

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

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço... 01.../09.../01...

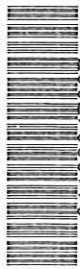
Ass.:.....

Tratamento biológico termofílico de efluente
sintético de polpa celulósica através do processo
combinado anaeróbio – aeróbio

Dirlane de Fátima do Carmo

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos, Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Doutora em Engenharia Civil, área de
Hidráulica e Saneamento

DEDALUS - Acervo - EESC



31100047337

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires



São Carlos, SP
Abril/2004

Class.	TESE ✓
Num.	1167
Tombo	T209/04
Sysno	1395495

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

C287t Carmo, Dirlane de Fátima do
Tratamento biológico termofílico de efluente
sintético de polpa celulósica através do processo
combinado anaeróbio - aeróbio / Dirlane de Fátima do
Carmo. -- São Carlos, 2004.

Tese (Doutorado -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2004.
Área: Hidráulica e Saneamento.
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires.

1. Termofílico. 2. UASB. 3. Lodos ativados.
4. Efluente. 5. Pasta de celulose não branqueada.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

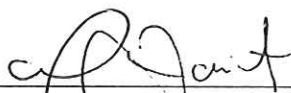
Candidata: Engenheira **DIRLANE DE FÁTIMA DO CARMO**

Tese defendida e julgada em 25-06-2004 perante a Comissão Julgadora:



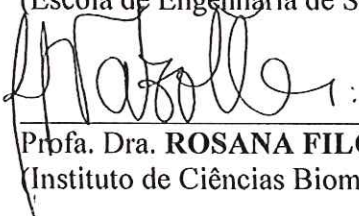
Prof. Titular **EDUARDO CLETO PIRES (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado.



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

Aprovado



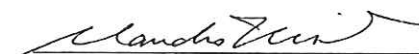
Prof. Dra. **ROSANA FILOMENA VAZOLLER**
(Instituto de Ciências Biomédicas/USP)

APROVADA.



Prof. Dr. **CARLOS AUGUSTO DE LEMOS CHERNICHARO**
(Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG)

Aprovada



Prof. Dr. **CLÁUDIO MUDADO SILVA**
(Universidade Federal de Viçosa/UFV)

Aprovada



Prof. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento)



Prof. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Membro com categoria mais elevada da CPG, em exercício

6
1
2
3

4
5
6

7
8
9

*Este trabalho é dedicado à minha família,
meus exemplos de vida,
Que tanto me ensinaram e ensinam
Estando sempre ao meu lado, apesar da distância
E que me estimulam a ter sede do saber, sempre.*

*Meus pais, Baltazar e Margarida;
Meus irmãos e cunhados, Denilson, Denise, Dircilene, Vânia e Jurandir;
e meus sobrinhos, Douglas, Rafael e Ana Caroline
E ao Luciano*

Com todo carinho

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força, saúde e perseverança para a realização e conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Eduardo Cleto Pires pela orientação, atenção, confiança e sobretudo pela amizade.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À Indústria de Papel e Celulose VCP, unidade de Luis Antônio, por ceder o licor negro e inóculo aeróbio utilizados neste trabalho.

À banca de qualificação (Prof. Marco Reali e Luiz Daniel) e à banca de defesa (Prof. Marcelo Zaiat, Carlos A. Chernicharo, Rosana F. Vazoller e Cláudio Mudado), pelas correções e sugestões.

À Prof. Elizabeth Moraes pelas correções, colaboração, carinho e amizade.

À Maria Angela Tallarico Adorno pela amizade e por estar sempre “na torcida”.

À Ana Paula Paim pelo cuidado, atenção, interesse e amizade.

À Prof. Bernadete, por estar sempre pronta a sanar minhas dúvidas diversas e pela amizade,

À Andréa Buzzini, pelos conselhos, orientações e dicas, sobretudo pela amizade.

À Marilu, pela paciência e pelos “ensinamentos” no início da parte experimental.

À Eloísa Pozzi, pelo auxílio na microscopia, pelas diversas sugestões, atenção e carinho dispensado.

À toda turma do SHS, especialmente ao pessoal do Laboratório de Processos Biológicos e do Laboratório de Tratamento e Reuso: Ana Paula Miqueleto, Betão, Edson, Neyson, Tininha, Bruna, Hélio, Sidney, André Oliveira, André Coelho, André Campos, Dalva, Renata, Jeanete, Carlos Magno, Luci, Ari, Arnaldo, Fábio, Sandra, Estela, Flávia Talarico, Valquíria, Tiago, Tiago Momenti, Karina, João, Eduardo, Estela, Sandra, Márcia, Flávio, Rogers, Samantha, Chico Vela, Sávia, Giovana, Cristiano, Julia, Fernandão, Kelly, Cláudia, Cáscia, Marcelinho, Rogério, Douglas, Katt, Luís Hamilton, Luís Ricardo e Lara.

Ao estudante de iniciação científica Renato Obladen, pelos dados cedidos no teste de transferência de oxigênio.

Aos meus amigos da Universidade Federal de Viçosa pela amizade que perdura nestes anos, mesmo com a distância, principalmente a Adriano Alves e Ailton.

Ao meu amigo Lucas Naoe, pelo carinho e pela amizade constante.

À Helen, por todo carinho e amizade sincera.

Aos meus amados amigos Marisi e Doriguetto, pela amizade incondicional, pelo apoio de sempre, pelos conselhos, pela torcida, pela adorável convivência e também pelo “auxílio casa”.

Aos funcionários do SHS: Sá, Flávia, D. Terezinha, Wagner, André, Paulo, Júlio, Cidinha, Chico, Pavi, especialmente ao Roberto Bérghamo e Rose, por todo auxílio prestado e pela boa vontade em fazê-lo.

Aos amigos de todos os departamentos, especialmente a Fernandinho e Amauri.

A todos os amigos, especialmente a Cristina Iamamoto, Monique, Clésia, Suzanne e Donato, João Paulo, Luiz Baras e Ivana Nardi.

Às companheiras de república Mercia, Luana e Isabel, pela convivência de anos a fio.

Às amigas distantes, mas não menos importantes: Sissy, Conceição, Sílvia Barguil, Camilinha, Andréa, Ciclene e Luciana Mendonça, por estarem sempre tão presentes.

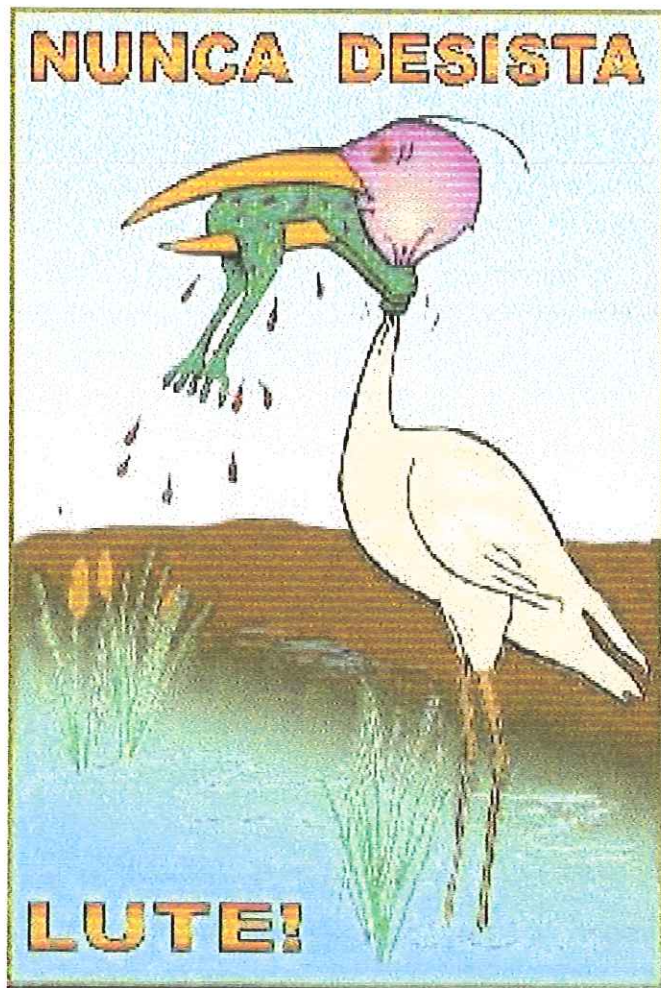
À minha nova família, Sirlene & Cia, pela acolhida.

