, 484,7 mg/L e 623,2 mg/L. Construiu-se outra curva de calibração utilizando espectrofotômetro HACH DR-4000 com comprimento de onda ajustado em 650 nm.

Os ensaios hidrodinâmicos utilizando-se corantes como traçadores foram feitos injetando-se 2 mL da solução do traçador na mangueira de alimentação do reator em estímulo tipo pulso. Aliquotas efluentes foram retiradas a cada 15 minutos e analisadas em espectrofotômetro HACH DR-4000 para obtenção da curva resposta. Amostras deveriam ser coletadas em tempo equivalente a 3 vezes o tempo de residência aplicado. Como o objetivo principal era a verificação do tempo real de residência no reator tal metodologia não foi realizada.

No ensaio hidrodinâmico empregando ácido sulfúrico diluído pipetou-se inicialmente 14  $\mu$ L de ácido sulfúrico concentrado, diluindo-o até 2 mL de solução (0,125 M). A solução foi injetada sob a forma de pulso na alimentação dos reatores, e a curva resposta foi obtida através de medidor de pH conectado a um sistema computacional de aquisição de dados a cada 1 minuto.

### **3.9. Análises Microbiológicas**

Após o fim do experimento, realizou-se análise microbiológica empregando microscopia óptica e eletrônica de varredura nos reatores para observação da diversidade e qualidade da fauna microbiológica presente. Compararam-se, assim, as espécies presentes no grânulo e aderidas à espuma. Para tal, foram utilizados um microscópio Olympus modelo BH2, na microscopia óptica, e um microscópio de varredura digital Zeiss DMS-960 para a microscopia eletrônica de varredura.

Nas análises de microscopia eletrônica o roteiro experimental consistiu, inicialmente, em fixar as amostras em solução tampão fosfato com concentração 0,1 M (pH = 7,3) contendo 2,5 % de glutaraldeído durante 12 h a 4°C. Depois as amostras fixadas foram submetidas a três lavagens numa solução tampão fosfato durante 10 minutos cada. Posteriormente, tais amostras foram banhadas em soluções de etanol 50%, 70%, 80%, 90% e 95%, respectivamente durante 10 minutos em cada concentração. As amostras foram, então, lavadas três vezes com etanol 100 %, durante 10 minutos, e expostas por 30 segundos à solução de hexametildesilazane (HMDS) para pós-fixação. Após tais procedimentos as mesmas foram secas em estufa à temperatura de 60°C durante 2 horas e cobertas em ouro. Essa metodologia foi desenvolvida por Nation (1983) e adaptada por Araújo (1994) para biofilmes.

#### **3.10. Quantificação da biomassa presente em cada reator**

No final dos experimentos foi determinada a quantidade de biomassa aderida à espuma de poliuretano. Inicialmente, foram coletadas 5 espumas aleatoriamente do reator. Em seguida, as mesmas foram pesadas e adicionou-se, no interior frasco de coleta, uma massa de pérolas de vidro tal que correspondesse a quatro vezes a massa das espumas. Acrescentou-se água suficiente para cobrir as espumas. Finalmente, fechou-se o vidro de coleta e agitou-se por 20 min. Após tal procedimento, retirou-se a água com a biomassa suspensa, fez-se sucessivas lavagens da espuma e colocou-se a água numa cápsula previamente pesada para a avaliar os sólidos totais e voláteis presentes na espuma.

Realizada a caracterização, calculou-se a quantidade de sólidos presentes dentro do reator com espumas.

Para o reator com biomassa auto-imobilizada, foram coletados 100 g de grânulos para se quantificar a biomassa no reator por meio da medida de sólidos voláteis totais. Todos os procedimentos nos dois reatores foram feitos em triplicata.

Para minimizar os efeitos patogênicos na disposição das espumas, as mesmas foram esterilizadas em autoclave e embaladas em saco de lixo, diminuindo assim o perigo de contaminação para o lixo.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à etapa de monitoramento, aos estudos hidrodinâmicos, aos ensaios para quantificação da biomassa do RAHLF e, finalmente, mostrar-se-á a fauna microbológica presente nos diferentes tipos de imobilização, por intermédio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os resultados obtidos são mostrados em gráficos.

#### ***4.1. Variação temporal e espacial de parâmetros de monitoramento no RAHLF.***

Como foi mencionado na metodologia, realizou-se experimento neste reator fazendo acompanhamento dos parâmetros de monitoramento ao longo do tempo e do comprimento do reator. Tais experimentos visaram monitorizar o reator observando principalmente a duração da partida, o seu desempenho ao longo do tempo e estabilidade do processo de tratamento.

Os experimentos relatados nos itens seguintes são apresentados por etapas, relativas aos tempos de residência baseados no volume total do reator de 20 h, 10 h e 5 h. No tempo de 5 h não se conseguiu prosseguir no experimento devido ao agravamento dos problemas associados aos reatores, tais como entupimentos e saída do biogás. Mas são apresentados alguns resultados para efeito ilustrativo do quão problemático foi esse tempo de residência num curto espaço de tempo.

Deste modo, nos itens 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3 são exibidos os tempos de residência de 20 h, 10 h e 5 h respectivamente, e são analisados esses resultados.

#### 4.1.1. Primeira fase do experimento (tempo de residência de 20 h, baseado no volume total do reator).

Para o tempo de residência de 20 horas, as variações temporais da DQO para os dois reatores estão apresentadas na Figura 4.1.

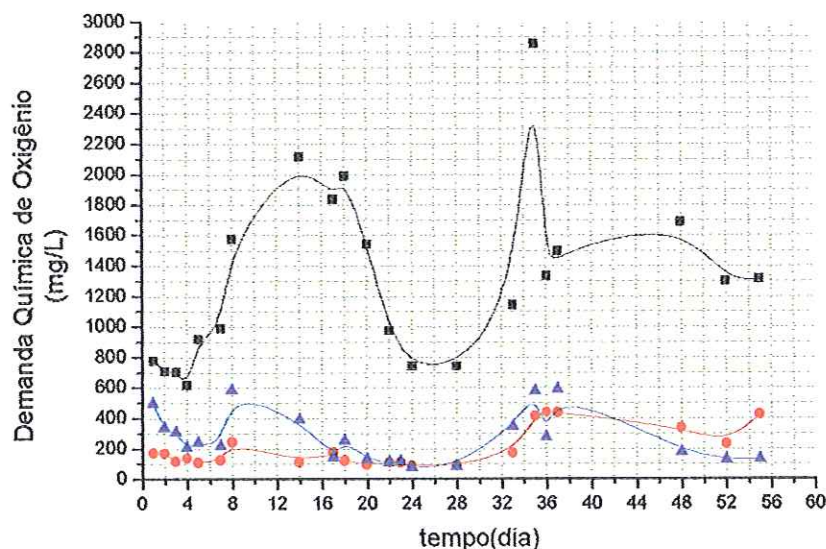


Figura 4.1. Variação da DQO das amostras afluentes (■) e efluentes dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h.

A grande oscilação da demanda química de oxigênio afluente é, em parte, função da água residuária da indústria de refrigerantes.

A Figura 4.1. denota que a estabilidade dos reatores é atingida no primeiro dia para o reator com grânulos, e inicia-se no décimo sétimo dia para o reator com espumas, considerando uma DQO inferior a 200 mg/L, como pode ser observado pela Tabela 4.2. O desvio padrão no afluente foi da ordem de 575 mg/L, enquanto nas amostras efluentes do reator com grânulos foi de 125 mg/L e no reator com espumas o valor encontrado foi de 167 mg/L. A partida rápida para o reator com grânulos pode ser justificada por ser o grânulo uma estrutura mais organizada, ou seja, o consórcio microbiano no grânulo está em harmonia (há um equilíbrio entre as diferentes espécies de bactérias). Enquanto no reator com espumas, devido ao maceramento da estrutura granular, houve a perda das inter-relações estabelecidas, e

há um biofilme em estruturação, portanto há um tempo maior para a adaptação destes microrganismos neste novo arranjo.

Com relação às eficiências de degradação de matéria orgânica nota-se, pela Tabela 4.1., que os valores máximos e mínimos aproximados, respectivamente para o reator com grânulos foram 95 e 67 %. Enquanto, para o reator com espumas, os valores aproximados foram 92 e 36 %. As eficiências médias ficaram no patamar de 83 % enquanto o desvio padrão foi igual a 8 %, para o reator com grânulos, e 76 % para o reator com espumas sendo o desvio padrão, para o último, igual a 16 % como evidencia, também, a Tabela 4.1. Tais resultados esboçam uma certa sensibilidade, do reator com espumas, a cargas orgânicas mais altas. Esse resultado é bem compreensível, pois no reator com grânulos há uma maior quantidade de biomassa, conforme apresentado no item quantificação de biomassa.

Tabela 4.1. Valores máximos, mínimos e médios da DQO afluente, efluente do reator com grânulos e do reator com espumas, suas respectivas eficiências e desvios padrões.

	DQOa (mg/L)	DQOg (mg/L)	DQOe (mg/L)	Eficiência (%) grânulos	Eficiência (%) espumas
Mínima	614	87	75	68	36
Máxima	2854	439	591	95	92
Média	1301	206	277	83	76
Desvio Padrão	575	124	167	8	16

#### 4.1.1.1. Problemas Operacionais

Os problemas operacionais encontrados diziam respeito ao acerto do nível de água no selo hídrico, do reator com grânulos, pois a saída de biogás, inicialmente, era pequena. Outro problema encontrado foi o entupimento na mangueira de fornecimento de substrato aos reatores devido à proliferação de bactérias acidogênicas. Tal problema foi resolvido limpando-se as mangueiras em dias alternados. No 31<sup>o</sup> dia de operação houve escurecimento do substrato para uma

coloração negra que se supõe ser devido à formação de sulfeto ferroso (FeS), pois o substrato coletado periodicamente devia estar envelhecido. Tal problema foi corrigido trocando-se o substrato. Por volta do 48º dia de operação foi mais evidente a presença de polímeros nos trechos iniciais dos reatores, problema esse que dificultava o escoamento dentro dos mesmos. O reator com grânulos, por volta do quinquagésimo nono dia de operação (59º), agravou o problema com relação à saída de gases, pois a contra-pressão oferecida pelo selo hídrico não estava sendo suficiente. Logo o efluente estava seguindo o caminho da saída de gases. Procedeu-se então a realização do perfil para finalizar esta etapa de operação.

#### **4.1.1.2. Carga Orgânica**

A taxa de carregamento orgânico ou simplesmente carga orgânica é definida pela quantidade de DQO, DBO ou outro parâmetro, expressa em kg, que é aplicada por dia por unidade de volume ou de área de uma unidade (CAMPOS, 1994).

Logo, a carga orgânica é expressa como:

$$(C.O.) = \frac{Q_{\text{aplicada}} \times C_{\text{afluente}}}{V_{\text{reator}}} \quad (4.1)$$

A carga orgânica é um parâmetro discutível, pois quando há um aumento na mesma não se sabe se é devido à vazão (Q) ou a concentração (C). Devido este caráter ambíguo evita-se, em geral, usar tal parâmetro. Como tal variável, apesar da ambigüidade citada, é utilizada para a comparação de reatores, alguns cálculos foram realizados para comparação em relação a outras configurações de reatores como é apresentado na Tabela 4.2.

A seguir, é apresentada a tabela 4.2. com valores das cargas orgânicas aplicadas e removidas nos reatores com grânulos e espumas.



Tabela 4.2. Valores do tempo de operação (dias), DQO afluente (DQO a – mg/l), DQO efluente dos reatores com grânulos (DQOg – mg/l), espumas (DQOe – mg/l), carga orgânica aplicada (CO aplic. – kg/m<sup>3</sup>.d), carga orgânica removida nos reatores com grânulos (CO rem gr – kg/m<sup>3</sup>.d) e espumas (CO rem esp – kg/m<sup>3</sup>.d) respectivamente.

Tempo (d)	DQO a	DQO gr	DQO esp	CO aplic.	CO rem gr	CO rem esp
1	775	173	497	0,89	0,69	0,32
2	709	171	335	0,82	0,61	0,43
3	702	117	309	0,81	0,67	0,45
4	614	136	207	0,71	0,55	0,47
5	917	108	239	1,05	0,93	0,78
7	988	126	221	1,14	0,99	0,88
8	1574	245	584	1,81	1,53	1,14
14	2115	114	390	2,43	2,30	1,98
17	1835	176	144	2,11	1,91	1,94
18	1991	121	254	2,29	2,15	2,00
20	1540	96	133	1,77	1,66	1,62
22	973	110	110	1,12	0,99	0,99
24	739	87	75	0,85	0,75	0,76
28	738	91	85	0,85	0,74	0,75
33	1138	173	346	1,31	1,11	0,91
35	2854	416	576	3,28	2,80	2,62
36	1334	439	275	1,53	1,03	1,22
37	1492	436	591	1,72	1,21	1,04
48	1685	337	178	1,94	1,55	1,73
52	1298	230	129	1,49	1,23	1,34
55	1310	425	131	1,51	1,02	1,36

Como se pode observar pela Tabela 4.3. a carga orgânica média aplicada nos reatores foi de 1,50 kg de DQO/m<sup>3</sup>.d . É importante examinar que os valores médios das cargas removidas (1,26 kg de DQO/ m<sup>3</sup>.d no reator com grânulos e 1,18 kg de DQO/ m<sup>3</sup>.d no com espumas) de cada reator foram diferentes devido, obviamente, às

quantidades de biomassa neles serem diferentes, da ordem de oito vezes. Tal evidência também se aplica aos valores máximos e mínimos. No trabalho de Guimarães (1990) que utilizou um filtro anaeróbio de fluxo ascendente, em escala protótipo (volume útil de 43 m<sup>3</sup>), no tratamento de águas residuárias de refrigerantes, durante 12 meses. O tempo de detenção hidráulico variou de 36,0 h a 8,5 h e o reator foi submetido a taxas de carregamento orgânico variáveis entre 0,46 e 3,32 kg de DQO/ m<sup>3</sup>.d, tratando despejos líquidos com concentração de DQO entre 658 e 2370 mg/L. Os valores mencionados no trabalho de Guimarães revelam uma semelhança nas cargas orgânicas aplicadas, e servem de comparação, com o RAHLF. Guimarães (1990) obteve para tempo de detenção hidráulico de 18 h e carga orgânica média aplicada foi de 1,43 kg de DQO/ m<sup>3</sup>.d, a eficiência média de remoção foi de 72%.. Comparando os resultados de Guimarães (1990), no tempo de residência de 18 h, cujo valor de carga orgânica aplicada foi praticamente o mesmo que o RAHLF, nota-se uma vantagem dos RAHLFs, pois os tempos de residência em ambos (espuma e grânulo) foram menores e as eficiências foram superiores como é exibido na Tabela 4.1. Esse resultado pode ser explicado provavelmente devido ao suporte, ou melhor, a grande porosidade da espuma que, por sua vez, fez com que houvesse uma alta concentração de microrganismos nas espumas.

Tabela 4.3. Valores máximos, mínimos e médios das cargas orgânicas aplicadas (CO aplic. – kg/m<sup>3</sup>.d), cargas orgânicas removidas nos reatores com grânulos (CO rem. gr – kg/m<sup>3</sup>.d) e espumas (CO rem. esp – kg/m<sup>3</sup>.d) e desvios padrões.

	CO aplic. (kg/m <sup>3</sup> .d)	CO rem. (kg/m <sup>3</sup> .d) grânulos	CO rem. (kg/m <sup>3</sup> .d) espumas
Mínima	0,71	0,55	0,32
Máxima	3,28	2,80	2,62
Média	1,50	1,26	1,18
Desvio padrão	0,66	0,61	0,62

Nas Figuras 4.2 e 4.3 observa-se uma grande tendência de linearidade de  $CO_{rem} \times CO_{apl}$  para ambos os reatores. Tal comportamento pode ser compreendido como uma potencialidade em suportar cargas mais altas, ou seja, tal reator ainda não chegou ao seu limite em relação à remoção da matéria orgânica.

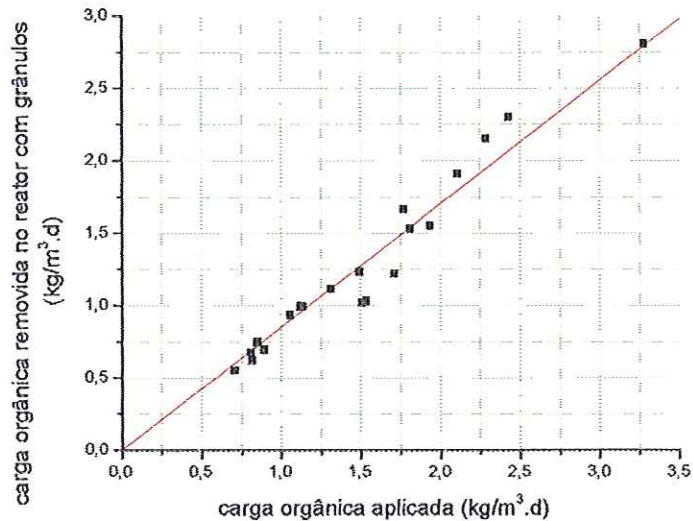


Figura 4.2. Carga orgânica removida em função da carga orgânica aplicada para o reator com grânulos operando com tempo de detenção hidráulica de 20 horas.