Ao meu estado, Minas Gerais, por ser meu porto seguro e pelas boas lembranças de locais e de pessoas, que me fizeram sentir tantas saudades nesses sete anos de distância.

Ao Luciano, pelo carinho, paciência, amor e por todo o “esforço” para estarmos juntos, especialmente pela dedicação na parte final e estressante do trabalho.

À minha família, tão fantástica, tão bonita, tão amada, melhor presente que alguém poderia ter.

E a todos, que colaboraram de alguma forma para que esse trabalho fosse realizado.



"Duas crianças estavam patinando num lago congelado da Alemanha. Era uma tarde nublada e fria, e as crianças brincavam despreocupadas. De repente, o gelo se quebrou e uma delas caiu, ficando presa na fenda que se formou. A outra, vendo seu amiguinho preso e se congelando, tirou um dos patins e começou a golpear o gelo com todas as suas forças, conseguindo por fim quebrá-lo e libertar o amigo.

Quando os bombeiros chegaram e viram o que havia acontecido, perguntaram ao menino:

- Como você conseguiu fazer isso? É impossível que tenha conseguido quebrar o gelo, sendo tão pequeno e com mãos tão frágeis!

Nesse instante, alguém que passava pelo local, comentou:

- Eu sei como ele conseguiu.

Todos perguntaram:

- Pode nos dizer como?

- É simples. - respondeu - Não havia ninguém ao seu redor, para lhe dizer que não seria capaz."

"Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade e perseverança."

Albert Einstein

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	v
Lista de tabelas.....	xi
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos.....	xv
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xviii
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	6
2.1 Objetivo geral.....	6
2.2 Objetivos específicos.....	6
3. Revisão de literatura.....	7
3.1. A questão da água e sua relação com o tratamento de efluentes na indústria de papel e celulose.....	7
3.2. Efluentes gerados pelas indústrias de papel e celulose no processo de fabricação.....	9
3.3. Sistemas de tratamento de efluente usualmente utilizado em indústria de papel e celulose.....	13
3.4. Tratamento biológico da água residuária das indústrias de papel e celulose.....	14
3.5. Microrganismos termofílicos: definição e características.....	18
3.6. Tratamento biológico termofílico.....	20
3.6.1. Tratamento anaeróbio termofílico.....	21
3.6.1.1. Diferenças entre grânulos mesofílico e termofílico.....	23
3.6.1.2. Experimentos utilizando tratamento termofílico anaeróbio.....	26
3.6.2. Tratamento aeróbio termofílico.....	30
3.6.2.1. Diferenças entre flocos mesofílico e termofílico.....	33
3.6.2.2. Experimentos utilizando tratamento termofílico aeróbio.....	37
3.6.3. Sistema biológico combinado termofílico.....	40

3.7. Fatores que afetam o crescimento microbiano em sistemas de tratamento biológico..	42
3.7.1. Nutrientes.....	43
3.7.2. Temperatura de operação.....	44
3.7.3. Tempo de detenção hidráulica (θ_H).....	48
3.7.4. pH.....	49
3.7.5. Outros fatores.....	50
3.8. Taxa de transferência de oxigênio.....	50
3.9. Experiências no Departamento de Hidráulica e Saneamento no tratamento biológico mesofílico para água residuária das indústrias de papel e celulose.....	52
3.10. Considerações gerais sobre o presente trabalho.....	54
4. Material e métodos.....	56
4.1. Introdução.....	56
4.2. Aparato experimental.....	57
4.2.1. Sistema combinado de tratamento.....	57
4.2.1.1. Sistema anaeróbio.....	57
4.2.1.2. Sistema aeróbio.....	59
4.3. Água residuária sintética.....	60
4.4. Inoculação e operação dos reatores.....	62
4.4.1. Inoculação dos reatores.....	63
4.4.2. Operação dos reatores.....	65
4.4.3. Operação para manutenção do sistema.....	65
4.5. Monitoramento dos reatores.....	66
4.5.1. Análises físico-químicas.....	66
4.5.2. Análises cromatográficas	67
4.5.2.1. Análise do biogás.....	67
4.5.2.2. Análise de ácidos graxos voláteis.....	67
4.6. Monitoramento microbiológico.....	68
4.6.1. Microscopia óptica.....	70
4.6.2. Microscopia de varredura.....	70
4.6.3. Número Mais Provável (NMP)	70

4.6.4. Caracterização e quantificação de microrganismos filamentosos.....	72
4.6.4.1. Coloração de Gram, modificado do método de Hucker.....	72
4.6.4.2. Coloração de Neisser.....	73
4.6.4.3. Coloração de Polibetahidroxibutirato (PHB)	74
4.6.4.4. Coloração de bainha.....	74
4.6.4.5. Teste de oxidação de enxofre.....	75
4.7. Teste de transferência de oxigênio.....	77
4.8. Teste do aumento súbito de temperatura.....	80
5. Resultados e discussão.....	81
5.1. Teste de transferência de oxigênio.....	82
5.2. Monitoramento físico-químico.....	85
5.2.1. Primeira fase: mesofílica.....	85
5.2.1.1. Primeira etapa mesofílica.....	86
5.2.1.2. Segunda etapa mesofílica.....	87
5.2.1.3. Terceira etapa mesofílica.....	88
5.2.1.4. Quarta etapa mesofílica.....	91
5.2.1.5. Quinta etapa mesofílica.....	93
5.2.1.6. Sexta etapa mesofílica.....	94
5.2.1.7. Sétima etapa mesofílica.....	95
5.2.1.8. Oitava etapa mesofílica.....	98
5.2.1.9. Avaliação do desempenho dos reatores na fase mesofílica.....	99
5.2.2. Segunda fase: termofílica.....	104
5.2.2.1. Primeira etapa termofílica.....	105
5.2.2.2. Segunda etapa termofílica.....	106
5.2.2.3. Terceira etapa termofílica.....	107
5.2.2.4. Quarta etapa termofílica.....	110
5.2.2.5. Quinta etapa termofílica.....	113
5.2.2.6. Avaliação do desempenho dos reatores na fase termofílica.....	118
5.3. Efeito da temperatura na comunidade microbiana dos reatores.....	122
5.3.1. Fase mesofílica.....	122

5.3.1.1. Faixa de temperatura entre 25,0°C e 32,5°C (etapas 1 a 6).....	122
5.3.1.2. Faixa de temperatura entre 32,5°C e 42,5°C (etapas 6 a 8)	125
5.3.2. Fase termofílica.....	129
5.3.2.1. Faixa de temperatura de 45°C a 57°C (etapas 1 a 5).....	129
5.3.3. Comparação entre as microscopias realizadas nas fases mesofílica e termofílica.....	139
5.3.4. Organismos metanogênicos.....	143
5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	146
5.4. Efeito da temperatura sobre os parâmetros monitorados.....	150
5.4.1. Efeito da temperatura na remoção de DQO.....	150
5.4.2. Efeito da temperatura no pH e na alcalinidade.....	152
5.4.3. Efeito da temperatura nas concentrações de sólidos suspensos.....	154
5.4.4. Efeito da temperatura nas concentrações de ácidos graxos voláteis.....	158
5.4.5. Efeito da temperatura na composição do biogás.....	163
5.5. Teste do aumento súbito da temperatura.....	165
5.6. Comparação entre os reatores operando nas fases mesofílica e termofílica.....	169
6. Conclusões.....	174
7. Recomendações.....	177
8. Referências Bibliográficas.....	179
9. Anexos.....	189