A equação da reta ajustada é dada pela expressão 4.2:

$$CO_{removida} = 0,8514 (\pm 0,0181) \cdot CO_{aplicada} \quad (4.2)$$

O coeficiente de correlação ( $r$ ) é igual 0,9772 e o desvio padrão é igual a 0,1353.

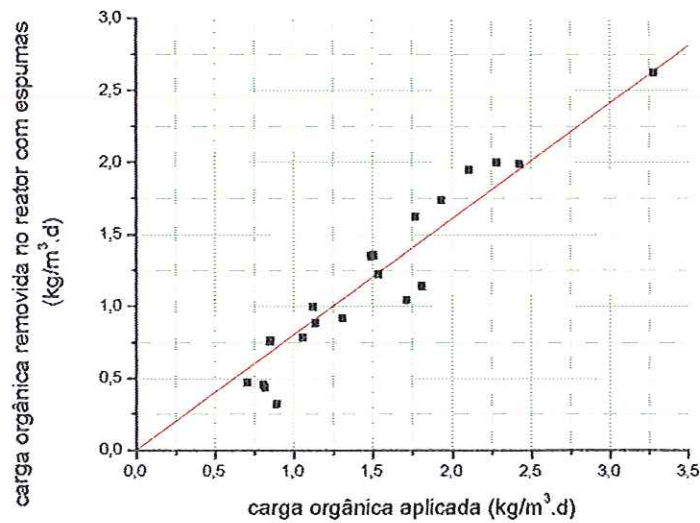


Figura 4.3. Carga orgânica removida em função da carga orgânica aplicada para o reator com espumas operando com tempo de detenção hidráulica de 20 horas.

A equação da reta ajustada é dada pela expressão 4.3:

$$CO_{removida} = 0,8038 (\pm 0,0254) \cdot CO_{aplicada} \quad (4.3)$$

O coeficiente de correlação ( $r$ ) é igual a 0,9572 e o desvio padrão é igual a 0,1895.

A comparação entre os dois reatores pode ser feita através dos ajustes lineares obtidos para a variação da carga orgânica removida em função da carga orgânica aplicada. O coeficiente angular de maior valor absoluto foi obtido para os dados do reator com grânulos (0,85), enquanto um valor de 0,80 foi obtido com os dados obtidos no reator com espuma de poliuretano. Dessa forma, maior remoção de matéria orgânica é conseguida no reator com grânulos à medida que se aumenta a carga orgânica aplicada.

Presume-se que esse comportamento se deve a maior concentração de biomassa no reator com grânulos, pois uma concentração maior de biomassa faz com que o limite de carga orgânica aplicada suportado pelo reator seja maior. Tal questionamento é constatado fazendo o gráfico de carga orgânica específica removida ( $CO_{rem}/X$ ) em função da carga orgânica aplicada, onde  $X$  é a quantidade de biomassa no interior de cada reator (Figuras 4.4 e 4.5).

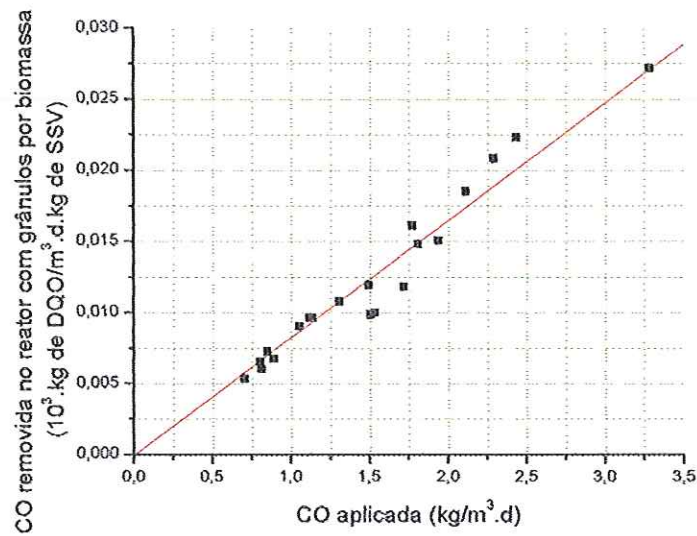


Figura 4.4. Carga orgânica específica removida, no reator com grânulos, em função da carga orgânica aplicada (operação com tempo de detenção hidráulica de 20 horas).

A equação da reta ajustada é dada pela expressão 4.4:

$$CO_{removida} = 0,0083 (\pm 0,0002) \cdot CO_{aplicada} \quad (4.4)$$

O coeficiente de correlação ( $r$ ) é igual a 0,9772 e o desvio padrão é igual a 0,00131.

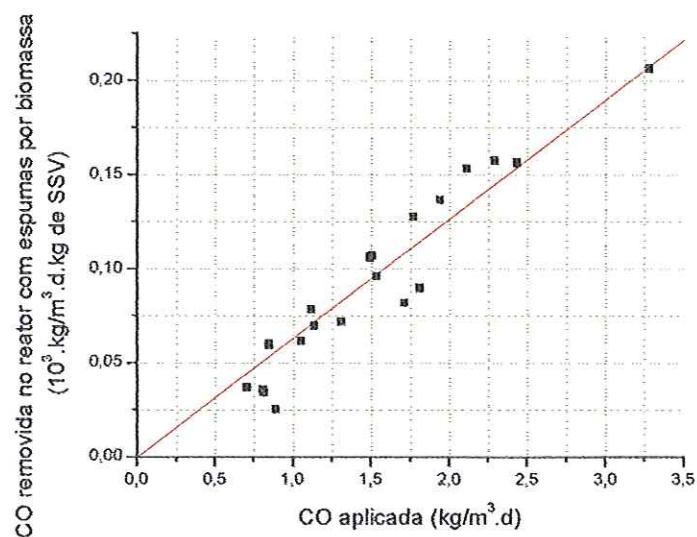


Figura 4.5. Carga orgânica específica removida, no reator com espumas, em função da carga orgânica aplicada (operação com tempo de detenção hidráulica de 20 horas).

A equação da reta ajustada é dada pela expressão 4.5:

$$CO_{removida} = 0,0633 (\pm 0,002). CO_{aplicada} \quad (4.5)$$

O coeficiente de correlação ( $r$ ) é igual a 0,9572 e o desvio padrão é igual a 0,0149.

Pode-se observar nas Figuras 4.4 e 4.5 que os coeficientes angulares, levando-se agora em consideração a biomassa presente em cada um destes reatores, mudam na ordem de grandeza, cerca de oito vezes, assim como na quantificação da biomassa presente em cada um deles.

Os menores valores de carga específica observada para o reator com grânulos indicam que este reator está operando em situação com maior segurança que o reator com espumas. A alta concentração de biomassa pode significar uma maior garantia ou precaução, com relação ao tratamento, na operação do reator com possibilidade de assimilar melhor possíveis sobrecargas orgânicas. Por outro lado, a alta concentração de biomassa pode causar problemas operacionais, como canais preferenciais e zonas mortas, conforme relatado na seção 4.3. Em contrapartida, comparando-se um reator e outro, concluiu-se que o reator com espumas converteu, proporcionalmente, maior quantidade de matéria orgânica como é relatado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Valores do tempo de operação (dias), DQO afluente (DQO a – mg/l), DQO efluente dos reatores com grânulos (DQO gr – mg/l), espumas (DQO esp – mg/l), eficiência de remoção nos reatores com grânulos (Ef. gr – %) e espumas (Ef. esp – %) respectivamente, e, finalmente, remoção específica de DQO por biomassa (Rem. Gr/X – % de remoção de DQO/g de biomassa) do reator com grânulos e espumas respectivamente.

Tempo (d)	DQO a	DQO gr	DQO esp	Ef. gr	Ef. Esp	Rem. Gr/X	Rem. Esp/X
1	775	173	497	77,7	35,9	0,75	2,82
2	709	171	335	75,9	52,8	0,74	4,15
3	702	117	309	83,3	56,0	0,81	4,41
4	614	136	207	77,9	66,3	0,75	5,22
5	917	108	239	88,2	73,9	0,85	5,82
7	988	126	221	87,2	77,6	0,85	6,11
8	1574	245	584	84,4	62,9	0,82	4,95
14	2115	114	390	94,6	81,6	0,92	6,42
17	1835	176	144	90,4	92,2	0,88	7,26
18	1991	121	254	93,9	87,2	0,91	6,87
20	1540	96	133	93,8	91,4	0,91	7,19
22	973	110	110	88,7	88,7	0,86	6,98
24	739	87	75	88,2	89,9	0,85	7,07
28	738	91	85	87,7	88,5	0,85	6,97
33	1138	173	346	84,8	69,6	0,82	5,48
35	2854	416	576	85,4	79,8	0,83	6,28
36	1334	439	275	67,1	79,4	0,65	6,25
37	1492	436	591	70,8	60,4	0,69	4,76
48	1685	337	178	80,0	89,4	0,77	7,04
52	1298	230	129	82,3	90,1	0,80	7,09
55	1310	425	131	67,6	90,0	0,65	7,09
Média	1301,0	206,0	276,6	83,3	76,4	0,81	6,01

### 4.1.1.3. Ácidos Voláteis

Na Figura 4.6 é mostrada a estabilidade dos reatores com relação aos ácidos voláteis.

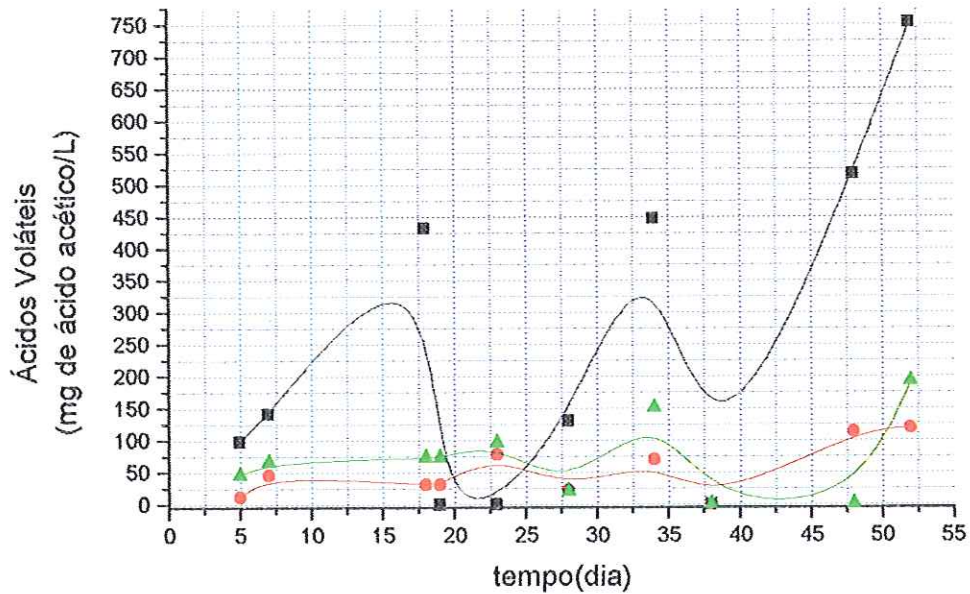


Figura 4.6. Variação dos ácidos voláteis da amostra afluyente (■) e efluente dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h.

Como já mencionado o equilíbrio entre as diversas espécies de microrganismos anaeróbios é de suma importância para um eficiente tratamento. Esse equilíbrio, principalmente com relação à quantidade de bactérias acidogênicas em comparação com as metanogênicas, é avaliado pela concentração de ácidos voláteis.

Pela Figura 4.6 é possível observar a estabilidade dos reatores, apesar da oscilação do afluyente, pois os valores de ácidos voláteis baixos, inferiores a 100 mg/L, indicam que o processo anaeróbio está equilibrado.



Tabela 4.5. Valores máximos, mínimos e médios dos ácidos voláteis com seus respectivos desvios padrões encontrados no afluente, no reator com grânulos e reator com espumas.

	HAc (mg/L) afluente	HAc (mg/L) grânulos	HAc (mg/L) espumas
Mínima	98	12	20
Máxima	753	119	192
Média	252	52	72
Desvio padrão	265	41	62

Pelos dados relatados na Tabela 4.5 percebe-se uma pequena diferença nos valores de ácidos voláteis do reator com grânulos indicando ele possuir valores mais baixos. Os resultados de ácidos graxos voláteis inferiores, do reator com grânulos em comparação com o reator com espumas, confirmam que, como obtido anteriormente, o reator com grânulos possui uma melhor capacidade em suportar cargas orgânicas maiores.

#### **4.1.1.4. Alcalinidade a Bicarbonato**

A alcalinidade a bicarbonato é o produto da reação da alcalinidade com os ácidos graxos voláteis e é um bom parâmetro, segundo Speece (1996), para se monitorar desequilíbrios no tratamento anaeróbio. Serve ainda para se antecipar futuros problemas como, por exemplo, sobrecargas orgânicas com conseqüente aumento na concentração de ácidos. Concomitantemente, a alcalinidade a bicarbonato reserva – definida como a alcalinidade disponível para neutralizar os ácidos voláteis livres – pode servir como uma grandeza que serve para abrandar a concentração de ácidos voláteis, mantendo o pH entre 6,6 e 7,4 que, por sua vez, é favorável as arqueas metanogênicas.

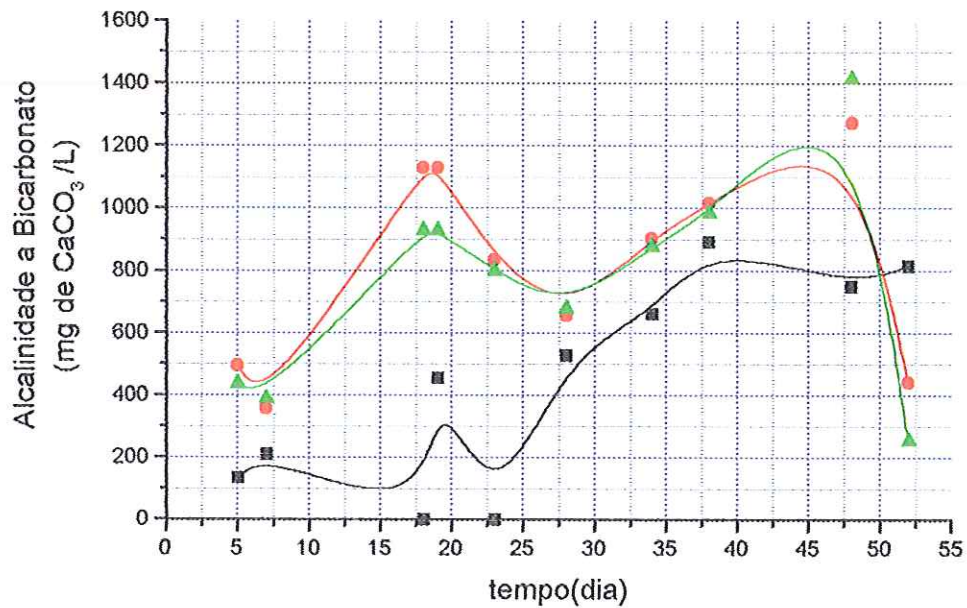


Figura 4.7. Variação das alcalinidades a bicarbonato (A.B.) das amostras afluentes (■) e efluentes dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h.

Pela Figura 4.7. nota-se uma disponibilidade ligeiramente maior de bicarbonato, nos 25 primeiros dias de operação, para o reator com grânulos do que o reator com espumas, o que acarreta um tratamento mais protegido com relação a sobrecargas orgânicas. Nos dias seguintes os dois reatores comportam-se de maneira muito próxima. Na média os dois reatores comportam-se de maneira similar, como é observado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Valores máximos, mínimos e médios das alcalinidades a bicarbonato (A.B.) encontrados no afluente, no reator com grânulos e reator com espumas.

	A.B. (mg de CaCO <sub>3</sub> /L) afluente	A.B. (mg de CaCO <sub>3</sub> /L) grânulos	A.B. (mg de CaCO <sub>3</sub> /L) espumas
Mínima	0	358	255
Máxima	891	1254	1416
Média	444	825	769
Desvio padrão	338	322	342

#### 4.1.1.5. Alcalinidades Parciais e Intermediárias

A alcalinidade parcial, equivalente à alcalinidade a bicarbonato, e a alcalinidade intermediária, equivalente à alcalinidade dos ácidos voláteis, são dois importantes parâmetros no acompanhamento de perturbações no sistema.

Na Figura 4.7 é mostrado o comportamento dos reatores com relação à razão das alcalinidades intermediárias e parciais as quais indicam, segundo Ripley et al. (1986), a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia se tais valores são superiores a 0,3. De acordo com Foresti (1994), há a possibilidade de estabilização do processo anaeróbio em valores diferentes de 0,3 devendo-se observar a individualidade de cada processo.

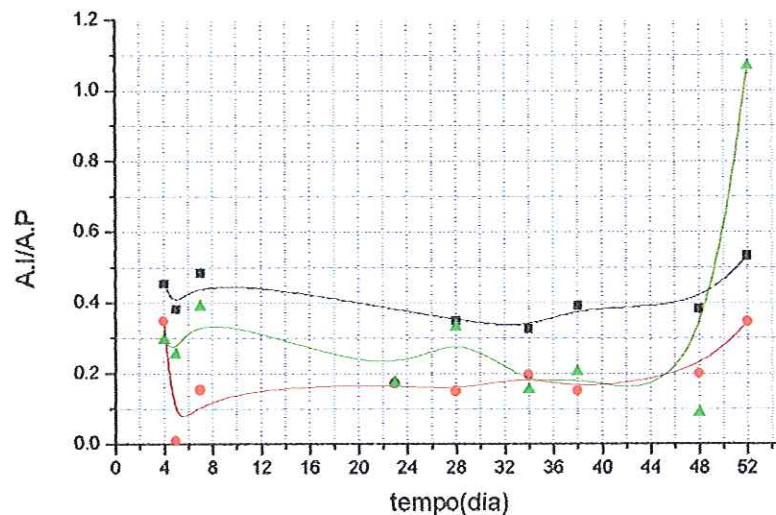


Figura 4.8. Variação da razão entre as alcalinidades intermediárias (A.I.) e as alcalinidades parciais (A.P.) das amostras afluentes (■) e efluentes dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h.

A alcalinidade, como já dito anteriormente, é a capacidade de tamponamento do meio. Ela neutraliza os ácidos formados no processo anaeróbio, e também representa a capacidade reserva do reator em suportar uma maior produção de ácidos, o que por sua vez, desestabilizaria o sistema.

Pela Figura 4.7 nota-se que há uma estabilidade do processo nos dois reatores, os quais possuem comportamento próximo.

A razão entre a alcalinidade intermediária (A.I.), que se refere à alcalinidade dos ácidos voláteis, e a alcalinidade parcial (A.P.), que equivale à alcalinidade dos íons bicarbonato, é quase a mesma nos dois reatores. Isso é confirmado pelos valores da Tabela 4.7 que apresenta valor médio de A.I/A.P., de 0,19 para o reator grânulos, e para o reator com espumas valor igual a 0,3.

Tabela 4.7. Valores máximos, mínimos e médios da razão entre as alcalinidades intermediárias e as alcalinidades parciais encontrados no afluente, no reator com grânulos e no reator com espumas.

	A.I/A.P. afluente	A.I/A.P. grânulos	A.I/A.P. espumas
Mínima	0,32	0,01	0,09
Máxima	4,5	0,35	1,07
Média	1,23	0,19	0,3
Desvio padrão	1,72	0,09	0,26

#### 4.1.1.6. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica extensivamente utilizada para separação dos componentes de uma mistura fluida. Além disso, é um meio fácil e rápido para se determinar o número de componentes em uma mistura, a presença de impurezas em uma substância e, na maioria das vezes, elucidada, num primeiro momento, a identidade de um composto (Ewing, 1972).

Na Figura 4.9 é exibida a porcentagem de metano (CH<sub>4</sub>) em relação ao gás carbônico (CO<sub>2</sub>) mais metano (CH<sub>4</sub>) ao longo do tempo de operação.

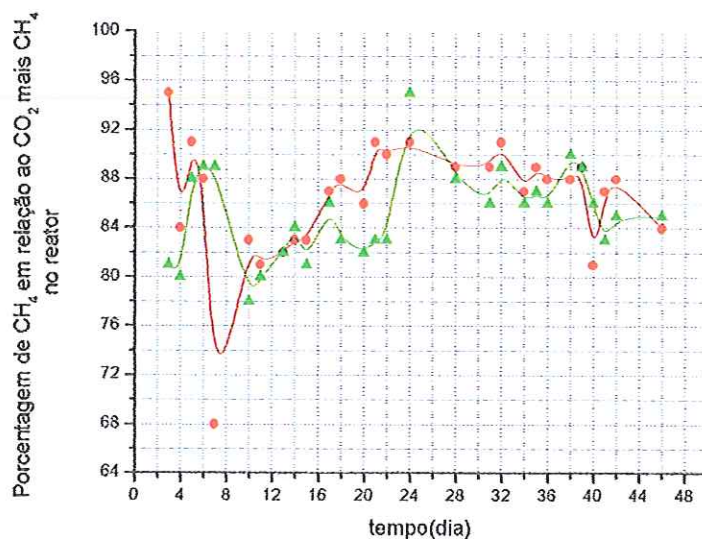


Figura 4.9. Porcentagem de gás metano em relação ao gás carbônico adicionado a quantidade de metano, nos reatores com espuma ( $\blacktriangle$ ) e grânulo ( $\bullet$ ), para um tempo de residência de 20 h.

Inicialmente, percebe-se uma queda na produção de gás metano, no reator com grânulos, que se deve possivelmente à retenção das bolhas de gás no reator devido aos grânulos serem estruturas rígidas impedindo assim a saída de gases como é exibido na Figura 4.10.



Figura 4.10. Bolhas de biogás no reator com grânulos.

Pela Figura 4.9 percebe-se uma estabilidade na produção de gases por volta do vigésimo primeiro dia, para o reator com grânulos, enquanto para o reator com espumas no trigésimo primeiro dia de operação é observada uma pequena estabilidade.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores médios obtidos nessa fase do experimento.

Tabela 4.8. Valores máximos, mínimos, médios e desvios padrões da porcentagem de metano em relação ao gás carbônico mais metano, no reator com grânulos e no reator com espumas.

	%( $\text{CH}_4/(\text{CO}_2+\text{CH}_4)$ )	
	grânulos	espumas
Mínima	68	78
Máxima	95	95
Média	86,5	85,1
Desvio padrão	5,0	3,8

#### 4.1.1.7. Perfil de DQO ao longo do comprimento

A variação espacial de DQO é apresentada na Figura 4.11.

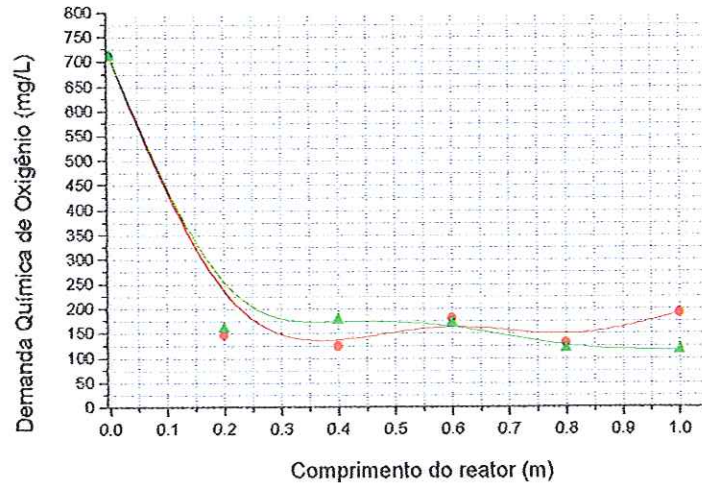


Figura 4.11. Demanda Química de Oxigênio ao longo do comprimento do reator para o efluente dos reatores com espumas (▲) e grânulos (●), para um tempo de residência de 20 h.

Nota-se, pelo gráfico, que no segundo trecho dos reatores, cuja localização era igual a 40 cm do início, ou L/D igual a 8, a demanda química de oxigênio não mais foi reduzida significativamente. Dividindo-se o tempo de residência hidráulico, de 20 h, do reator por cinco, devido as cinco localizações, incluindo-se a saída, ter-se-á cada trecho como sendo equivalente a 4 h. Logo é possível concluir, através deste perfil, que o tempo de residência hidráulico de 20 horas está superestimado, pois com 4 h não houve mudança significativa na concentração degradada. Portanto tal tempo foi abaixado para 10 h, por segurança, ao invés de 4 h como é exibido pelo gráfico.

Ajustou-se ao modelo cinético de primeira ordem com residual devido a velocidade superficial ser pequena e, provavelmente, ocorrer limitação à transferência de massa na fase líquida. A expressão utilizada foi:

$$DQO = DQO_r + (DQO_o - DQO_r) \cdot e^{\frac{-k_1^{app} \cdot A \cdot L}{Q}} \quad (4.6)$$

Nessa expressão  $DQO_r$  é a quantidade de matéria orgânica restante (residual) não degradada pelos microrganismos do reator,  $DQO_o$  é a DQO inicial ou afluente,  $k_1^{app}$  é a constante cinética aparente de primeira ordem,  $A$  é a área da secção transversal do reator,  $Q$  é a vazão de líquido e  $L$  é o comprimento do reator. É importante destacar a não utilização da porosidade do leito ( $\epsilon$ ) devido basear-se, nos cálculos, no volume total do reator.

Utilizando-se o método de Levenberg-Marquardt, do programa Microcal Origin 6.0<sup>®</sup>, a  $DQO_o$  como sendo igual a 712,8 mg/L e deixando-se como variáveis a  $DQO_r$  e  $k_1^{app}$ , não foi possível encontrar os valores desses parâmetros, pois o método divergiu. A instabilidade nas iterações deve ter ocorrido, acredita-se, devido à queda brusca da DQO, no primeiro ponto ( $L = 20$  cm), e a manutenção dos valores nos mesmos níveis de concentração.

Logo foi difícil o ajuste do modelo cinético de primeira ordem com residual ao perfil espacial da Figura 4.11. para ambos reatores.

A proximidade de eficiência de tratamento dos reatores é grande, mas o fator limitante nessa fase do processo de tratamento foi à operação dos reatores, principalmente na questão hidrodinâmica como é apresentado na seção 4.2 .

A eficácia de tratamento semelhante nos reatores é ratificada pela DQO residual média e os desvios padrões serem praticamente iguais nos dois reatores, como é observado na Tabela 4.9 .

Tabela 4.9. Valores máximos, mínimos, médios da  $DQO_r$  e respectivos desvios padrões ao longo do comprimento no reator com grânulos e no reator com espumas.

	$DQO_r$ média (grânulos)	$DQO_r$ média (espumas)
Mínima	124	116
Máxima	192	179
Média	155	149
Desvio padrão	29,9	29,7



#### 4.1.2. Segunda fase do experimento (tempo de residência de 10 h)

Após mudar-se a vazão da bomba peristáltica, devido a primeira fase do experimento, continuou-se o experimento para o tempo de residência de 10 h. Para o tempo de detenção hidráulico mencionado acima, obteve-se o seguinte gráfico como mostra a Figura 4.14.

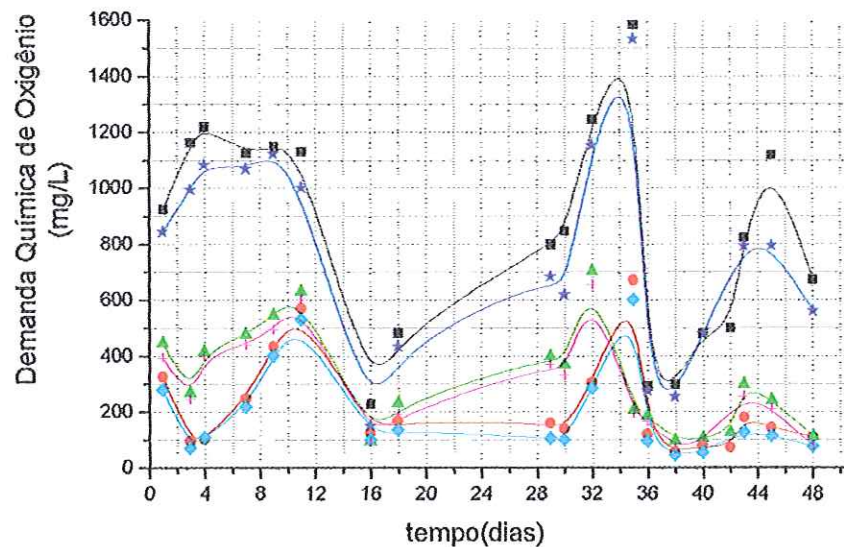


Figura 4.12. Variação da DQO das amostras afluente bruta (■) e filtrada (★), efluente dos reatores com espuma bruta (▲) e filtrada (+), e grânulo bruta (●) e filtrada (◆), para um tempo de residência de 10 h .

A variação da DQO afluente, principalmente com valores em torno de 500 mg/L, em relação ao tempo é em razão da água residuária industrial e em virtude de erros na diluição do substrato coletado.

O desvio padrão na DQO afluente bruta foi da ordem de 386 mg/L, enquanto nas amostras efluentes brutas do reator com grânulos foi de 173 mg/L e no reator com espumas o valor encontrado foi de 186 mg/L.

À primeira vista pela Figura 4.12, observa-se que a DQO filtrada é muito próxima da DQO bruta. Esta análise indica que a maior parte da matéria orgânica degradável presente está na forma solúvel e/ou coloidal.

Analisando, também, a Figura 4.12 percebe-se, apesar das oscilações da concentração afluenta, uma certa estabilização da DQO efluente dos reatores a partir do nono dia de operação. Esse comportamento é similar nos dois reatores com relação ao tratamento. Nesse menor tempo de residência, como era esperado, há uma maior sensibilidade a variações e sobrecargas na DQO. Isto implica num período maior para o reator adaptar-se e atingir sua estabilidade operacional.

No reator com espumas, no qual a biomassa foi macerada para adesão nos cubos de poliuretano, possivelmente, o consórcio microbiológico estava praticamente estruturado. Enquanto, no reator com grânulos os microrganismos já estavam totalmente aclimatados a este tipo de água residuária, já que os reatores estavam operando há aproximadamente quatro meses.

Pela Tabela 4.10. nota-se, com relação às eficiências de degradação de matéria orgânica bruta, que os valores máximos e mínimos aproximados, respectivamente para o reator com grânulos foram 92 e 44 %. Enquanto, para o reator com espumas, os valores aproximados foram 87 e 35 %. As eficiências médias ficaram no patamar de 74 %, para o reator com grânulos, enquanto o desvio padrão foi igual a 14 %, e 62 % para o reator com espumas sendo o desvio padrão igual a 15 % como evidencia, também, a Tabela 4.10. Tais resultados revelam um comportamento pouco menos eficiente sob a óptica do tratamento da água residuária para os dois reatores numa confrontação com TDH de 20 h. Comparando-se esses resultados ao item 4.1.1.(TDH 20 h) percebe-se um tratamento pior, pois a remoção de matéria orgânica foi menor. Sabe-se que à medida que se aumenta a velocidade superficial existe grande probabilidade de um conseqüente aumento na velocidade global da reação. Esse resultado, por sua vez, revela uma redução da resistência à transferência de massa na fase líquida. O confronto entre o TDH de 20 h e o TDH de 10 h faz supor que a transferência de massa não foi otimizada. Ou melhor, o TDH de 10 h ultrapassou o limite em que a velocidade de degradação de matéria orgânica e a velocidade de chegada de substrato aos microrganismos eram próximas. Logo, pode-se aumentar o quanto se queira a velocidade superficial, diminuindo assim a resistência à transferência de massa, que o consórcio microbiológico não consegue degradar, pois esta passa a ser a velocidade limitante.

Quanto ao resultado do reator com grânulos possuir uma melhor eficiência num exame simultâneo com o reator com espumas é devido haver, como já relatado, uma maior quantidade de biomassa, conforme será apresentado no item quantificação de biomassa.

Tabela 4.10. Valores máximos, mínimos e médios da DQO afluente bruta (DQOa), da DQO efluente bruta do reator com grânulos (DQOg), da DQO efluente bruta do reator com espumas (DQOe) e suas respectivas eficiências e desvios padrões.

	DQOa (mg/L)	DQOg (mg/L)	DQOe (mg/L)	Eficiência (%) grânulos	Eficiência (%) espumas
Mínima	228	58	95	44	35
Máxima	1582	672	705	92	87
Média	846	218	315	74	62
Desvio Padrão	386	173	186	14	15

#### 4.1.2.1. Problemas Operacionais

O primeiro problema sério encontrado dizia respeito, novamente, à saída de gases no reator com grânulos. Internamente, ao reator, a pressão exercida pelos gases produzidos era muito alta, e conseqüentemente a água residuária era impelida para a saída de biogás. Devido a esse distúrbio parte do escoamento era mudado de direção afetando o tratamento. Para evitar tal problema conectou-se, antes de se iniciar esse experimento, um regulador eletrônico de pressão, com faixa operacional positiva regulável até cerca de 200 mm de coluna d'água, na mangueira de saída de biogás. Esta solução foi paliativa, pois à medida que o biogás foi sendo produzido, a pressão interna do reator era aumentada, e, naturalmente, fazia-se necessário à regulação da contra-pressão fornecida pelo aparelho até que se chegou ao seu fundo de escala. Para se ter noção do quão intensa foi essa pressão, após noventa e três dias de operação, excluindo-se a primeira fase do experimento (TDH = 20 h), – dia da

realização de um ensaio hidrodinâmico – houve a ruptura do reator no trecho próximo ao terceiro amostrador como é exibido na Figura 4.15 .