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1–	Destino das exportações brasileiras no ano de 1995.....	2
Figura 3.1 –	Principais pontos de lançamento de efluentes de indústrias de papel e celulose. Fonte: Modificada de Sierra-Alvarez (1990).....	11
Figura 4.1 –	Fluxograma do sistema de tratamento empregado neste trabalho.....	57
Figura.4.2 -	Esquema do reator UASB empregado e pontos de amostragem.....	58
Figura.4.3 -	Esquema do reator de lodos ativados empregado (dimensões em cm).....	60
Figura 4.4 –	Sistema completo utilizado neste trabalho.....	60
Figura 4.5 –	Chave dicotômica simplificada para identificação de microrganismos filamentosos. Adaptada de Jenkins <i>et al.</i> (1984) e Eikelboom (1975). Fonte: Bitton (1994)	76
Figura 5.1 –	Valores da concentração de saturação e do coeficiente de transferência do oxigênio na água, em relação ao aumento de temperatura, considerando as taxas de aeração de 45 L.h ⁻¹ , 30 L.h ⁻¹ e 15 L.h ⁻¹	84
Figura 5.2 –	Valores da concentração de saturação e do coeficiente de transferência do oxigênio na água residuária sintética, em relação ao aumento de temperatura, considerando as taxas de aeração de 45 L.h ⁻¹ , 30 L.h ⁻¹ e 15 L.h ⁻¹	84
Figura 5.3 –	Valores da concentração de saturação e do coeficiente de transferência do oxigênio na água e na água residuária sintética em relação ao aumento de temperatura, considerando a taxa de aeração de 30 L.h ⁻¹	85
Figura 5.4 –	Fase mesofílica (1ª fase): temperatura considerada (°C), DQO (mg.L ⁻¹) e tempo de detenção hidráulica (h) em cada etapa.....	86
Figura 5.5 –	Médias da DQO total e filtrada da água residuária sintética (ARS), do efluente do reator UASB (e-UASB) e do efluente do reator de lodos ativados (e-LA) nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação.....	101
Figura 5.6 –	Médias da eficiência de remoção de DQO total e filtrada da água residuária sintética (ARS), do efluente do reator UASB (e-UASB) e do efluente do reator de lodos ativados (e-LA) nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação.....	102
Figura 5.7 –	Médias das concentrações de nitrogênio (N ₂), Metano (CH ₄) e Gás carbônico (CO ₂) na composição do biogás do reator UASB nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T)....	102

Figura 5.8 – Valores de pH e médias das concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV) e alcalinidade total (AT) na água residuária sintética (ARS) e efluentes do reator UASB (e-UASB) e do reator de lodos ativados (e-LA) nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).....	103
Figura 5.9 – Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV): na água residuária sintética (ARS) e efluentes do reator UASB (e-UASB) e do reator de lodos ativados (e-LA), nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).....	103
Figura 5.10 – Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto (LM) e decantador do reator aeróbio, nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).....	104
Figura 5.11 – Fase termofílica (2ª fase): etapas, temperatura considerada (°C), DQO (mg.L ⁻¹) e tempo de detenção hidráulica.....	104
Figura 5.12 – Médias da DQO total e filtrada da água residuária sintética (ARS), do efluente do reator UASB (e-UASB) e do efluente do reator de lodos ativados (e-LA) nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação.....	115
Figura 5.13 – Médias da eficiência de remoção de DQO total e filtrada da água residuária sintética (ARS), do efluente do reator UASB (e-UASB) e do efluente do reator de lodos ativados (e-LA) nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação.....	116
Figura 5.14 – Médias das concentrações de nitrogênio (N ₂), Metano (CH ₄) e Gás carbônico (CO ₂) na composição do biogás do reator UASB nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T)...	116
Figura 5.15 – Valores de pH e médias das concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV) e alcalinidade total (AT) na água residuária sintética (ARS) e efluentes do reator UASB (e-UASB) e do reator de lodos ativados (e-LA) nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).....	117
Figura 5.16 – Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) na água residuária sintética (ARS) e efluentes do reator UASB (e-UASB) e do reator de lodos ativados (e-LA), nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).....	117
Figura 5.17 – Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto (LM) e decantador do reator aeróbio, nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação	118
Figura 5.18 – Inóculo do reator UASB: predomínio de <i>Methanosaeta</i> sp (a) e <i>Methanosarcina</i> sp (b)	122

Figura 5.19 – Microrganismos visualizados na 2ª etapa mesofílica (25°C): bacilos e sarcinas com fluorescência tênue no reator UASB (a) e protozoários semelhantes a <i>Vorticella</i> sp, um os organismos predominantes no inóculo do reator aeróbio.....	123
Figura 5.20 – Microrganismos visualizados na 4ª etapa mesofílica (25°C): semelhantes a <i>Methanosaeta</i> sp (a) e bacilos fluorescentes (b) presentes no reator UASB; rotífero presente no reator de lodos ativados (c) e ciliados fixos semelhantes a <i>Opercularia</i> sp no inóculo aeróbio da Faber Castell (c).....	125
Figura 5.21 – Microrganismos visualizados no reator UASB 7ª etapa (35°C): semelhantes ao gênero <i>Methanosarcina</i> sp. (a) bacilos delgados fluorescentes (b).....	126
Figura 5.22 – Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 7ª etapa (35°C): aspecto geral do floco (a) rotíferos (1) e ciliado livre semelhante a <i>Aspidisca</i> sp (2), (b).....	126
Figura 5.23 – Microrganismos visualizados no reator UASB na 7ª etapa (37,5°C): bacilos curvos (a), <i>Methanosaetas</i> sp (b).....	127
Figura 5.24 – Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 7ª etapa (37,5°C): ciliado pedunculado semelhante a <i>Acineta</i> sp (a), protozoário semelhante a <i>Podophrya</i> sp e <i>Periacineta</i> sp (b).....	127
Figura 5.25 – Microrganismos visualizados no reator UASB na 8ª etapa (42,5°C): semelhantes aos gêneros <i>Methanosaeta</i> sp (a) <i>Methanosarcina</i> sp. (b).....	128
Figura 5.26 – Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 8ª etapa (42,5°C): aspecto geral do floco (a), estreptococos e filamentos semelhantes a <i>Thiothrix</i> sp (b).....	129
Figura 5.27 – Microrganismos visualizados no reator UASB na 1ª etapa termofílica (45°C): semelhantes ao gênero <i>Methanosaetas</i> sp (a), <i>Methanosarcina</i> sp (b).....	130
Figura 5.28 – Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 1ª etapa termofílica (45°C): ameba semelhante a <i>Amoeba</i> sp (a), estreptococos (b)....	130
Figura 5.29 – Microrganismos visualizados no reator UASB na 4ª etapa termofílica (52°C): semelhantes ao gênero <i>Methanosaetas</i> sp (a), e bacilos diversos (b)	131
Figura 5.30 – Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 4ª etapa termofílica (52°C): aspecto geral do floco (a), filamentosas e ciliado (b).....	131
Figura 5.31 – Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 4ª etapa termofílica (52°C): duas morfologias predominantes após o “bulking”, semelhantes a <i>Thiothrix</i> I e <i>N. limicola</i> II (a), aspecto geral do floco após o aumento da taxa de aeração (b).....	132
Figura 5.32 – Coloração dos organismos filamentosos visualizados no reator de lodos ativados na 4ª etapa termofílica (52°C): presença de bainha (a), bacilos Gram negativos (b).....	133
Figura 5.33 – Coloração dos organismos filamentosos visualizados no reator de lodos ativados na 4ª etapa termofílica (52°C): filamentos Gram negativos (a), filamentos Neisser positivo e negativo.....	133