No vigésimo dia de operação dos reatores realizou-se perfil ao longo do comprimento. Como o perfil obtido não foi satisfatório (Figura 4.13) e devido observar-se à presença de polímeros extracelulares (Figura 4.14), os quais interferiam no escoamento, no interior do reator com espumas, interrompeu-se o experimento para a limpeza do mesmo. Além disso, foi trocada a configuração do reator com grânulos para uma na qual não havia saída de gases por cima, e sim concomitantemente à saída de efluente, de forma intermitente. Esta medida foi tomada devido à ruptura do vidro num ponto de amostragem e para se testar a melhora na saída de gases.

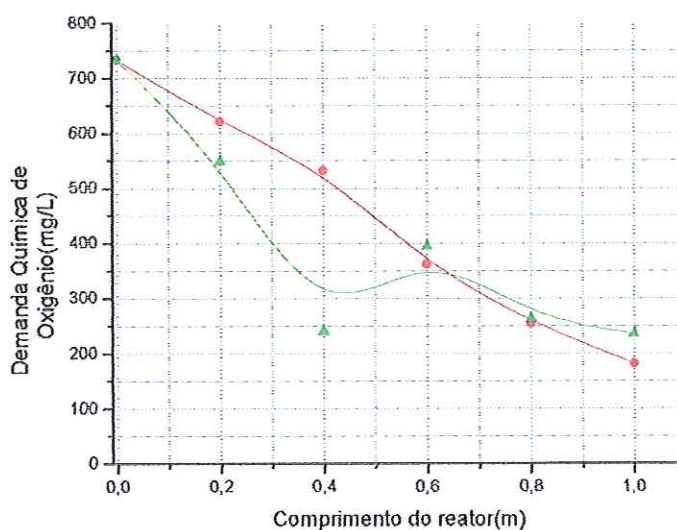


Figura 4.13. Perfil da Demanda Química de Oxigênio ao longo do comprimento para os reatores com espuma (▲) e grânulo (●), no vigésimo dia de operação.



Figura 4.14. Polímeros extracelulares no interior do reator com espumas mostrando graves sinais de problemas hidrodinâmicos.

Como mencionado, após realização do perfil e análise dos dados, no trigésimo quinto dia de operação, o reator com espumas foi limpo. Esse procedimento foi realizado retirando-se as espumas, separando-se os polímeros onde era possível e recolocando as espumas no interior do reator.

No quadragésimo nono dia de operação foi realizado um novo perfil de DQO ao longo do comprimento do reator e foi obtida a Figura 4.21.

O reator com espumas apresentou poucos problemas e, na maioria das vezes, apresentava bactérias acidogênicas no seu primeiro trecho e elevação do nível de efluente na saída de biogás.

Depois de encerrada a etapa de operação e monitoramento dos reatores iniciou-se a fase do experimento na qual realizaram-se ensaios hidrodinâmicos. Esses ensaios tiveram o propósito de se avaliar o tempo de residência hidráulico real. O primeiro traçador testado foi a eosina Y. Devido ao entupimento do reator com grânulo e alta pressão interna exercida pelos gases, o reator com grânulos partiu-se na sua extremidade final como é exibido na Figura 4.15.

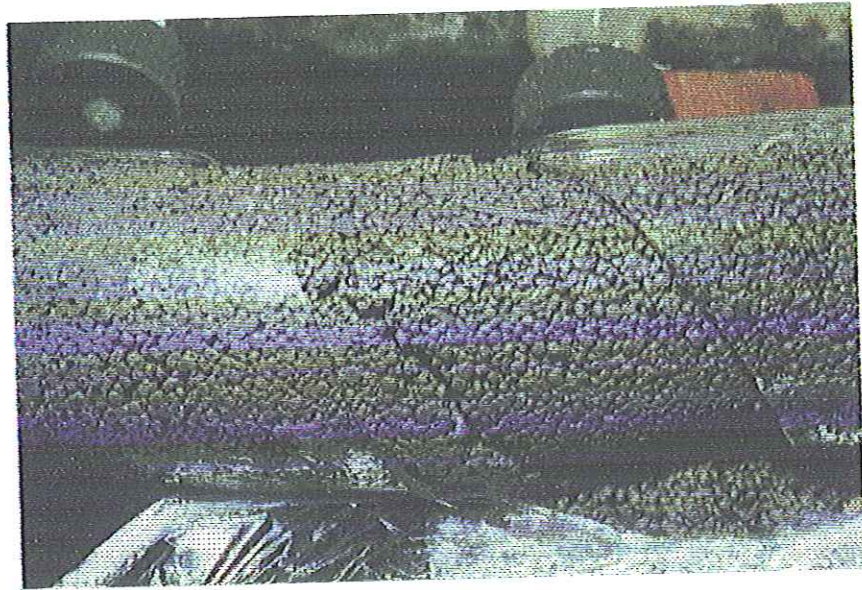


Figura 4.15. Reator com grânulos quebrado. A pressão interna foi demasiada e o vidro não suportou.

Depois de terminada a primeira fase dos ensaios hidrodinâmicos observou-se a repetição de problemas operacionais tais como os polímeros extracelulares e, novamente, a presença de bactérias acidogênicas, no primeiro trecho, ocasionando entupimentos no reator. Esses problemas iam se sucedendo em intervalos cada vez menores.

#### **4.1.2.2. Carga Orgânica**

Como foi feito anteriormente, discutir-se-á a operação dos reatores com relação à carga orgânica.

A seguir é mostrado a Tabela 4.11 com alguns parâmetros monitorados e outros calculados:

Tabela 4.11. Valores do tempo de operação (dias), DQO afluente (DQOa – mg/l), DQO efluente do reator com grânulos (DQOg – mg/l), espumas (DQOe – mg/l), carga orgânica aplicada (CO aplic. – kg/m<sup>3</sup>.d), carga orgânica removida no reator com grânulos (CO rem gr – kg/m<sup>3</sup>.d) e espumas (CO rem esp – kg/m<sup>3</sup>.d) respectivamente.

Tempo (d)	DQO a	DQO gr	DQO esp	CO aplic.	CO rem gr	CO rem esp
1	926	327	447	1,99	1,29	1,03
3	1163	96	270	2,50	2,29	1,92
4	1219	104	416	2,62	2,40	1,73
7	1126	251	478	2,42	1,88	1,39
9	1149	436	547	2,47	1,53	1,29
11	1131	572	632	2,43	1,20	1,07
16	228	127,3	95	0,49	0,22	0,29
18	482	169	233	1,04	0,67	0,54
29	798	162	400	1,72	1,37	0,86
30	846	140	369	1,82	1,52	1,03
32	1245	307	705	2,68	2,02	1,16
35	1582	672	209	3,40	1,96	2,95
36	291	121	188	0,63	0,37	0,22
38	299	58	98	0,64	0,52	0,43
40	480	80	108	1,03	0,86	0,80
42	500	75	129	1,08	0,91	0,80
43	823	182	300	1,77	1,38	1,12
45	1118	145	243	2,40	2,09	1,88
48	672	111	115	1,44	1,21	1,20

Como se pode observar, na Tabela 4.12, a carga orgânica média aplicada nos reatores foi de 1,82 kg de DQO/m<sup>3</sup>.d. É importante, novamente, examinar que os valores médios das cargas removidas (Tabela 4.12), 1,35 kg de DQO/m<sup>3</sup>.d no reator com grânulos e 1,14 kg de DQO/m<sup>3</sup>.d no com espumas foram diferentes devido, obviamente, às quantidades de biomassa neles serem diferentes, da ordem de oito vezes.

Guimarães (1990), como mencionado na seção 4.1.1.2, pesquisou um filtro anaeróbio de fluxo ascendente numa indústria de refrigerantes. Essa autora, numa das etapas do seu trabalho, obteve para tempo de detenção hidráulico de 12 h e carga orgânica média aplicada de 2,40 kg de DQO/ m<sup>3</sup>.d, que a eficiência média diminuiu de 72 % (TDH = 18 h) para 59%. Para tempo de detenção hidráulico de 8,5 h o valor caiu ainda mais chegando à eficiência de 48% com carga orgânica média aplicada de 3,14 kg de DQO/ m<sup>3</sup>.d .

Não obstante ser difícil fazer-se uma comparação de experimentos em condições diferentes como a carga orgânica 2,40 kg de DQO/ m<sup>3</sup>.d, em comparação com uma de 1,82 kg de DQO/ m<sup>3</sup>.d, e TDH de 12 h, paralelamente ao TDH de 10 h desse experimento, baseado no volume total do reator, esses valores citados podem servir para ilustrar os resultados obtidos nas Tabelas 4.10 e 4.12 .

Tabela 4.12. Valores máximos, mínimos e médios das cargas orgânicas aplicadas (CO aplic. – kg/m<sup>3</sup>.d), cargas orgânicas removidas nos reatores com grânulos (CO rem. gr – kg/m<sup>3</sup>.d) e espumas (CO rem. esp – kg/m<sup>3</sup>.d), e seus respectivos desvios padrões.

	CO aplic. (kg/m <sup>3</sup> .d)	CO rem. (kg/m <sup>3</sup> .d) grânulos	CO rem. (kg/m <sup>3</sup> .d) espumas
Mínima	0,49	0,22	0,22
Máxima	3,40	2,40	2,95
Média	1,82	1,35	1,14
Desvio Padrão	0,83	0,65	0,65

Comparando-se os resultados da Tabela 4.12 com os da Tabela 4.3, TDH de 20 h, nota-se que o aumento na carga orgânica aplicada, quando alterou, alterou pouco significativamente a carga orgânica removida nos reatores.

Construindo-se o gráfico da carga orgânica removida em função da carga aplicada exibido pela Figura 4.16 observa-se, também como no tempo de 20 h, uma grande tendência de linearidade de COrem × COapl para o reator com grânulos. Tal



gráfico pode ser compreendido também como uma potencialidade em suportar cargas superiores.

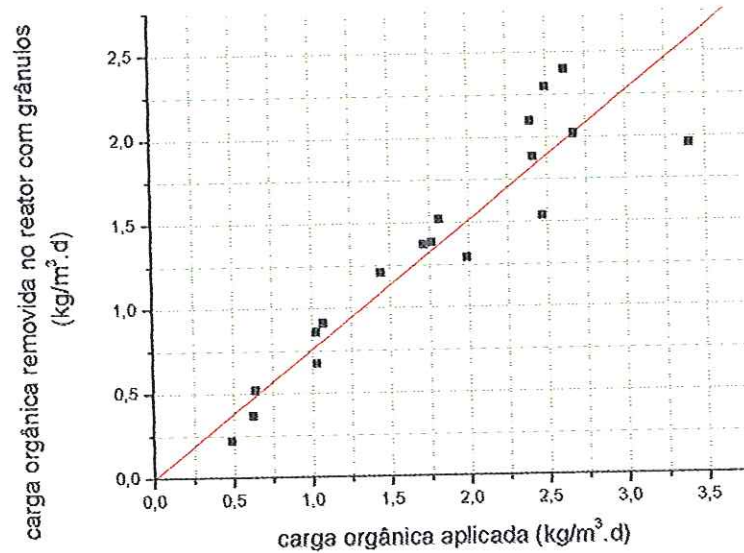


Figura 4.16. Carga orgânica removida versus carga orgânica aplicada para o reator com grânulos.

A equação da reta ajustada é dada pela expressão 4.9:

$$CO_{removida} = 0,7366 (\pm 0,0325) \cdot CO_{aplicada} \quad (4.9)$$

O coeficiente de correlação ( $r$ ) é igual 0,8128 e o desvio padrão é igual a 0,2822.

Na Figura 4.17, novamente, foi observada, assim como no reator com grânulos, que a máxima capacidade suportada pelo reator com espumas não foi atingida devido a sua linearidade.

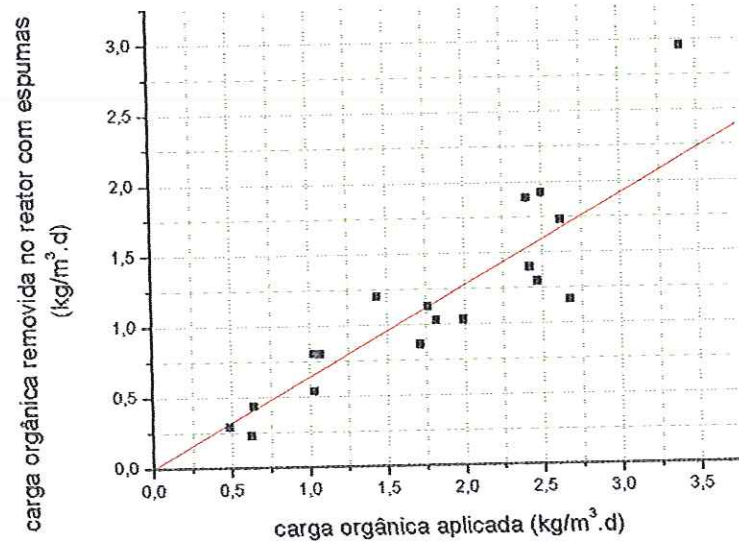


Figura 4.17. Carga orgânica removida versus carga orgânica aplicada para o reator com espumas.

A equação da reta ajustada é dada pela expressão 4.10:

$$CO_{removida} = 0,6386 (\pm 0,0361) \cdot CO_{aplicada} \quad (4.10)$$

O coeficiente de correlação ( $r$ ) é igual a 0,7757 e o desvio padrão é igual a 0,3128.

A discussão da comparação dos dois reatores pode ser abordada, também, notando-se os coeficientes angulares. O coeficiente angular de maior valor absoluto é do reator com grânulos (0,74), enquanto o do com espumas é de 0,64. Dessa forma, maior remoção de matéria orgânica é conseguida no reator com grânulos à medida que se aumenta a carga orgânica aplicada.

Verifica-se, assim como na seção anterior, que esse comportamento se deve a maior concentração de biomassa no reator com grânulos, pois uma concentração maior de biomassa faz com que a capacidade máxima suportada, com relação à carga orgânica aplicada no reator, seja maior. Essa constatação é confirmada fazendo-se o gráfico de carga orgânica específica removida ( $CO_{rem}/X$ ) em função da carga orgânica aplicada, (Figuras 4.18 e 4.19).

É patente observar que na seção 4.1.1, no TDH de 20 h, os reatores estavam trabalhando numa situação mais confiável como é ratificado pela análise dos maiores valores dos coeficientes angulares da seção anterior.

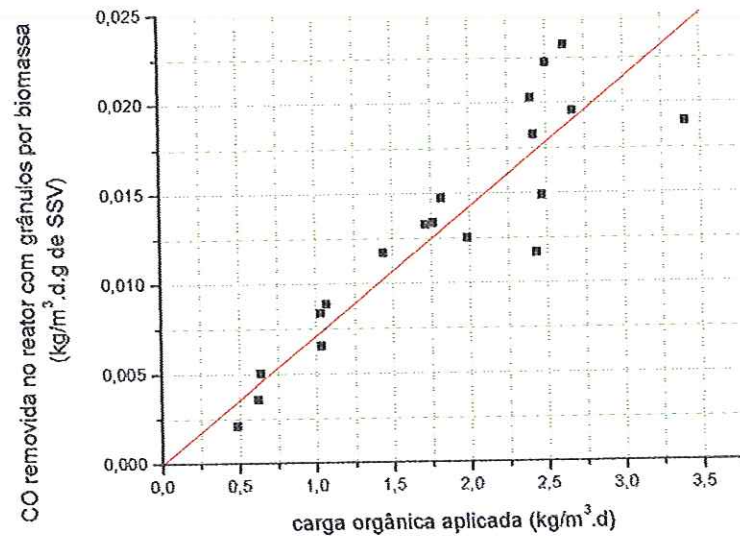


Figura 4.18. Carga orgânica específica removida, no reator com grânulos, em função da carga orgânica aplicada (operação com tempo de detenção hidráulica de 10 horas).

A equação da reta ajustada é dada pela expressão 4.11:

$$CO_{removida} = 0,0071 (\pm 0,0003) \cdot CO_{aplicada} \quad (4.11)$$

O coeficiente de correlação ( $r$ ) é igual a 0,8128 e o desvio padrão é igual a 0,0027.

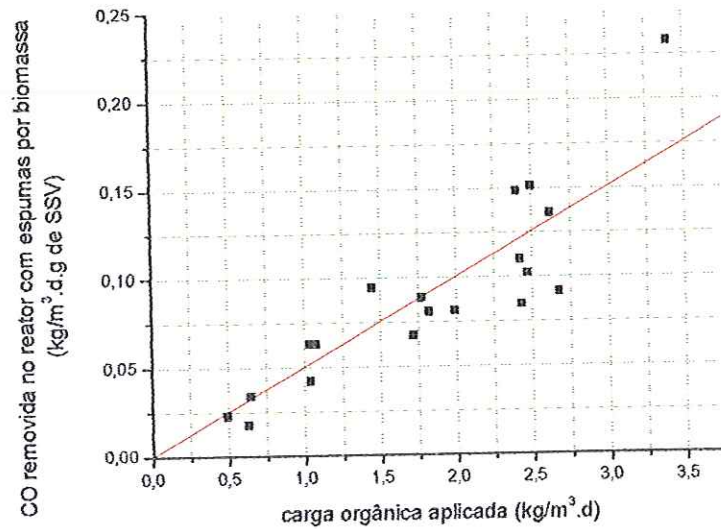


Figura 4.19. Carga orgânica específica removida, no reator com espumas, em função da carga orgânica aplicada (operação com tempo de detenção hidráulica de 10 horas).