Figura 5.34 – Coloração dos organismos filamentosos visualizados no reator de lodos ativados na 4ª etapa termofílica (52°C): filamento PHB positivo (a), filamento PHB negativo (b).....	133
Figura 5.35 – Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C): aspecto geral do floco (a), morfologias variadas de bacilos (b).....	134
Figura 5.36 – Coloração de Gram dos organismos filamentosos presentes no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C): presença abundante de filamento semelhante a <i>Nocardia</i> sp, Gram positiva e de <i>N. Limicola</i> II, Gram negativa (a), <i>N. limicola I</i> e <i>N. limicola II</i> , ambas Gram negativas (b).....	135
Figura 5.37 – Coloração de Neisser dos organismos filamentosos presentes no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C) semelhantes a: <i>Thiothrix</i> I em feixe, Neisser positiva e <i>N. Limicola</i> II, Neisser negativa (a), <i>Nocardia</i> sp, Neisser positiva de grânulo (b).....	135
Figura 5.38 – Coloração de PHB dos organismos filamentosos presentes no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C) semelhantes a: bacilos, PHB negativo (a), <i>Nocardia</i> sp ao fundo, PHB negativa e <i>Thiothrix</i> sp, PHB positiva (b).....	135
Figura 5.39 – Coloração de bainha dos organismos filamentosos presentes no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C) semelhantes a: <i>Nocardia</i> , ausência de bainha (a), <i>N. Limicola</i> II, ausência de bainha (b).....	136
Figura 5.40 – Coloração de enxofre dos organismos filamentosos presentes no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C) semelhantes a: <i>N. Limicola</i> II e <i>Nocardia</i> sp (a), <i>Thiothrix</i> sp (b).....	136
Figura 5.41 – Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C): aspecto geral do floco (a), predominância de bacilos (b).....	137
Figura 5.42 – Microrganismos visualizados no reator UASB na 5ª etapa termofílica (57°C): <i>Methanosarcinas</i> sp e respectiva fluorescência (a e b).....	137
Figura 5.43 – Microrganismos visualizados no reator UASB na 5ª etapa termofílica (57°C): feixe de <i>Methanosaeta</i> sp (a) e filamentos e <i>Methanosaeta</i> sp (b)....	137
Figura 5.44 – Microrganismos visualizados no reator UASB após choque térmico na 5ª etapa termofílica (57°C): <i>Methanosaetas</i> sp (a) e bacilos (b).....	138
Figura 5.45 – Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados após choque térmico na 5ª etapa termofílica (57°C): aspecto geral do floco (a) presença de filamento semelhante a <i>N. Limicola</i> II (b) presença de <i>Nocardia</i> sp e bacilos (c), feixes de <i>Thiothrix</i> (d).....	139
Figura 5.46 - Microrganismos visualizados na amostra de NMP com inóculo de lodo do reator UASB termofílico: frasco 2 (diluição 10 ⁻¹); microrganismos semelhantes a sarcinas (a); frasco 7 (diluição 10 ⁻²): microrganismos semelhantes a cocos (b).....	145

Figura 5.47 – Microrganismos visualizados na amostra de NMP com inóculo de lodo do reator UASB termofílico: frasco 11 (diluição 10^{-3}); microrganismos semelhantes a saethas e bacilos, alguns com inclusões (a); frasco 17 (diluição 10^{-4}): microrganismos semelhantes a bacilos (agrupados e em cadeia), alguns com inclusões (b).....	145
Figura 5.48 – Microrganismos visualizados na amostra de NMP com inóculo de lodo do reator de lodos ativados termofílico: frasco 34 (diluição 10^{-1}): predominância de microrganismos semelhantes a bacilos, presença de filamentos e sarcinas que não fluorescem (a); frasco 34 (diluição 10^{-1}): microrganismos semelhantes a bacilos e filamentos delgados (b).....	146
Figura 5.49 – Aspecto geral do grânulo anaeróbico termófilo de reator tratando efluente simulado da indústria de celulose não branqueada. Aumento de 43X (a); aumento de 200 X (b).....	148
Figura 5.50 – MEV – aumento de 5000X: células em formato de bacilos arredondados (a); células em formato de bacilos e cocos, presença de filamentos (b) e (c), células em formato de cocos (d).....	148
Figura 5.51 – MEV – aumento de 5000X: células em formato de bacilos arredondados (a); células em formato de bacilos e cocos, presença de filamentos (b) e (c), células em formato de cocos (d).....	149
Figura 5.52 – Eficiências de remoção de DQO em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco etapas termofílicas (SC – sistema combinado, ou seja, eficiência global; La – eficiência do reator de lodos ativados e UASB – eficiência do reator UASB).....	151
Figura 5.53 – Variação do pH na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores anaeróbico e aeróbico em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco etapas termofílicas.....	154
Figura 5.54 – Variação das concentrações de alcalinidade total na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores UASB e de lodos ativados em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco etapas termofílicas.....	154
Figura 5.55 – Variação de sólidos suspensos voláteis na água residuária sintética e no efluente dos reatores anaeróbico e aeróbico em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco termofílicas.....	158
Figura 5.56 - Variação de sólidos suspensos voláteis no licor misto do reator de lodos ativados em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco termofílicas.....	158
Figura 5.57 - Variação de AGV na água residuária sintética e no efluente dos reatores anaeróbico e aeróbico em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco termofílicas.....	162
Figura 5.58 - Concentrações de ácidos determinados por cromatografia gasosa em amostras do efluente do reator UASB na oitava etapa mesofílica (etapa 0) e nas 5 etapas termofílicas.....	162
Figura 5.59 - Concentrações de ácidos determinados por cromatografia gasosa em amostras da água residuária sintética (a) e do efluente do reator de lodos ativados (b) na oitava etapa mesofílica (etapa 0) e nas 5 etapas termofílicas.	163