A equação da reta ajustada é dada pela expressão 4.12:

$$CO_{removida} = 0,0503 (\pm 0,0028) \cdot CO_{aplicada} \quad (4.12)$$

O coeficiente de correlação ( $r$ ) é igual a 0,7757 e o desvio padrão é igual a 0,0246.

Pelas Figuras 4.18 e 4.19 observa-se que a remoção da carga orgânica por biomassa no reator com espumas é maior. Ou seja, há um melhor tratamento da água residuária do reator com espumas do que no reator com grânulos, se os mesmos possuírem a mesma quantidade de biomassa como é exibido na Tabela 4.13. Apesar disso o reator com grânulos está trabalhando com uma margem de segurança maior. O fato de se possuir uma maior quantidade de biomassa e se estar a favor da segurança é ao mesmo tempo um empecilho, pois, como já dito, esse reator apresenta graves problemas na questão hidrodinâmica e na saída de gases.

Tabela 4.13. Valores do tempo de operação (dias), DQO afluente (DQOa – mg/l), DQO efluente do reator com grânulos (DQO gr – mg/l), espumas (DQOe – mg/l), eficiência de remoção no reator com grânulos (Ef.g – %) e espumas (Ef.e – %) respectivamente, e, finalmente, remoção específica de DQO por biomassa (Rem. Gr/X – % de remoção de DQO/g de biomassa) do reator com grânulos e espumas respectivamente.

Tempo (d)	DQOa	DQOg	DQOe	Ef.g	Ef.e	Rem. Gr/X	Rem. Esp/X
1	926	327	447	64,7	51,7	0,63	4,07
3	1163	96	270	91,7	76,8	0,89	6,05
4	1219	104	416	91,5	65,9	0,89	5,19
7	1126	251	478	77,7	57,5	0,75	4,53
9	1149	436	547	62,1	52,4	0,60	4,13
11	1131	572	632	49,4	44,1	0,48	3,47
16	228	127,3	95	44,2	58,3	0,43	4,59
18	482	169	233	64,9	51,7	0,63	4,07
29	798	162	400	79,7	49,9	0,77	3,93
30	846	140	369	83,5	56,4	0,81	4,44
32	1245	307	705	75,3	43,4	0,73	3,42
35	1582	672	209	57,5	86,8	0,56	6,83
36	291	121	188	58,4	35,4	0,57	2,79
38	299	58	98	80,6	67,2	0,78	5,29
40	480	80	108	83,3	77,5	0,81	6,10
42	500	75	129	85,0	74,2	0,82	5,84
43	823	182	300	77,9	63,5	0,75	5,00
45	1118	145	243	87,0	78,3	0,84	6,16
48	672	111	115	83,5	82,9	0,81	6,53
Média	846	217	315	73,6	61,8	0,71	4,86

### 4.1.2.3. Ácidos Voláteis

Na Figura 4.20 é mostrada a estabilidade dos reatores com relação aos ácidos voláteis.

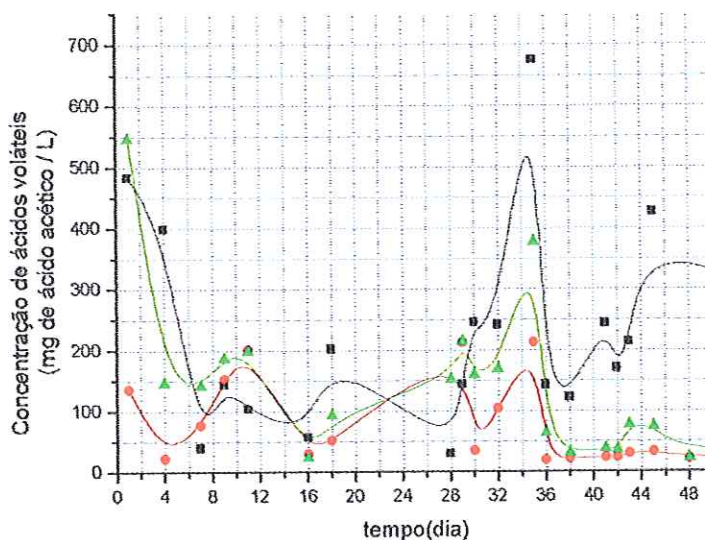


Figura 4.20. Variação dos ácidos voláteis da amostra aflente (■) e efluente dos reatores com espumas (▲) e grânulos (●), para um tempo de residência de 10 h.

Pela Figura 4.20 é possível notar que as concentrações de ácidos voláteis nos efluentes, na sua maioria, não excedem o valor de 220 mg/L. Há dois pontos, no reator com espumas, que excedem o valor mencionado os quais se devem, possivelmente, a uma sobrecarga de ácidos no aflente. Pode-se considerar que o processo de degradação anaeróbia está equilibrado e há um equilíbrio entre os diferentes microrganismos envolvidos nesse processo.

Pelos dados, relatados na Tabela 4.14, é verificada uma instabilidade maior do reator com espumas, em comparação ao reator com grânulos, devido à concentração de ácidos voláteis média ser substancialmente maior quando comparada ao reator com grânulos. Esse fenômeno ocorre, presume-se, devido à quantidade de biomassa menor presente nesse reator. Em contrapartida, os resultados de ácidos graxos voláteis inferiores, do reator com grânulos, em comparação com o reator com espumas, confirmam que, como obtido anteriormente, o reator com grânulos possui uma melhor capacidade em suportar cargas orgânicas maiores.

Tabela 4.14. Valores máximos, mínimos, médios e seus respectivos desvios padrões dos ácidos voláteis encontrados no afluente, no reator com grânulos e reator com espumas.

	HAc (mg/L) afluente	HAc (mg/L) grânulos	HAc (mg/L) espumas
Mínima	30	19	22
Máxima	675	213	546
Média	215	74	135
Desvio padrão	160	69	125

#### **4.1.2.4. Alcalinidade a Bicarbonato**

A seguir é mostrada a Figura 4.21 que representa a evolução da alcalinidade a bicarbonato. Tal parâmetro, como descrito anteriormente, é útil para se monitorar desequilíbrios no tratamento anaeróbio, e serve para abrandar a concentração de ácidos voláteis .

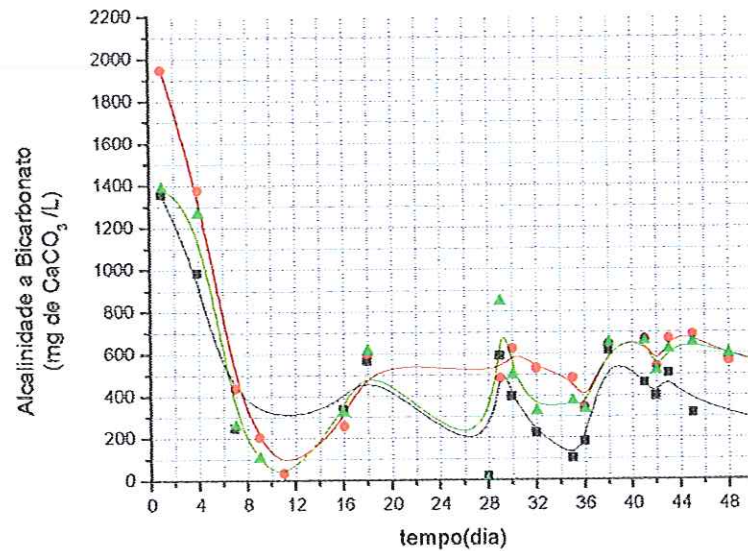


Figura 4.21. Variação das alcalinidades a bicarbonato (A.B.) das amostras afluentes (■) e efluentes dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 20 h.

Pela Figura 4.21. nota-se uma disponibilidade ligeiramente maior de bicarbonato, nos 10 primeiros dias de operação, para o reator com grânulos, e, posteriormente, concentrações próximas nos dois reatores. Observa-se que, em média, o reator com grânulos, possui um tratamento pouco mais protegido com relação a possíveis sobrecargas orgânicas como é referenciado na Tabela 4.15 .



Tabela 4.15. Valores máximos, mínimos e médios das alcalinidades a bicarbonato (A.B.) encontrados no afluente, no reator com grânulos e reator com espumas.

	A.B. (mg de CaCO <sub>3</sub> /L) afluente	A.B. (mg de CaCO <sub>3</sub> /L) grânulos	A.B. (mg de CaCO <sub>3</sub> /L) espumas
Mínima	16	35	0
Máxima	1358	1947	1386
Média	431	603	519
Desvio padrão	322	407	348

#### 4.1.2.5. Alcalinidades Parciais e Intermediárias

Na Figura 4.22 é mostrada a estabilidade dos reatores com relação à razão das alcalinidades intermediárias e parciais.

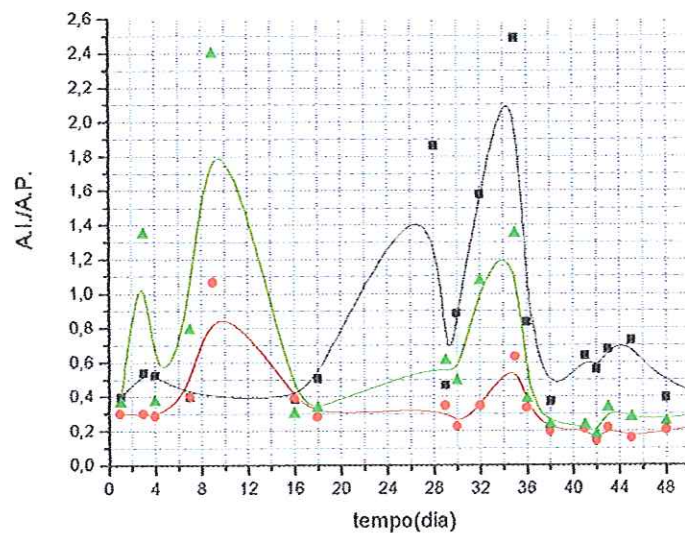


Figura 4.22. Variação da razão entre as alcalinidades intermediárias (A.I.) e as alcalinidades parciais (A.P.) da amostra afluente (■) e efluente dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 10 h.

Como a alcalinidade parcial é equivalente à alcalinidade a bicarbonato, e a alcalinidade intermediária equivale à alcalinidade dos ácidos voláteis é óbvio concluir, com relação aos efluentes, que os maiores valores desse parâmetro estão no reator com espumas devido a maior concentração de ácidos.

A alcalinidade, como já dito anteriormente, é a capacidade de tamponamento do meio. Ela neutraliza os ácidos formados no processo anaeróbico, e também representa a capacidade reserva do reator em suportar uma maior produção de ácidos, o que por sua vez, desestabilizaria o sistema.

Logo, pela Figura 4.22, nota-se uma instabilidade maior no reator com espumas. Esse dado representa que há maiores valores nas concentrações de ácidos voláteis, os quais dependendo da sua concentração podem acidificar o reator ocasionando um desequilíbrio entre o consórcio microbiológico existente. O reator com grânulos, por sua vez, também possui oscilações, mas esta é amortecida devido a sua maior capacidade em suportar sobrecargas orgânicas. Nota-se que, a partir do trigésimo nono dia de operação, os dois reatores comportam-se de maneira similar.

A razão média entre a alcalinidade intermediária (A.I) e a alcalinidade parcial (A.P.) é quase o dobro no reator com espumas. Isso é confirmado pelos valores da Tabela 4.16 que apresenta valor médio de A.I/A.P., de 0,34 para o reator grânulos, e valor igual a 0,60 para o reator com espumas.

Tabela 4.16. Valores máximos, mínimos, médios e respectivos desvios padrões da razão entre as alcalinidades intermediárias e as alcalinidades parciais encontrados no afluente, no reator com grânulos e no reator com espumas.

	A.I/A.P. afluente	A.I/A.P. grânulos	A.I/A.P. espumas
Mínima	0,14	0,14	0,15
Máxima	2,49	1,07	2,40
Média	0,74	0,34	0,60
Desvio padrão	0,57	0,20	0,54

Portanto pode-se concluir que há uma estabilidade maior para o reator com grânulos em comparação com o reator com espumas.

#### 4.1.2.6. Cromatografia gasosa

Na Figura 4.23 é exibida a porcentagem qualitativa de metano ( $\text{CH}_4$ ) em relação ao gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) ao longo do tempo de operação.

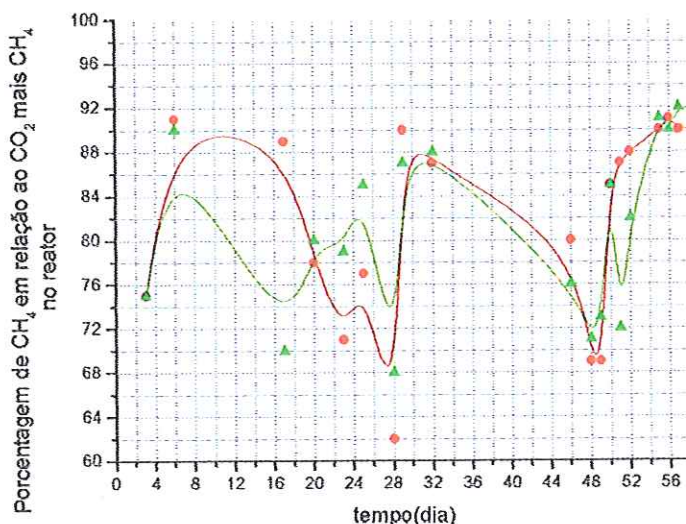


Figura 4.23. Porcentagem de gás metano em relação ao gás carbônico somado a quantidade de metano, nos reatores com espumas ( $\blacktriangle$ ) e grânulos ( $\bullet$ ), para um tempo de residência de 10 h.

Ressalta-se que devido a alguns problemas operacionais como, por exemplo, a mudança de configuração do reator com grânulos, subida do nível de efluente na saída de biogás no reator com espumas, relatados na seção 4.1.2.1., não há número pontos experimentais como na etapa anterior.

Nessa fase do experimento, com relação à porcentagem qualitativa de metano em relação ao anidrido carbônico, os dois reatores tiveram comportamento similar .

Na Tabela 4.17. são apresentados os valores médios obtidos nessa fase do experimento.

Tabela 4.17. Valores máximos, mínimos, médios e seus desvios padrões da porcentagem de metano em relação ao gás carbônico mais metano, no reator com grânulos e no reator com espumas.

	%( $\text{CH}_4/(\text{CO}_2+\text{CH}_4)$ )	
	grânulos	espumas
Mínima	62	68
Máxima	91	92
Média	81	81,5
Desvio padrão	9,9	8,7

#### 4.1.2.7. Perfil de DQO ao longo do comprimento

A Figura 4.24 representa o comportamento da DQO ao longo do comprimento do reator.

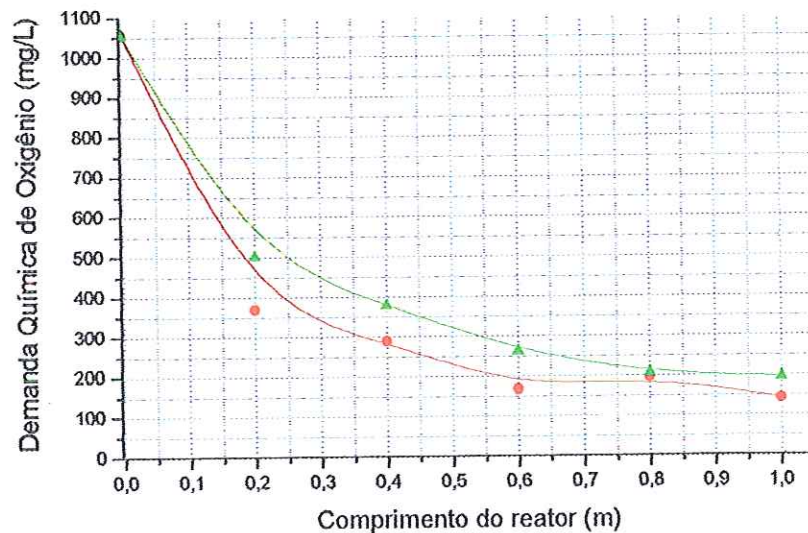


Figura 4.24. Demanda Química de Oxigênio ao longo do comprimento do reator para os reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 10 h.

Na Figura 4.24 é possível observar, através do perfil, que o tempo de residência hidráulico está mais bem adaptado para este tempo de detenção hidráulico, pois há um decaimento exponencial ao longo do comprimento do reator.

É importante ressaltar a diferença dos perfis obtidos antes da limpeza/troca de configuração (Figura 4.13) e após a limpeza/troca de configuração (Figura 4.24). A ocorrência de tais resultados totalmente diferentes presume-se ter sido devido a condições operacionais diferentes tais como a presença de menor quantidade de caminhos preferenciais devido à retirada dos polímeros, volume de vazios menor devido a melhor saída de gases originando escoamentos melhorados em ambos reatores.