Figura 5.60 - Variação das porcentagens de N ₂ , CH ₄ e CO ₂ no biogás do reator biológico anaeróbico durante o tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco termofílicas.....	165
Figura 5.61 - Resultados do monitoramento dos reatores UASB e de lodos ativados no teste do aumento súbito da temperatura.....	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 –	Maior grupo de procariotos termofílicos e hipertermofílicos (BROCK & MADIGAN, 1988).....	19
Tabela 3.2 –	Comparação de constantes biocinéticas em temperaturas mesofílicas e termofílicas (LAPARA & ALLEMAN, 1999).....	37
Tabela 4.1 –	Composição do licor negro usado no preparo da água residuária sintética..	61
Tabela 4.2 –	Fase mesofílica (1) e termofílica (2) e etapas correspondentes, tipo e volume de licor negro utilizado, temperatura, tempo de detenção hidráulica, taxa de carregamento hidráulico e orgânico e tempo de duração da etapa no reator UASB.....	64
Tabela 4.3 –	Fase mesofílica (1) e termofílica (2) e etapas correspondentes, tipo e volume de licor negro utilizado, temperatura, tempo de detenção hidráulica, taxa de carregamento hidráulico e orgânico e tempo de duração da etapa para o reator de lodos ativados.....	65
Tabela 4.4 –	Análises para monitorar o sistema global.....	67
Tabela 4.5 –	Coleta de amostras para monitoramento microbiológico.....	69
Tabela 4.6 –	Esquema da planilha do programa Excel utilizada no teste de transferência de oxigênio.....	78
Tabela 4.6 –	Esquema da planilha do programa Excel utilizada no teste de transferência de oxigênio (continuação).....	79
Tabela 4.7 –	Etapas do teste do aumento súbito da temperatura, tipo e volume de licor utilizado, DQO da água residuária sintética, tempo de detenção hidráulica dos reatores e o tempo de operação em cada etapa.....	80
Tabela 5.1 –	Concentrações de saturação e coeficientes de transferência de oxigênio obtidos em teste na água utilizando várias temperaturas e vazões de aeração.....	83
Tabela 5.2 –	Concentrações de saturação e coeficientes de transferência de oxigênio obtidos em teste com a água residuária sintética utilizando várias temperaturas e vazões de aeração.....	83
Tabela 5.3 –	Valores dos parâmetros monitorados na segunda (26 ^o ao 63 ^o dia) e terceira etapa (64 ^o ao 104 ^o dia).....	90
Tabela 5.4 –	Faixa de variação dos parâmetros monitorados na quarta etapa (118 ^o ao 146 ^o dia) na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores anaeróio e aeróbio respectivamente.....	92

Tabela 5.5 –	Faixa de variação dos parâmetros monitorados na quinta etapa (147 ^o ao 158 ^o dia).....	94
Tabela 5.6 –	Faixa de variação dos parâmetros monitorados na sexta etapa (159 ^o ao 168 ^o dia).....	95
Tabela 5.7 –	Faixa de variação dos parâmetros monitorados na sétima etapa (169 ^o ao 210 ^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio.....	98
Tabela 5.8 –	Parâmetros monitorados na oitava etapa (211 ^o ao 245 ^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente.....	99
Tabela 5.9 –	Caracterização da água residuária sintética e dos efluentes dos reatores na fase de transição do sistema de mesofílico para termofílico.....	106
Tabela 5.10 –	Faixas de variação dos parâmetros monitorados na primeira etapa termofílica (246 ^o ao 257 ^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente.....	106
Tabela 5.11 –	Faixas de variação dos parâmetros monitorados na segunda etapa da Fase termofílica (258 ^o ao 291 ^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente.....	107
Tabela 5.12 –	Faixas de variação dos parâmetros monitorados na terceira etapa da Fase termofílica (292 ^o ao 298 ^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente.....	110
Tabela 5.13 –	Parâmetros monitorados na quarta etapa da Fase termofílica (299 ^o ao 354 ^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio.....	112
Tabela 5.14 –	Faixa de variação dos parâmetros monitorados na quinta etapa da Fase termofílica (355 ^o ao 390 ^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente.....	115
Tabela 5.15 –	Organismos predominantes no reator UASB nas três faixas de trabalho selecionadas.....	142
Tabela 5.16 –	Organismos predominantes no reator de lodos ativados nas três faixas de trabalho selecionadas.....	143
Tabela 5.17 –	NMP: frascos positivos e negativos em relação à produção de metano com inóculos anaeróbio termófilo (reator UASB) e aeróbio termófilo (reator de lodos ativados).....	144
Tabela 5.18 –	Microrganismos predominantes no reator UASB nas três faixas de trabalho selecionadas.....	144
Tabela 5.19 –	Microrganismos predominantes no reator de lodos ativados nas três faixas de trabalho selecionadas.....	146
Tabela 5.20 –	Faixa de variação das eficiências de remoção de DQO obtidas nos reatores biológicos nos diferentes intervalos de temperatura de trabalho....	151
Tabela 5.21 –	Faixa de variação do pH nos efluentes dos reatores biológicos nos diferentes intervalos de temperatura de trabalho.....	153
Tabela 5.22 –	Variação das concentrações de alcalinidade total nos efluentes dos reatores biológicos nos diferentes intervalos de temperatura de trabalho....	153

Tabela 5.23 –	Perda de biomassa pelos reatores (mgSSVefluente.d ⁻¹).....	156
Tabela 5.24 –	Varição das concentrações de sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos total nas diferentes faixas de temperatura operadas.....	157
Tabela 5.25 –	Varição das concentrações de AGV nos efluentes dos reatores biológicos nas diferentes faixas de temperatura operadas.....	161
Tabela 5.26 –	Varição das concentrações no biogás nas diferentes faixas de temperatura operadas.....	164
Tabela 5.27 –	Resumo dos dados monitorados na fase mesofílica (37,5 ^o C a 42,5 ^o C).....	170
Tabela 5.28 –	Resumo dos dados monitorados na fase termofílica (52,0 ^o C a 57,0 ^o C).....	171
Tabela 5.29 –	Comparação entre trabalhos com reatores aeróbios e anaeróbios operando em faixa de temperatura mesofílica e termofílica.....	172
Tabela 5.29 –	Comparação entre trabalhos com reatores aeróbios e anaeróbios operando em faixa de temperatura mesofílica e termofílica (continuação).....	173
Tabela A1 –	Concentrações de DQO nos reatores na fase mesofílica 1 ^a a 2 ^a etapa.....	190
Tabela A2 –	Concentrações de DQO nos reatores na fase mesofílica 3 ^a a 4 ^a etapa.....	191
Tabela A3 –	Concentrações de DQO nos reatores na fase mesofílica 5 ^a a 8 ^a etapa.....	192
Tabela A4 –	Concentrações de DQO nos reatores na fase termofílica 1 ^a a 5 ^a etapa.....	193
Tabela A5 –	Valores de eficiência de remoção de DQO monitorados nos reatores na fase mesofílica 1 ^a a 2 ^a etapa.....	194
Tabela A6. –	Valores de eficiência de remoção de DQO monitorados nos reatores na fase mesofílica 3 ^a a 4 ^a etapa.....	195
Tabela A7 –	Valores de eficiência de remoção de DQO monitorados nos reatores na fase mesofílica 5 ^a a 8 ^a etapa.....	196
Tabela A8 –	Valores de eficiência de remoção de DQO monitorados nos reatores na fase termofílica 1 ^a a 5 ^a etapa.....	197
Tabela A9 –	Valores de pH monitorados nos efluentes dos reatores na fase mesofílica: 1 ^a a 6 ^a etapa.....	198
Tabela A10 –	Valores de pH monitorados nos efluentes dos reatores na fase mesofílica: 7 ^a a 8 ^a etapa.....	199
Tabela A11 –	Valores de pH monitorados nos efluentes dos reatores na fase termofílica: 1 ^a a 5 ^a etapa.....	200
Tabela A12 –	Concentrações de ácidos graxos voláteis nos efluentes dos reatores na fase mesofílica: 2 ^a a 6 ^a etapa.....	201
Tabela A13 –	Concentrações de ácidos graxos voláteis nos efluentes dos reatores na fase mesofílica (7 ^a a 8 ^a etapa) e fase termofílica (1 ^a a 3 ^a etapa).....	202
Tabela A14 –	Concentrações de ácidos graxos voláteis nos efluentes dos reatores na fase termofílica: 4 ^a a 5 ^a etapa.....	203