O emprego de um modelo cinético de primeira ordem é justificado, ainda provavelmente, pelo fato ocorrer limitação à transferência de massa na fase líquida decorrente das velocidades baixas aplicadas ao sistema. Efetuou-se o ajustamento do modelo cinético de primeira ordem com residual, mostrado na seção 4.1.1.7 (equação 4.6), aos dados da Figura 4.24, primeiramente no reator com grânulos. Para isso, novamente, utilizou-se o método de Levenberg-Marquardt, do programa Microcal Origin 6.0<sup>®</sup>, atribuindo-se a  $DQO_0$  como sendo igual a 1055 mg/L. Atribuiu-se, também, como variáveis  $DQO_r$  e  $k_1^{app}$ . Os valores encontrados, para o reator com grânulos, convergiram e são os seguintes :

$$DQO = 174,82(\pm 24,07) + (1055 - 174,82 (\pm 24,07)) \cdot e^{-6,92(\pm 1,01)L} \quad (4.13)$$

O valor residual de  $DQO_r = 174,82$  mg/L, nesse caso com menor tempo de detenção hidráulico, e, portanto com maior velocidade superficial, deve-se, provavelmente, a uma minimização da resistência à transferência de massa na fase líquida.

A equação (4.13) ajustada é mostrada na Figura 4.25. O parâmetro  $r^2$  foi igual a 0,9896 e o parâmetro  $\chi^2$  foi igual à aproximadamente 1559,96 .

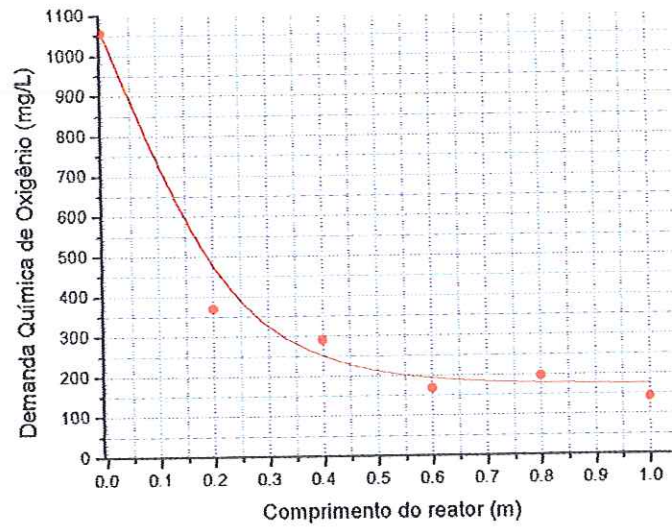


Figura 4.25. Demanda Química de Oxigênio ao longo do comprimento do reator para o efluente do reator com grânulo (●), e a curva de ajuste (—) do modelo citado para um tempo de residência de 10 h.

Fazendo-se o mesmo procedimento de ajuste da equação para o modelo já referido, e utilizando-se o método de Levenberg-Marquardt, do programa Microcal Origin 6.0<sup>®</sup>, para o reator com espumas, tem-se:

$$DQO = 200,00(\pm 24,12) + (1055 - 200,00(\pm 24,12)) \cdot e^{-4,66(\pm 0,51)L} \quad (4.14)$$

A equação (4.14) ajustada é mostrada na Figura 4.26. O parâmetro  $r^2$  foi igual a 0,9927 e o parâmetro  $\text{Chi}^2$  foi igual a aproximadamente 969,80.

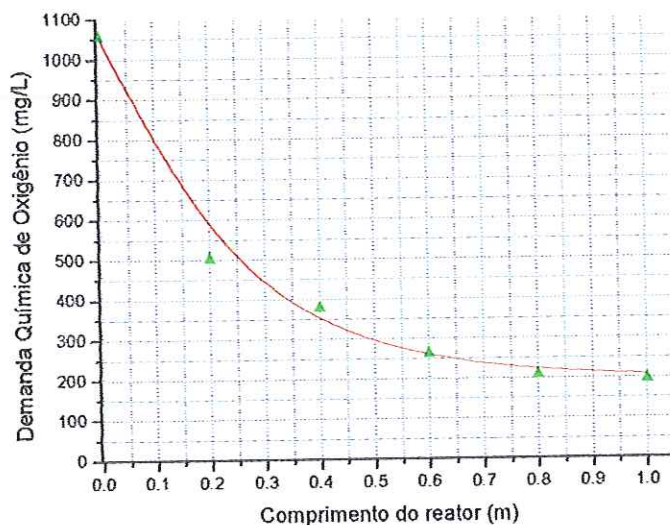


Figura 4.26. Demanda Química de Oxigênio ao longo do comprimento do reator para o efluente do reator com espuma ( $\blacktriangle$ ), e a curva de ajuste (—) do modelo referido para um tempo de residência de 10 h.

O parâmetro  $\text{Chi}^2$  é uma medida de discrepância existente entre as frequências observadas e esperadas. Quando  $\text{Chi}^2 = 0$ , as frequências teóricas e observadas concordam exatamente, logo quanto maior for o valor de  $\text{Chi}^2$  maior será a discrepância entre as frequências observadas e esperadas.

Pelo emprego da equação (4.6) e das constantes relativas aos parâmetros físicos do reator (A, Q) resultou o cálculo das constantes cinéticas aparentes para os dois reatores como é apresentado na Tabela 4.18.

Tabela 4.18. Constantes cinéticas aparentes e  $\text{DQO}_r$  no reator com grânulos e no reator com espumas.

	$k_1^{\text{app}} (\text{h}^{-1})$	$\text{DQO}_r (\text{mg/L})$
Reator com grânulos	0,694	174,82
Reator com espumas	0,467	200

Pela Tabela 4.18 é possível concluir que o reator com espumas, além de possuir uma  $\text{DQO}_r$  maior (200 mg/L) possui, também, uma constante cinética

aparente menor acarretando num maior tempo de tratamento ou num volume de reator maior. Enquanto o reator com grânulos apresenta uma constante cinética propícia para um tratamento mais rápido, além da DQO, ser mais baixa (174 mg/L), provavelmente, em virtude da minimização da resistência à transferência de massa na fase líquida em comparação com o reator com espumas.

Comparando-se os resultados do reator com grânulos com os do reator com espumas, com relação aos parâmetros estatísticos  $r^2$  e  $\text{Chi}^2$ , observa-se um melhor ajuste do modelo proposto, novamente, no reator com espumas.

As respostas de primeira ordem obtidas, nos dois reatores, provavelmente, foram observadas pelo fato da resistência a transferência de massa na fase líquida ser a limitante do processo global de conversão, pois as velocidades superficiais de líquido são muito baixas.

As velocidades superficiais foram calculadas substituindo-se  $Q$  pela equação (4.15) na equação (4.6), onde  $v_s$  é a velocidade superficial.

$$Q = v_s \cdot A \tag{4.15}$$

Após esta substituição e dividindo-se o valor encontrado pela porosidade de 0,15 encontrou-se o valor de 66,7 cm/h como sendo a velocidade superficial em ambos reatores nesse tempo de residência. Considerando-se a porosidade como sendo 0,4 encontrou-se a velocidade como sendo 25 cm/h .



### 4.1.3. Terceira fase do experimento (tempo de residência de 5 h, baseado no volume total do reator).

Para o tempo de residência de 5 horas, as variações temporais da DQO para os dois reatores estão apresentadas na Figura 4.27.

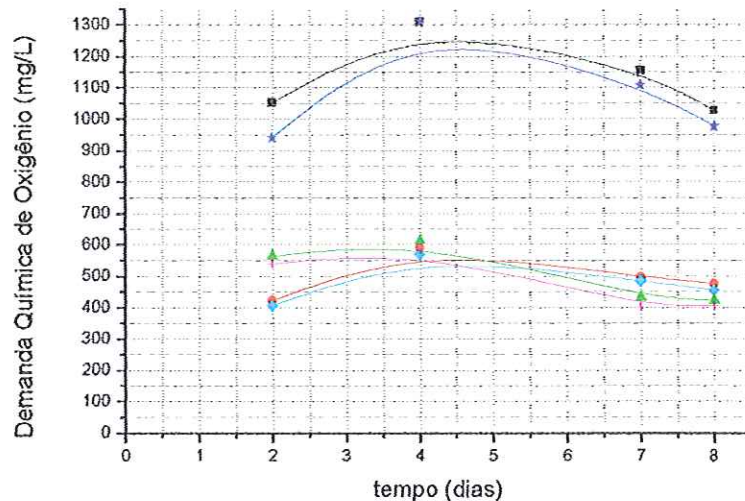


Figura 4.27. Variação da DQO das amostras afluente bruta (■) e filtrada (★), efluente dos reatores com espuma bruta (▲) e filtrada (+), e grânulo bruta (●) e filtrada (◆), para um tempo de residência de 10 h.

Neste último ensaio experimental não foi dada continuidade ao experimento devido a vários problemas nos reatores, os quais foram agravados em virtude do curto tempo de detenção hidráulico. Supõe-se que o motivo do surgimento desses problemas seria a biomassa estar perdendo sua atividade, pois estava velha, e, também, devido aos reatores estarem com muitos problemas hidrodinâmicos em razão dos dez meses de operação quase ininterruptos.

A Tabela 4.19 expõe uma eficiência média de 56% para o reator com grânulos e 55% para o reator com espumas. Tais eficiências mostram a igualdade de resultados dos dois reatores nesse período.

Tabela 4.19. Valores máximos, mínimos, médios e desvios padrões da DQO afluente bruta (DQOa), da DQO efluente bruta do reator com grânulos (DQOg), da DQO efluente bruta do reator com espumas (DQOe) e suas respectivas eficiências em oito dias de operação.

	DQOa (mg/L)	DQOg (mg/L)	DQOe (mg/L)	Eficiência grânulos (%)	Eficiência espumas (%)
Mínima	1028	423	424	54	46
Máxima	1311	593	614	60	62
Média	1137	498	509	56	55
Desvio padrão	129	71	95	0,03	0,07

Apesar desses oito dias de operação serem um espaço amostral pequeno, se comparado às etapas anteriores, para se fazer uma análise do último experimento, notou-se uma exacerbação dos problemas operacionais tais como entupimentos, polímeros extracelulares, etc.

A seguir é mostrada a Figura 4.28 revelando a evolução dos ácidos voláteis nesse curto período de tempo.

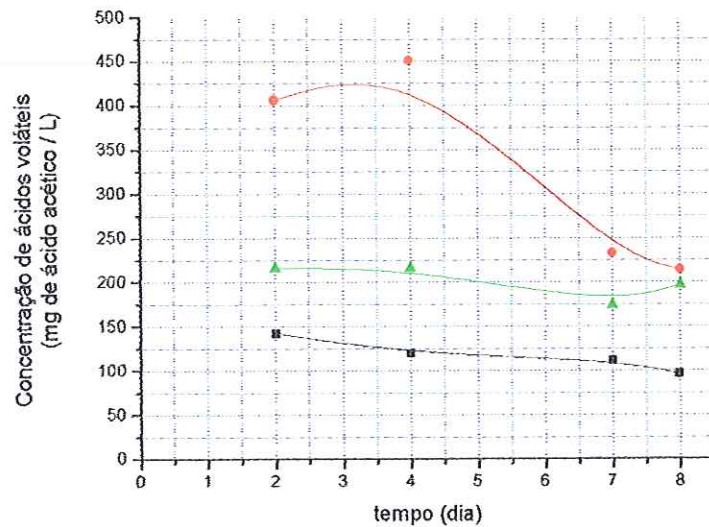


Figura 4.28. Variação dos ácidos voláteis da amostra afluenta (■) e efluente dos reatores com espumas (▲) e grânulos (●) em oito dias de operação, para um tempo de residência de 5 h .

Pode-se observar um valor médio quase invariável, no reator com espumas, enquanto o reator com grânulos expõe uma queda na concentração de ácidos, possivelmente, causada pela adaptação dos microrganismos nessa nova condição.

Pela Figura 4.28 e pela Tabela 4.20 é possível observar um retardo na adaptação no reator com grânulos e, portanto, deduz-se que ele foi mais afetado nessa nova situação, em comparação com o reator com espumas, que possuía menor quantidade de biomassa.

Tabela 4.20. Valores máximos, mínimos, médios e desvios padrões dos ácidos voláteis encontrados no afluente, no reator com grânulos e reator com espumas.

	HAc (mg/L)		
	afluente	grânulos	espumas
Mínima	96	214	174
Máxima	142	451	216
Média	117	326	201
Desvio padrão	19	120	20

Na Figura 4.29, novamente, foi confirmado pela observação da alcalinidade a bicarbonato que houve uma fragilidade maior do reator com grânulos. Observou-se que o reator com grânulos dispunha de uma menor quantidade de bicarbonato para sobrecargas devido, conjetura-se, ao bicarbonato ter sido consumido pelos ácidos produzidos no início da operação.

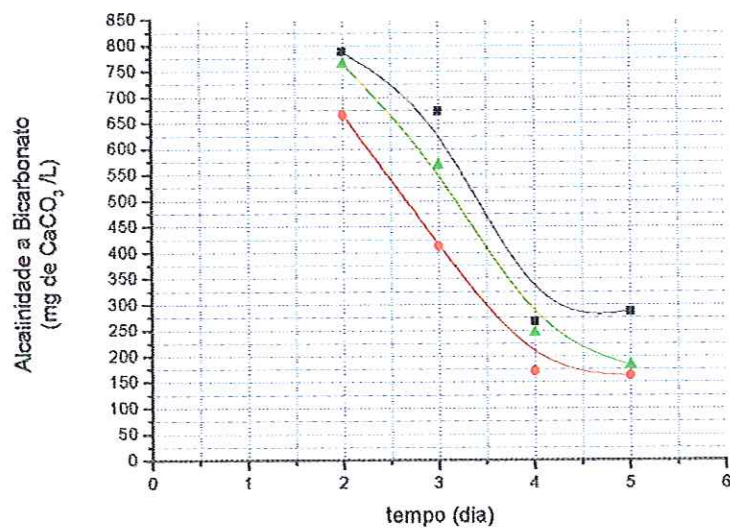


Figura 4.29. Variação das alcalinidades a bicarbonato (A.B.) das amostras afluentes (■) e efluentes dos reatores com espuma (▲) e grânulo (●), para um tempo de residência de 5 h.

Pela Figura 4.30 é corroborado o fato do reator com grânulos estar numa situação crítica, fato esse evidenciado pela decaimento da porcentagem de metano em relação ao gás carbônico somado ao metano.

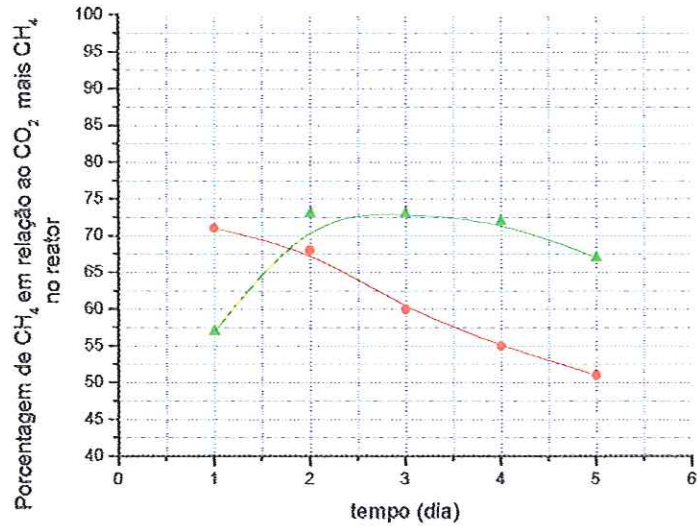


Figura 4.30. Porcentagem de gás metano em relação ao gás carbônico somado a quantidade de metano, nos reatores com espumas (▲) e grânulos (●), para um tempo de residência de 5 h .

## 4.2. Hidrodinâmica dos reatores

Os ensaios hidrodinâmicos, como já foi relatado, foram executados para se saber o tempo real de residência do fluido no interior do reator. O objetivo deste conhecimento era a quantificação do desvio do escoamento não ideal, e ter noção de quão prejudicial era para o desempenho da unidade em questão. Desta maneira poder-se-ia avaliar além do escoamento dentro do reator, a sua influência na degradação da matéria orgânica e outros problemas correlacionados

Iniciou-se o ensaio hidrodinâmico com o traçador Eosina Y para se avaliar o tempo de residência hidráulico real. Devido ao entupimento do reator com grânulos e alta pressão interna exercida pelos gases, o reator com grânulos partiu-se na sua extremidade final como já relatado. Portanto, somente foram obtidos os resultados do experimento do reator com espuma como é mostrado na Figura 4.31, e parte dos resultados do experimento do reator com grânulos (Figura 4.31).