Tabela A15 –	Concentrações de alcalinidade parcial e total nos efluentes dos reatores na fase mesofílica: 2ª a 3ª etapa.....	204
Tabela A16 –	Concentrações de alcalinidade parcial e total nos efluentes dos reatores na fase mesofílica: 4ª a 8ª etapa.....	205
Tabela A17 –	Concentrações de alcalinidade parcial e total nos efluentes dos reatores na fase mesofílica: 4ª a 8ª etapa.....	206
Tabela A18 –	Concentrações de alcalinidade parcial e total nos efluentes dos reatores na fase termofílica: 1ª a 5ª etapa.....	207
Tabela A19 –	Composição do biogás do reator UASB monitorada na fase mesofílica: 1ª a 3ª etapa.....	208
Tabela A20 –	Composição do biogás do reator UASB monitorada na fase mesofílica: 4ª a 8ª etapa.....	209
Tabela A21 –	Composição do biogás do reator UASB monitorada na fase termofílica: 1ª a 5ª etapa.....	210
Tabela A22 –	Sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos na água residuária sintética e efluente dos reatores anaeróbico e aeróbico: fase mesofílica (4ª etapa a 8ª etapa) e fase termofílica (1ª etapa).....	211
Tabela A23 –	Sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos na água residuária sintética e efluente dos reatores anaeróbico e aeróbico: fase termofílica (2ª etapa a 5ª etapa).....	212
Tabela A24 –	Diferença entre o afluente e efluente dos reatores anaeróbico e aeróbico em relação a sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos: fase mesofílica (4ª etapa a 8ª etapa) e fase termofílica (1ª etapa).....	213
Tabela A25 –	Diferença entre o afluente e efluente dos reatores anaeróbico e aeróbico em relação a sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos: fase termofílica (2ª a 5ª etapa).....	214
Tabela A26 –	Sólidos suspensos totais e voláteis na água residuária sintética e efluente dos reatores anaeróbico e aeróbico: fase mesofílica (4ª etapa a 8ª etapa) e fase termofílica (1ª etapa).....	215
Tabela A27 –	Sólidos suspensos totais e voláteis na água residuária sintética e efluente dos reatores anaeróbico e aeróbico: fase termofílica (2ª a 5ª etapa).....	216
Tabela A28 –	Sólidos suspensos totais e voláteis no licor misto e decantador do reator aeróbico: fase mesofílica (4ª etapa a 8ª etapa) e fase termofílica (1ª etapa).....	217
Tabela A29 –	Sólidos suspensos totais e voláteis no licor misto e decantador do reator aeróbico: fase termofílica (2ª a 5ª etapa).....	218
Tabela A30 –	Diferença entre o afluente e efluente dos reatores anaeróbico e aeróbico em relação a sólidos suspensos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos: fase mesofílica (4ª a 8ª etapa) e fase termofílica (2ª a 5ª etapa).....	219

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ARS	- água residuária sintética
AGV	- ácidos graxos voláteis
AOX	- halogênios orgânicos adsorvíveis
BRS	- bactérias redutoras de sulfato
CS	- concentração de saturação
DBO	- demanda bioquímica de oxigênio
DLVO	- Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DP	- desvio padrão
DQO	- demanda química de oxigênio
ECP	- substâncias poliméricas extracelulares (extracellular polymeric substances)
e-UASB	- efluente do reator anaeróbio UASB
e-LA	- efluente do reator aeróbio de lodos ativados
HMDS	- hexametildisilano
k _{la}	- coeficiente de transferência de oxigênio
LA	- lodos ativados
LNC	- licor negro concentrado
LNI	- licor negro intermediário
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
n.d.	- não determinado
NMP	- número mais provável
OD	- oxigênio dissolvido

SMEWW	- Standard Methods for the Examination of Water And Wastewater
SSV	- sólidos suspenso voláteis
SSVLM	- sólidos suspensos voláteis no licor misto
ST	- sólidos totais
STF	- sólidos totais fixos
STV	- sólidos totais voláteis
SV	- sólidos voláteis
T	- temperatura
TCH	- taxa de carregamento hidráulico
TCO	- taxa de carregamento orgânico
TRS	- tempo de retenção de sólidos
ARS	- Água residuária sintética
A/M	- Relação entre concentração de matéria orgânica e concentração de microrganismo
UASB	- “Upflow Anaerobic Sludge Blanket” (reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente)
θ_H	- tempo de detenção hidráulica

RESUMO

CARMO, D. F. (2004). *Tratamento biológico termofílico de efluente sintético de polpa celulósica através do processo combinado anaeróbio – aeróbio*. São Carlos. 242p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A viabilidade técnica de um sistema termofílico combinado de reatores anaeróbio-aeróbio foi avaliada para tratamento de efluente sintético da indústria de pasta de celulose não branqueada. Estas indústrias apresentam efluente com temperatura superior a 40°C e o tratamento termofílico pode eliminar a necessidade do resfriamento, necessário para a faixa mesofílica de tratamento, reduzindo custos. Os reatores foram inoculados com lodo mesofílico com gradual adaptação para a condição termofílica. Na faixa mesofílica (37,5°C a 42,5°C) a eficiência do sistema foi de (69±3)%, com maior eficiência do reator anaeróbio (56±7)%. Depois que os reatores apresentaram equilíbrio dinâmico aparente, a temperatura foi gradualmente aumentada de 45,0°C para 52°C. As eficiências de remoção de DQO do sistema variaram de 57% a 88%. A porcentagem de metano no biogás foi decrescendo com o aumento de temperatura, de 77% para valores abaixo do limite de detecção do método cromatográfico utilizado. A eficiência do reator anaeróbio foi baixa e houve acúmulo de ácidos, principalmente acético. O reator aeróbio apresentou maior eficiência de remoção de DQO porém a concentração no licor misto foi baixa. Após a alteração no tempo de detenção hidráulica dos reatores UASB e de lodos ativados para 24 horas e 8 horas, respectivamente, os reatores operaram em faixa de temperatura de 52°C a 57°C por 85 dias. As eficiências de remoção de DQO do sistema variaram de 54% a 70%. A eficiência do reator UASB continuou baixa enquanto o reator aeróbio apresentou bom desempenho, com eficiências variando de 3% a 35% e de 43% a 75%, respectivamente. As concentrações de SSV no licor misto aumentaram, variando de 122 mg.L⁻¹ a 2940 mg.L⁻¹. Em faixa de temperatura termofílica houve predomínio de *Methanosaetas* sp e bacilos no reator anaeróbio, não havendo diferenciação significativa de morfologias comparando com a fase mesofílica. No reator aeróbio houve diferenciação a partir da temperatura de 42,5°C e predominaram bacilos, cocos e filamentos em temperatura termofílica. Os resultados demonstram a viabilidade do tratamento termofílico, mas outros experimentos são necessários antes da aplicação industrial do processo.

Palavras-chave: termofílico, UASB, lodos ativados, efluente, pasta de celulose não branqueada

ABSTRACT

CARMO, D. F. (2004). *Thermophilic treatment biologic of synthetic effluent from unbleached cellulose pulp through combined system anaerobic-aerobic*. São Carlos. 242p. Thesis (Doctorate) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The technical feasibility of a combined thermophilic anaerobic-aerobic biological reactors configuration was evaluated in this work using a synthetic unbleached pulp mill effluent. These industries introduce effluent with temperature greater 40⁰C and the treatment would eliminate the need of cooling that is required for the mesophilic range, reducing the costs. The reactors were inoculated with mesophilic sludge with gradual adaptation to the termophilic condition. In the mesophilic range (37.5⁰C to 42.5⁰C) the efficiency of the combined system was (69±3)%, with the higher efficiency in the anaerobic reactor (56±7)%. After the reactors reached apparent steady state regime the temperature was gradually increased from 42.5⁰C to 52⁰C. The system efficiency ranged from 57% to 88%. The percentage of methane in the biogas decreased with the increase in temperature, from 77% to values below the detection limit of the chromatographic measurement used in this work. The anaerobic efficiency was low and the reactor accumulated fatty acid, mostly acetic. The aerobic reactor presented higher efficiency removal of COD but the mixed liquor concentration was lower. After adjustment in the hydraulic retention time of both reactors, with the UASB operating with 24 hours HRT and the aerobic with 8 hours HRT, the reactors operated in the temperature range of 52⁰C to 57⁰C during 85 days. The overall removal efficiency ranged from 54% to 70%. The efficiency of the UASB reactor remained lower while the aerobic reactor presented good performance, with COD removal efficiency in the range of 3% to 35%, respectively. The mixed liquor VSS concentration increased with the increase in temperature from 122 mg.L⁻¹ to 2940 mg.L⁻¹. In thermophilic temperature there was predominance of *Methanosaetas* sp and *baccilus* in the anaerobic reactor, without significant differentiation of morphology in comparison with the mesophilic temperature. In the aerobic reactor there was differentiation in temperature of 42.5⁰C and *baccilus*, *cocus* and filamentous predominated in the thermophilic temperature. These results indicated the feasibility of the thermophilic treatment but other experiments are needed before industrial application of this process.