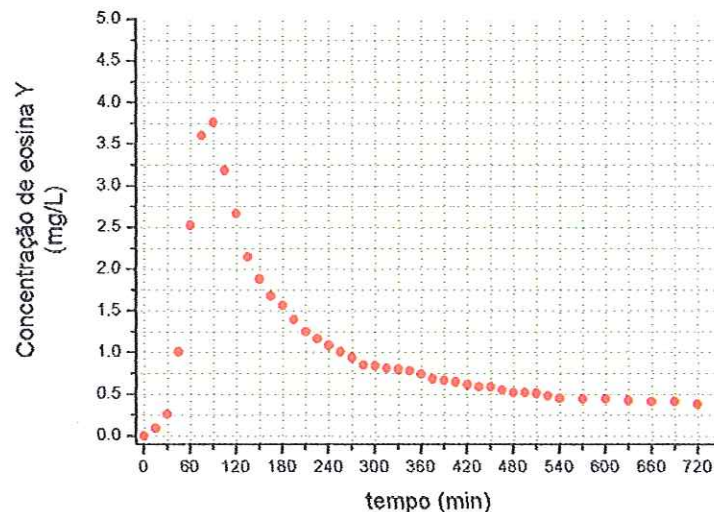


Figura 4.31. Curva de concentração do traçador Eosina Y, na saída do reator, em função do tempo para o reator com espumas para um tempo de residência de 10h, baseado no volume total do reator.

Por intermédio da Figura 4.31 percebe-se que o tempo de residência real do reator com espumas foi de aproximadamente 90 min (1,5 h), ao invés de 600 min (10 h) como era previsto considerando o volume total do reator. Essa grande antecipação

do tempo de residência podia ser devido a curtos-circuitos ou canalizações, regiões de estagnação no reator e também em razão da diminuição da porosidade. Assumiu-se que a maior parcela desse distúrbio foi em virtude da porosidade por causa do grande acúmulo de polímeros extracelulares no interior do reator. O volume útil, inicialmente estimado, no reator, considerando-se a porosidade ( $\epsilon = 0,4$ ), foi de 800 mL ( $0,4 \times 2000$  mL). Pelo resultado obtido percebeu-se que este, na realidade, foi bem menor, sendo da ordem de 37,5 % do pressuposto. Concluiu-se, então, que a fração de vazios ( $\epsilon$ ) diminuiu sensivelmente, pois decresceu de 0,4 para 0,15 indicando um subaproveitamento dos poros das espumas. Esse fenômeno pode ter ocorrido, presume-se, devido à ocupação dos microporos pelos polímeros e outras substâncias.

Comprova-se também pela Figura 4.31 que o escoamento estabelecido no reator está próximo ao tubular ideal (Plug-Flow) devido ao pico bem definido e ao decaimento da cauda, confirmando os resultados obtidos por (Cabral et al., 1995, Nardi *et al.*, 1999). Contudo, nenhum modelo de pequena dispersão, grande dispersão ou tanques em série, foi ajustado aos dados experimentais pelo motivo da Eosina Y não ser adequada para tal finalidade (Nardi et al., 1999).

Na Figura 4.32 foi observado, também, que o escoamento do reator com grânulos estava antecipado. O aparecimento prematuro do traçador nesse caso pôde indicar canalização do fluido e/ou regiões de estagnação no reator, já que o grânulo é mais rígido que a espuma, e seria improvável a mudança significativa da sua porosidade ao longo da operação. Assim, como discutido anteriormente, o escoamento é próximo do tubular apesar de não se conhecer a curva completa.

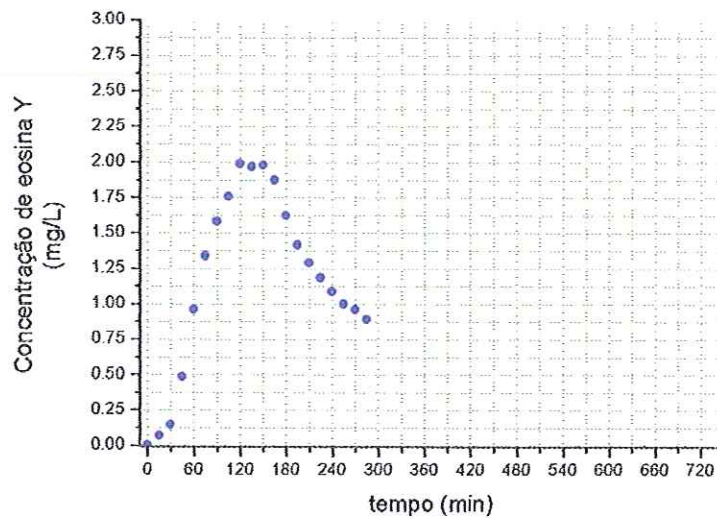


Figura 4.32. Curva de concentração do traçador Eosina Y, na saída do reator, em função do tempo para o reator com grânulos para um tempo de residência de 10h, baseado no volume total do reator.

Para comprovar os resultados acima e realizar um ensaio completo no reator com grânulos, repetiu-se o ensaio hidrodinâmico nos dois reatores, primeiramente com a Eosina Y, mas desta vez não se conseguiu obter resposta na saída de nenhum dos reatores. Repetiu-se o mesmo procedimento com o traçador Dextrana Azul em ambos reatores e, novamente, não foi obtido nenhum resultado. Após a tentativa de realização do último ensaio proposto que foi com tempo de detenção hidráulico de cinco horas, tentou-se novamente executar outro ensaio hidrodinâmico. Desta vez foi injetada pequena dosagem de solução de ácido sulfúrico diluído na entrada dos reatores. Obteve-se então as Figuras 4.34 e 4.35:



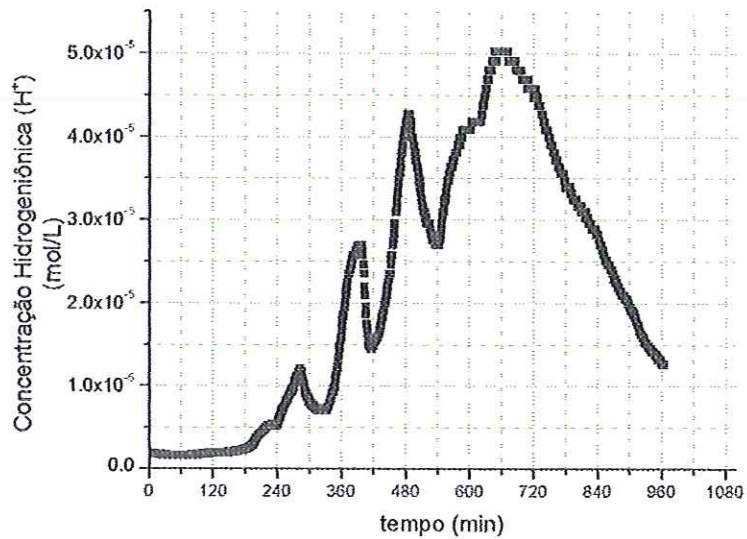


Figura 4.34. Curva de concentração de  $H^+$ , na saída do reator, em função do tempo para o reator com espumas para um tempo de residência de 10 h .

A Figura 4.34 revela que o reator com espumas possui, ao menos, 4 caminhos paralelos quando o tempo de detenção hidráulico é 10 h. Os tempos dos picos são aproximadamente iguais a: 277 min (4,62 h), 388 min (6,47 h), 482 min (8,03 h) e 660 min (11,0 h). Tais caminhos paralelos são anomalias muito difíceis de se solucionar e podem se alterar dependendo das condições impostas ao leito.

Realizou-se o mesmo procedimento para o tempo de residência de 20h no mesmo reator e foi obtida a Figura 4.35:

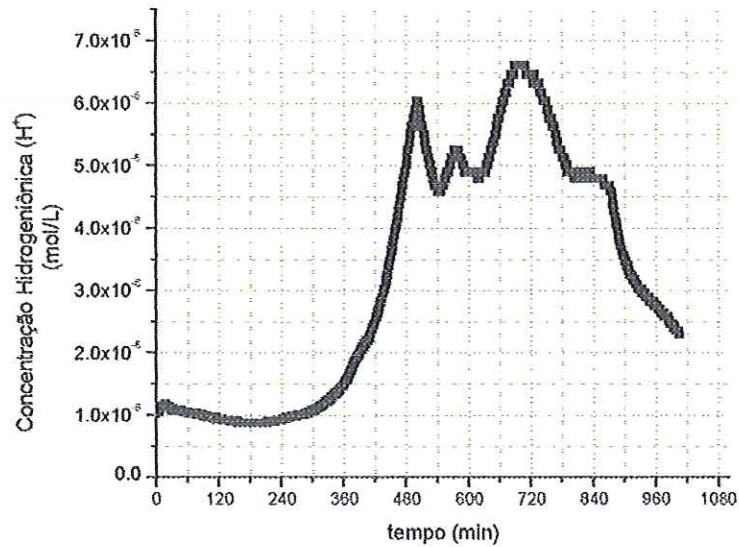


Figura 4.35. Curva de concentração de  $H^+$ , na saída do reator, em função do tempo para o reator com espumas para um tempo de residência de 20 h .

Novamente é observada, no tempo de residência de 20 h, a canalização do fluido em 3 caminhos paralelos. Seus tempos de saída são aproximadamente : 501 min (8,35 h), 578 min (9,63 h) e 700 min (11,7 h).

Para o reator com grânulos não se conseguiu obter resposta significativa como revela a Figura 4.36:

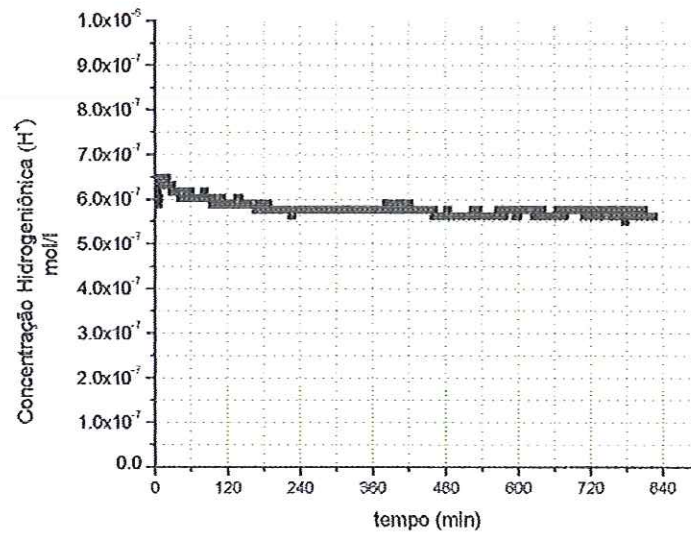


Figura 4.36. Curva de concentração de  $H^+$ , na saída do reator, em função do tempo para o reator com grânulos para um suposto tempo de residência de 8 h .

A partir destes gráficos pôde se observar que havia gravíssimos problemas hidrodinâmicos no reator. Estes podem ser explicados, principalmente, pela saída do biogás e pela produção de polímeros como é evidenciado pelas Figuras 4.37, 4.38, 4.39 e 4.40 .



Figura 4.37. Reator com espumas com polímeros.



Figura 4.38. Reator com espumas com polímeros sob outro ângulo.

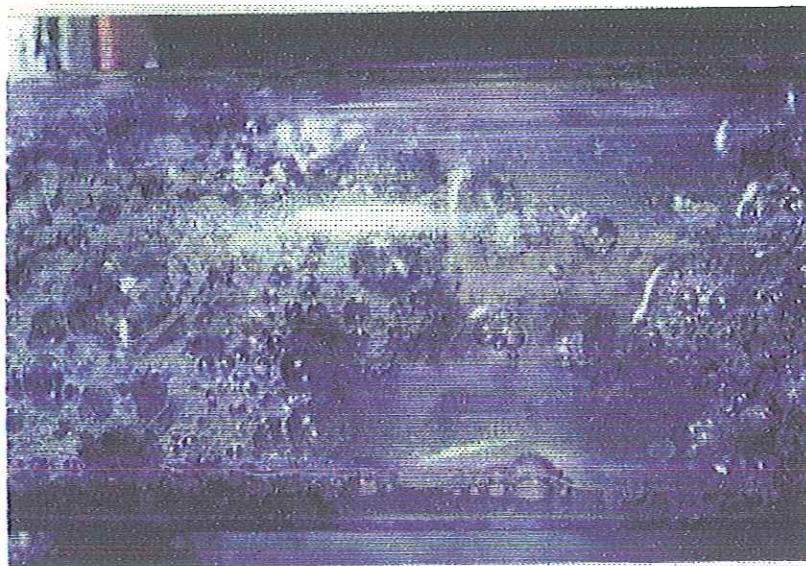


Figura 4.39. Reator com grânulos mostrando o leito com grânulos sendo comprimido devido à saída de gases.



Figura 4.40. Reator com espumas mostrando a saída de biogás das espumas.

### 4.3. Quantificação da biomassa presente em cada reator

A seguir são apresentados os resultados calculados da biomassa presente em cada reator.

#### 4.3.1. Reator com grânulos:

Os valores calculados foram feitos em triplicata, e são mostrados na Tabela 4.21:

Tabela 4.21. Porcentagens em massa dos sólidos totais (S.T.), sólidos voláteis (S.V.) e sólidos fixos (S.F.).

	S.T. % (m/m)	S.V. % (m/m)	S.F. % (m/m)
Massa 1	95,69	9,12	90,88
Massa 2	99,20	8,94	91,06
Massa 3	93,57	8,86	91,14
Massa média	96,15	8,97	91,03

Logo, pode-se concluir que a maior fração no interior do reator é devido ao material fixo, ou seja, matéria inorgânica e/ou mineral. É interessante mencionar que após a calcinação das amostras com grânulo as mesmas possuíam uma cor amarelada. Supõe-se que tal coloração é amarelada devido aos grânulos serem originados de uma indústria de papel reciclado que, por sua vez, tem muitas fibras de madeira como resíduos.

A média dos sólidos suspensos voláteis é de 8,97 %(m/m). Concluiu-se então que no reator a quantidade de material volátil é de 103,24 g (1150,49.8,97 %).

### 4.3.2. Reator com espumas:

Os valores calculados foram feitos em triplicata, e são mostrados na Tabela 4.22:

Tabela 4.22. Porcentagens em massa dos sólidos totais (S.T.), sólidos voláteis (S.V.) e sólidos fixos (S.F.).

	S.T. ( $\frac{\text{g de S.T.}}{\text{g de espuma}}$ )	S.V. ( $\frac{\text{g de S.V.}}{\text{g de espuma}}$ )	S.F. ( $\frac{\text{g de S.F.}}{\text{g de espuma}}$ )
Massa 1	1,847	0,4759	1,3711
Massa 2	1,948	0,5363	1,4117
Massa 3	1,889	0,5216	1,3674
Massa média	1,895	0,5113	1,3834

Sabe-se que a densidade da espuma foi de 23 kg/m<sup>3</sup> e o volume de espumas no reator foi de aproximadamente 1,8 L .

Considerando a porosidade das espumas como sendo de 0,4 obtém-se que o volume total de espumas é de 1080 mL (1800 mL – 1800 mL.0,4).

$$\text{Logo há } 1080 \text{ mL de espuma no reator} \times 23 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g de espuma}}{\text{mL de espuma}} \times 0,5113$$

$$\frac{\text{g de S.V.}}{\text{g de espuma}} = 12,7 \text{ g de S.V. no reator}$$

Enquanto no reator com grânulo a quantidade de material volátil é de 103,24 g (1150,49.8,97 %), no reator com espuma a quantidade de material volátil é de 12,7 g. Tal valor é cerca de oito vezes menor que a quantidade de sólidos voláteis no reator com grânulo.

Os cálculos da quantidade de material fixo no reator seguem-se abaixo:

$$1,3834 \frac{\text{g de S.F.}}{\text{g de espuma}} \times 23 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g de espuma}}{\text{mL de espuma}} =$$

$$0,0318 \frac{\text{g de S.F.}}{\text{mL de espuma no reator}}$$

$$0,0318 \frac{\text{g de S.F.}}{\text{mL de espuma no reator}} \times 1080 \text{ mL de espuma no reator} = 34,36 \text{ g de}$$

S.F. no reator

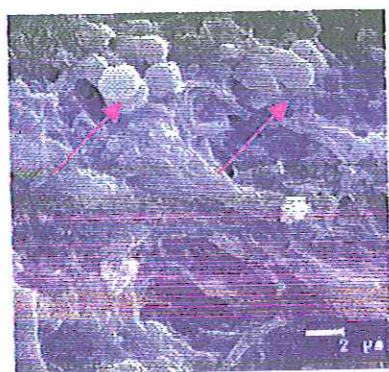
No reator com grânulos o valor médio de sólidos fixos foi de 91,03 % (m/m), o que equivale a 1047,29 g (91,03 % × 1150,49).



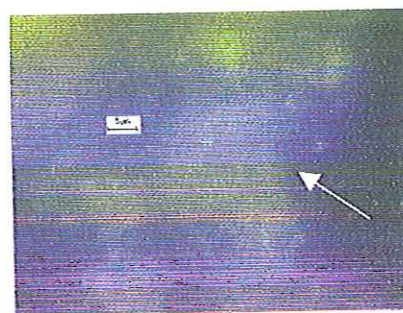
#### 4.4. Observações Microscópicas

Nesta seção mostrar-se-á, através da microscopia óptica e da microscopia eletrônica de varredura os microrganismos envolvidos neste tipo de tratamento.