Keywords: thermophilic, UASB, activated sludge, industrial wastewater, unbleached pulp wastewater

1. INTRODUÇÃO

*"Aquilo que se começa está metade feito".
(Florácio, poeta latino-65-8 a.c)*

O papel para escrever surgiu no Egito, entre os séculos XXV e XX a.C, confeccionado a partir de tiras de juncos compridos (papiros), que cresciam ao longo do Nilo, sendo as tiras coladas com goma. No século II d.C., os chineses inventaram um processo de fabricação de papel a partir de bambu e algodão (celulose quase pura), processo que só foi introduzido na Europa no século XIII (MAIA, 2001).

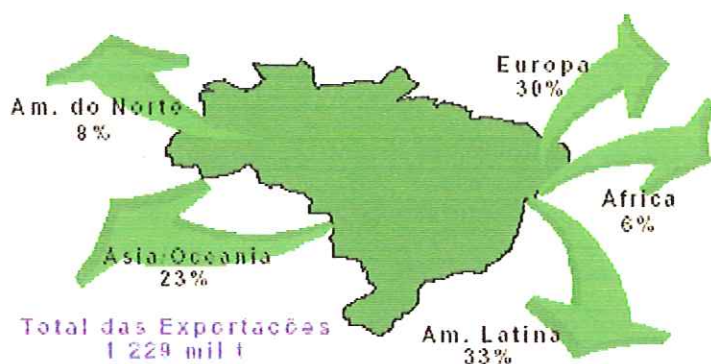
Segundo Maia (2001) com a invenção da imprensa, a procura por papel aumentou e trapos (algodão e linho) forneciam a fibra celulósica. A partir do século XIX a máquina foi introduzida no processo de fabricação do papel e os trapos foram substituídos por madeira. O cilindro e as máquinas de "Fourdrinier" transformaram a fabricação do papel numa indústria de processo contínuo. A partir daí foram desenvolvidos vários processos mecânicos e químicos para produção da pasta celulósica. Atualmente, o processo com sulfato (Kraft) é o predominante, com incidência superior a 75%; seguido pelos processos mecânicos e termomecânicos (cerca de 10%), os processos com sulfito (8%), sendo a porcentagem restante de processos mistos.

Os maiores produtores e também consumidores de papel são os países desenvolvidos. Os EUA, Japão e Canadá respondem por cerca de 47% da produção mundial, sendo que os EUA, Japão e Alemanha consomem 50% de todo o papel produzido. O Brasil ocupa o 11º lugar entre os países produtores e o 12º entre os consumidores de papel (BNDES, 2003).

Considerando a exportação, o Brasil já se situa como um dos três maiores fornecedores mundiais de papel para imprimir e escrever não revestido, à base de

celulose. Em 1995, o Brasil exportou 720 mil toneladas, o que significou 40% da produção nacional desse tipo de papel. Quanto à exportação de celulose sulfato branqueada, o Brasil ocupa a quarta posição. Considerando a fibra curta, o Brasil é o 2º maior exportador e o primeiro no caso do eucalipto, detendo 45% das vendas dessa fibra (BNDES, 2003).

Para exemplificar, na Figura 1.1 são apresentados os destinos e as porcentagens das exportações de papel do Brasil no ano de 1995.



Fonte: BNDES (2003)

FIGURA 1.1. Destino das exportações brasileiras no ano de 1995.

Nesse mercado das indústrias de papel e celulose a competição é feita pelo preço e qualidade, sendo que a diferenciação do produto torna-se cada vez mais relevante. Nos últimos anos, esse processo de diferenciação foi acelerado e também houve criação de novos produtos, além de algumas inovações na tecnologia do processo e uso intensivo de sistemas computadorizados para controle de toda a produção.

Outro aspecto que vem se tornando cada vez mais relevante, é a qualidade ambiental resultante do processo de fabricação, com a pressão exercida em três vetores: exigência de produtos que não agridam o meio ambiente, deslocamento de matéria-prima de origem florestal por reciclável e uso de tecnologias limpas (BNDES, 2003).

Essa pressão para controle ambiental é justificada, visto que, historicamente, as indústrias de polpa e papel têm sido consideradas como as maiores consumidoras de recursos naturais (madeira e água) e de energia (combustíveis fósseis, eletricidade), além de contribuírem significativamente para as descargas de poluentes no ambiente (THOMPSON *et al.*, 2001).

Em relação ao consumo de água, o volume utilizado varia de acordo com o tipo de papel produzido, podendo atingir valores elevados até com as mais modernas e eficientes técnicas operacionais, as quais incluem reciclagem de alguma parte da água.

Em alguns processos de fabricação, podem ser utilizados até 60 metros cúbicos de água por tonelada de papel produzido (AHN & FORSTER, 2002).

Assim, o tratamento da água residuária com a possibilidade de seu reúso parcial ou até mesmo total, com o menor custo, é de grande interesse, tanto em relação à economia na produção quanto em relação à proteção do meio ambiente, visto que implica em menores impactos tanto pela poluição, quanto pelo consumo.

De acordo com Maia (2001), os efluentes dessas indústrias, principalmente de pasta, contêm substâncias orgânicas dissolvidas e sólidos suspensos (fibras, cascas, etc.) que, lançados nos cursos de água, levam a geração de lodo e podem desoxigenar o ambiente. Estima-se que o efluente de uma fábrica de pasta de celulose, sem tratamento, equivale ao esgoto de uma cidade de um milhão de habitantes.

Nos últimos anos, as indústrias vêm buscando “melhorar a qualidade” de seu efluente: tem-se generalizado o tratamento de efluentes líquidos ao nível secundário, as reciclagens internas vêm se intensificando, as filtrações têm se tornado mais eficazes, o branqueamento tem deixado de ser feito à base de cloro, a fim de evitar a produção de organoclorados e a produção de dioxinas também passou a ser objeto de preocupação.

Além disso, a publicação de índices de emissão de sólidos suspensos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX) tornou-se comum por parte das empresas.

Considerando-se o tratamento secundário das águas residuárias industriais, a digestão anaeróbia é um processo freqüentemente empregado, mas não tão utilizado quanto o processo de lodos ativados nas indústrias de polpa e papel (AHN & FORSTER, 2002 b).

Entretanto, An *et al.* (1996), baseando-se em resultados de experimentos, concluíram que o sistema anaeróbio-aeróbio mesofílico apresenta resultados melhores que os tratamentos realizados apenas por um dos processos. De acordo com os autores, o processo anaeróbio apresenta um papel essencial nas remoções de cor e demanda química de oxigênio (DQO), melhorando também a capacidade de biodegradação em termos da relação DBO₅/DQO, gerando assim um efluente com melhores características para ser tratado sob condições aeróbias.