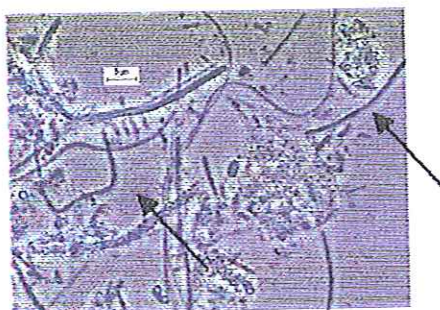
Tal análise microscópica foi realizada após 10 meses de operação nos reatores. Foram colhidas amostras em 3 pontos diferentes ao longo do comprimento do reator.



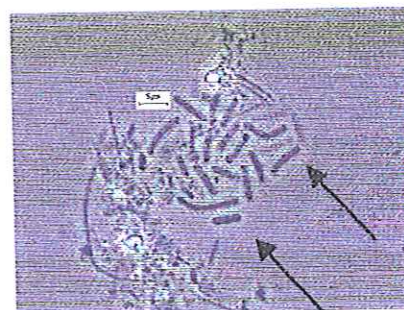
(a)



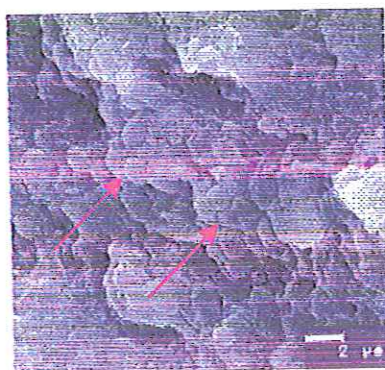
(b)



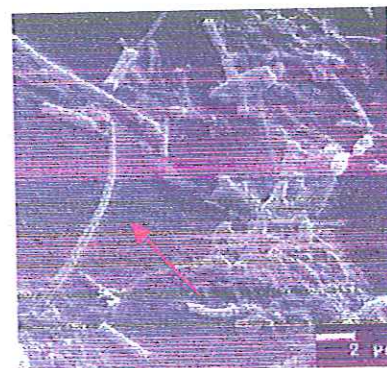
(c)



(d)



(e)



(f)

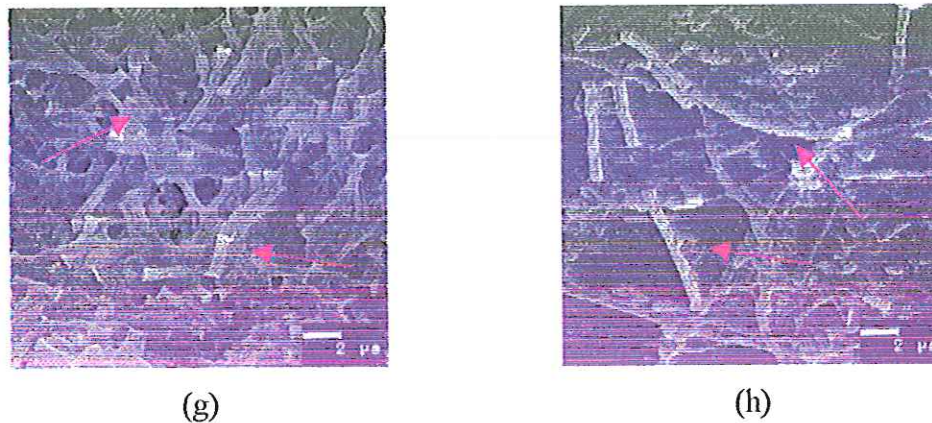


Figura 4.41: Morfologias presentes no reator com espumas vistas sob microscopia eletrônica de varredura, de epifluorescência e de contraste de fase respectivamente: (a) cocos; (b) cocos fluorescentes; (c) filamentos; (d) bacilos; (e) cocos e (f); (g); (h) são microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp.

Nos reatores com espuma e grânulos não foram observadas diferenças morfológicas significativas ao longo comprimento, como observado por Varesche et al (1997) e Lima (2001).

No ponto a 20 cm da entrada foram encontradas cocos e cocos fluorescentes.

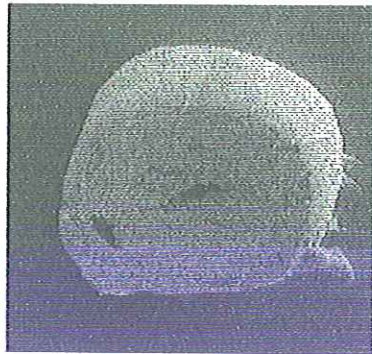
No trecho localizado a 60 cm da entrada encontrou-se cocos e microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp.

No ponto a 80 cm da entrada encontrou-se filamentos e bacilos.

Nos trechos iniciais do reator houve a predominância de maior quantidade de microrganismos.

A boa eficiência de tratamento mostradas nas Tabelas 4.1 e 4.10 pode ser devido a grande diversidade de microrganismos encontrada.

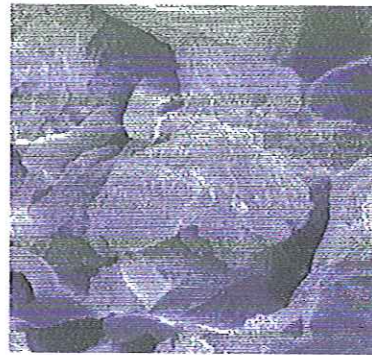
A seguir na Figura 4.42 são mostradas ampliações do grânulo e das espumas.



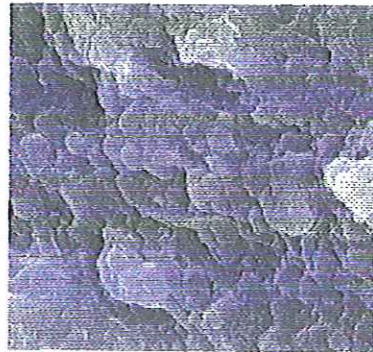
(a)



(b) espuma ampliada



(c) espuma anterior ampliada



(d)

Figura 4.42: Grânulos e espumas vistas sob microscopia eletrônica de varredura: (a) grânulo; (b) espuma ampliada; (c) espuma do item ampliada; (d) espuma do item (c) ampliada .

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

---

A maior dificuldade que foi encontrada na fase experimental foi a operação dos reatores, principalmente com relação à saída de gases especialmente no reator com grânulos. O reator com espumas também apresentou problemas com relação ao fato supracitado, mas comparativamente ao reator com grânulos eles foram mínimos. Isto indica um grau maior de complexidade operacional no reator com grânulos; fato este comprovado pela ruptura do mesmo. É importante ressaltar que à medida que foi se diminuindo o tempo de residência, os problemas operacionais também foram se agravando.

Apesar do reator com grânulos ter comportamento melhor e operar com maior segurança com relação à remoção de matéria orgânica, ele não teve uma boa eficácia com relação a remoção específica. Ou seja, considerando-se a remoção por quantidade de biomassa, ainda que não se saiba quanto é a parcela realmente ativa, esse reator não alcançou resultados tão expressivos, comparativamente, quanto ao reator com espumas. A única verdade que se pode afirmar é que o reator com grânulos opera com oito vezes mais sólidos voláteis que o reator com espumas.

Quanto à fauna microbiológica presente nos reatores não foi possível concluir se microrganismos do mesmo gênero estão presentes nos dois reatores, apesar dos indícios indicarem grande probabilidade. A estratificação da biomassa ocorreu com relação às bactérias acidogênicas que apareciam somente nos trechos iniciais dos reatores, na maioria das vezes. Não se observou grande diversidade biológica ao longo do comprimento do reator, ou seja, não foram verificadas formas diferentes de microrganismos ao longo do comprimento do reator. Comprovou-se, sim, maior quantidade de microrganismos no trecho inicial do reator, pois o alimento se concentrava neste local, e, portanto havia maior diversidade na primeira metade do reator.

Observou-se, também, que quando submetido a picos de alta concentração eventuais (cargas de choque), ver Figuras 4.1 e 4.12, o reator com grânulos mostrou-se mais sensível, enquanto o reator com espumas manteve sua estabilidade operacional sendo afetado pela influência da carga, mas logo em seguida retomando seus níveis de remoção.

Outro problema do reator com grânulos diz respeito a hidrodinâmica, pois não foi possível determinar-se o tempo de residência real em todos os tempos de operação, e se avaliar as anomalias do escoamento presentes nele. Tal fato confirma que o reator com grânulos possui graves problemas hidrodinâmicos.

A produção de polímeros extracelulares é um fato interessante a ser estudado, pois a operação adequada destes reatores é função desta variável.

Com relação às características dos efluentes de cada um dos reatores é visível observar que no reator com grânulos o efluente sai um tanto escuro, em comparação com o reator com espumas, ou seja, há presença de cor no efluente mencionado.

Tais reatores podem servir também como experimentos didáticos, devido à sua transparência, para a visualização, por exemplo, da trajetória dos traçadores ao longo do leito mostrando os curto-circuitos, as regiões estagnantes e a adesão do mesmo às bactérias acidogênicas.

Para a melhora da operação dos reatores em questão têm surgido idéias propostas por pesquisadores da área para modificação do RAHLF tentando melhorar, assim, o seu desempenho como, por exemplo, rosca parafuso, dispositivo vibratório com timer, pois os problemas maiores são a saída de gases e a produção de polímeros. Em contrapartida tais acessórios demandam um custo energético o que inviabilizaria esta pesquisa no Brasil.

As constantes cinéticas aparentes ( $k_1^{app}$ ),  $0,694 \text{ h}^{-1}$  (reator com grânulos) e  $0,467 \text{ h}^{-1}$  (reator com espumas), calculadas nos reatores excederam o valor encontrado em literatura, pois Borja e Banks (1994) também observaram a cinética de 1ª ordem para tratamento anaeróbio de água residuária de indústria de refrigerantes. Seus valores de  $k_1^{app}$  obtidos para sistemas com espuma de poliuretano apresentaram valor médio de  $0,152 \cdot \text{h}^{-1}$ . Os mesmos autores encontraram o melhor valor como sendo igual a  $0,220 \cdot \text{h}^{-1}$ , quando trabalharam com saponita como meio de suporte. O aumento das velocidades superficiais, em relação aos tempos de detenção

de 20 h e 10 h, demonstrou, através das constantes cinéticas aparentes citadas acima, um decréscimo da resistência à transferência de massa no tempo de 10 h. Essa constatação comprova a redução da película estagnada de acordo com a teoria de transferência de massa líquido-sólido.

Em resumo pode-se concluir que os dois reatores apresentaram grande viabilidade no tratamento de águas residuárias de indústrias de refrigerantes de pequeno porte, mas destaca-se que o reator com biomassa imobilizada em suporte inerte de poliuretano é o que apresenta maior potencial. É importante destacar a potencialidade desses reatores, mas também ressaltar a necessidade de mais pesquisas, principalmente, com relação a aspectos de engenharia como, por exemplo, a questão hidrodinâmica que é uma das mais importantes e principal responsável pela sub-utilização dos reatores anaeróbios heterogêneos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOLAÑOS, M.L.R.; (2001) *Tratamento de fenol em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) sob condições mesofílicas*. São Carlos. 111 p. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BORJA, R.; BANKS, C.J; (1993). "Semicontinuous anaerobic digestion of soft drink wastewater in immobilized cell bioreactors". *Biotechnology Letters*, vol 15, no. 7, p 767-772.
- BORJA, R.; BANKS, C.J; (1994). "Kinetics of Anaerobic Digestion of Soft Drink Wastewater in Immobilized Cell Bioreactors". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 60, p. 327-334.
- CABRAL, A.K.A.; (1995) *Caracterização hidrodinâmica de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)*. São Carlos. 86 p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CABRAL, A.K.A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1995) "Caracterização hidrodinâmica de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)", anais do XXII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (COBRASP), p. 23-30.
- CADAVID, D.E.L.; (1997) *Avaliação do efeito da relação DQO/sulfato no desempenho do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) tratando substrato sintético*. São Carlos. 102 p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CAMPOS, J.R. (1994). Alternativas para tratamento de esgotos – pré-tratamento de águas de abastecimento, *Consórcio Intermunicipal das Bacias dos rios Piracicaba e Capivari*, publicação nº 9, pág. 3.
- CHERNICHARO, C. A. L. (1997) *Reatores anaeróbios*. Belo Horizonte, DESA/UFMG.
- DE NARDI, I.R. (1997) *Distribuição de Tempos de Residência em Reator Anaeróbico Horizontal de leito Fixo (RAHLF)*. São Carlos. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DILLALO, R. & ALBERTSON, O. E. (1961) Volatile Acids by Direct Tritanim. *Journal WPCF*, 33 356-365.

- EL-MAMOUNI, R., LEDUC, R.; GUIOT, S. R. (1998). Influence of synthetic and natural polymers on the anaerobic granulation process. *Water Science Technology*, vol. 38, no. 8-9, p. 341-7.
- EWING, G.W., Métodos Instrumentais de Análise Química; tradução Aurora Giora Albanese & Joaquim Teodoro de Souza Campos. São Paulo, Edgard Blücher, 1972.
- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; DEL NERY, V. (1995) "Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor for Paper Industry Wastewater Treatment", *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 12:235-239.
- GUIMARÃES, H.G.D. (1990). *Avaliação do desempenho de filtro anaeróbico no tratamento dos efluentes líquidos de uma indústria de refrigerantes*. São Carlos. 165 p. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- GUIOT, S.R.; PAUSS, A.; COSTERTON J.W. (1991) A structured model of the anaerobic granule consortium. *Water Science Technology*, vol. 25, p. 1-12.
- HARPER S.R.; POHLAND F.G. (1997) Microbial consortia selection in anaerobic filters operated in different reactor configurations. *Water Science Technology*, vol. 36, nº 6 – 7, p. 33 – 9.
- KALYUZHNYI, S. V.; SAUCEDO, J. V.; MARTINEZ, J. R. (1997) "The anaerobic treatment of soft drink wastewater in UASB and hibryd reactors. *Applied biochemistry and biotechnology*. Vol. 66, pp 291-301.
- LEVENSPIEL, O. (1999). *Chemical reaction engineering*. 3.ed. New York, John Wiley & Sons Inc.
- LIMA, C.A.A. (2001). *Tratamento de esgoto sanitário em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) :escala piloto*. São Carlos. 158 p. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- NARDI, I.R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1999). Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. *Bioprocess Engineering* , vol 21, p. 469-476 (1999).
- PIVELI, R.P. (1999) *Curso de Especialização: Engenharia de Controle da Poluição Ambiental (CEECPA – Bauru), Disciplina: Tratamento de Efluentes Industriais*. São Paulo. USP. Faculdade de Saúde pública, Departamento de Saúde Ambiental – Núcleo de Informações em Saúde ambiental.



- RIBEIRO, R. (2001) *Influência Do tipo de substrato na dinâmica de formação do biofilme em matrizes de espuma de poliuretano*. São Carlos. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- RIPLEY, L. E., BOYLE, W. C., CONVERSE, J. C. (1986) Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. *Journal WPCF*, 58:406-411.
- SOCIETY OF SOFT DRINK WASTEWATER TECHNOLOGISTS. Wastewater Workshop, Internal Report, Brentwood, USA.
- SPEECE, R.E. (1996) *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater*. Nashville, Archae Press.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1995). 19th edition. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- TARTAKOVSKY B.; LEVESQUE M.J.; DUMORTIER R.; BEAUDET R.; GUIOT S.R. (1999). Biodegradation of pentachlorophenol in a continuous anaerobic reactor augmented with desulfitobacterium frappieri PCP-1. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 65, issue 10, p. 4357-62.
- VARESCHE, M.B. ; ZAIAT, M ; VIEIRA, L.G.T. ; VAZOLLER R.F. ; FORESTI, E. (1997). Microbial colonization of polyurethane foam matrices in horizontal-flow anaerobic immobilized-sludge reactor *Microbiol. Biotechnology* 48, p. 534 – 8.
- VIEIRA, L.G.T. ; ZAIAT, M. ; FORESTI, E. ; HOKKA C.O. (1996). Estimation of intrinsic kinetic parameters in immobilized cell systems for anaerobic wastewater treatment. *Biotechnology Techniques*, Vol. 10, Nº 9, p. 635 – 8.
- VIEIRA, L.G.T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1997) Intrinsic kinetic parameters of substrate utilization by anaerobic sludge along horizontal-flow anaerobic immobilized sludge(hais) reactor. *Environmental Technology*, Vol. 18, p. 953 – 7.
- ZAIAT, M., VIEIRA, L. G. T., FORESTI, E. (1997) Spartial and Temporal Variations of Monitoring Performance Parameters in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor treating Synthetic Substrate. *Journal Water Reserch*, 31: 1760-1766.

- ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI E. (1996) Cell wash-out and external mass resistance in horizontal-flow anarobic immobilized sludge reactor. *Water Research*, vol. 30, Nº 10, p. 2435 – 9.
- ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. (1994) "Reator Anaeróbio de Leito Fixo para Tratamento de Águas Residuárias: Concepção e Avaliação Preliminar de Desempenho", *Revista Brasileira de Engenharia - Caderno de Engenharia Química*, 11: 33-42.
- ZAIAT, M.; (1996) *Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias*. São Carlos. 157 p. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.