Dados típicos de remoção de DQO dos efluentes da indústria de papel utilizando tratamento anaeróbio mostram eficiência de remoção de DQO relativamente constante, cerca de 80%, sendo que o efluente gerado apresenta DQO em torno de 800 mg.L⁻¹. Essa DQO remanescente significa que alguma forma adicional de tratamento é requerida (THOMPSON *et al.*, 2001). Assim, a utilização de um sistema combinado anaeróbio-aeróbio é, em princípio, indicada.

Contudo, para implementação do tratamento biológico das águas residuárias dessas indústrias, há necessidade de resfriamento, visto que são normalmente lançadas em temperatura superior a 40^oC.

A possibilidade de reduzir ou eliminar o resfriamento necessário, bem como a possibilidade de velocidades de reação mais rápidas (menores equipamentos), têm levado a grandes esforços para determinar a viabilidade de operação de biorreatores de lodos ativados em altas temperaturas (BARR *et al.*, 1996), visto que processos anaeróbios termofílicos têm demonstrado potencial, ao menos em escala de laboratório, para tratamento de águas residuárias.

De acordo com Rintala & Lepisto (1997), alguns resultados de tratamento anaeróbio termofílico em escala piloto para o tratamento de águas residuárias industriais têm sugerido a viabilidade do processo, podendo ser citados os seguintes exemplos: vinhaça (SOUZA *et al.*, 1992); cervejaria (OHTSUKI *et al.*, 1994), indústrias processadoras de vegetais (RINTALA & LEPISTO, 1997).

A priori, o tratamento aeróbio termofílico apresenta vantagens que incluem altas velocidades de biodegradação, baixa produção de lodo e excelente estabilidade do processo, além do tratamento sem resfriamento da água residuária e sem perda do desempenho do reator. As velocidades de utilização do substrato reportadas na literatura técnica são três a dez vezes maiores que as observadas em processos mesofílicos análogos e as velocidades de produção do lodo são, geralmente, similares aos processos de tratamento anaeróbio (LAPARA & ALLEMAN, 1999).

Além disso, recentes estudos têm revelado que as velocidades de biodegradação têm se mantido constantes em uma ampla faixa de temperatura, de 25^oC a 65^oC (LAPARA & ALLEMAN, 1999).

Analisando o efluente das indústrias de papel e celulose, Vogelaar *et al.* (2002) consideraram o tratamento aeróbio termofílico viável para aplicação nessas indústrias, sendo a alta turbidez efluente, maior desvantagem citada na literatura, provavelmente compensada pelo ganho de energia no processo sob condições termofílicas.

De acordo com Kortekaas *et al.* (1995), durante a última década, a tecnologia de tratamento anaeróbio também tem sido aplicada com sucesso para vários tipos de efluentes da indústria de polpa e papel.

Logo, considerando-se as várias vantagens citadas para sistemas combinados, bem como para processos termofílicos, um estudo da viabilidade da associação desses processos de tratamento seria de grande interesse para a indústria de papel e celulose, sob diversos aspectos.

Assim, a realização deste trabalho visou verificar a viabilidade do sistema combinado de reatores, anaeróbio seguido pelo aeróbio, em escala de laboratório e faixa de temperatura termofílica, para tratar um efluente que simulava a água residuária da indústria de pasta de celulose não branqueada.

2. OBJETIVOS

“Nunca fazemos bem alguma coisa enquanto não paramos para pensar na maneira de fazê-la.”
(William Hazlitt, escritor inglês – 1778 – 1830)

2.1 *Objetivo Geral*

- ✓ Esse trabalho teve como objetivo principal verificar a viabilidade do tratamento de efluente da indústria de pasta de celulose não branqueada, utilizando-se um sistema combinado de reatores (anaeróbio/aeróbio) operando em faixa de temperatura termofílica.

2.2 *Objetivos Específicos*

- ✓ Adaptar inóculos mesofílicos anaeróbio e aeróbio para operarem em condições de temperatura termofílica;
- ✓ Avaliar a possível variação dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos durante a adaptação à temperatura, comparando-se os desempenhos nas faixas mesofílica e termofílica;
- ✓ Comparar o desempenho dos reatores inoculados com lodo mesofílico operando com aumentos gradual e repentino da temperatura;
- ✓ Verificar o desempenho das configurações de reatores escolhidas neste trabalho para operação sob condições termofílicas.

3. REVISÃO DE LITERATURA

"Nenhuma cultura pode sobreviver quando se pretende exclusiva"
Mahatma Gandhi (1869-1948)

3.1. A questão da água e sua relação com o tratamento de efluentes na indústria de papel e celulose

Os processos industriais e tecnológicos que passaram a utilizar os recursos naturais em escalas cada vez maiores, bem como o elevado crescimento da população humana, têm provocado, ao longo do tempo, graves danos aos sistemas naturais (FIGUEROA, 1996).

A água é um exemplo de recurso natural que vem sofrendo degradação contínua. Por muitos séculos foi considerada inesgotável e explorada sem limites pelo homem, sendo que o seu consumo é, muitas vezes, proporcional aos crescimentos industrial, agrícola e populacional (FALKENMARK, 1997; CORSON, 1996).

A escassez futura de água tenderá a limitar o crescimento na agricultura e indústria, e poderá por em risco a nutrição, a saúde e desenvolvimento econômico. Essa escassez pode resultar de uma série de fatores, incluindo fontes limitadas, grandes demandas e uso irracional (CORSON, 1996).

Para prevenir a falta de água, as nações devem gerenciá-la com mais eficiência, introduzir a reciclagem, prevenir a poluição e promover a conservação desse recurso, renovável, porém com reservas limitadas (FALKENMARK, 1997; CORSON, 1996).

Springer (1993), em contrapartida, acredita que há água disponível para o consumo humano em quantidade suficiente para suprimento no futuro. Entretanto, o autor reconhece que o problema será o de manter sua qualidade boa o suficiente para satisfazer as necessidades humanas para agricultura, abastecimento, recreação e para processos industriais.

Assim sendo, converge-se para o mesmo fim: a água deve ter seu uso racionalizado, conciliando-se a conservação do ambiente com o progresso tecnológico.

Logo, o sistema econômico também deve se adaptar às limitações do meio ambiente, incorporando os custos ambientais decorrentes de sua exploração (FIGUEROA, 1996).

Segundo Souza (1997), para que seja atingida ou mantida a qualidade desejada do recurso, é preciso existir um sistema de gestão com suporte legal, onde estejam definidas as atuações dos envolvidos com a questão.

No caso da água, uma das estratégias de gerenciamento é a cobrança pelo seu uso e disposição, mesmo por usuários que possuam seu próprio sistema de captação, tratamento e disposição de água servida. Para o setor industrial, essa estratégia pode levar a um aumento do custo do produto final, visto que a água pode ser utilizada de diferentes formas no processo de produção (SOUZA, 1997):

- na fabricação de produtos como bebidas e alimentos;
- durante o processo de produção, para por exemplo, resfriar caldeiras ou como água para refrigeração;
- complementarmente ao processo de fabricação em diversos fins, como higiene dos operários, limpeza de equipamentos, prevenção e controle de incêndios.

Nos EUA, programas e políticas efetivas de limpeza dos corpos hídricos fornecem incentivos à reciclagem da água usada nas indústrias, o que, além de economizá-la, também reduz a poluição (CORSON, 1996).

A reutilização da água poderia melhorar em muito a eficiência em seu uso, sendo que a reciclagem industrial pode causar uma diferença radical no uso de água de uma região (CORSON, 1996). De acordo com Wri & Iied¹ (1987) *apud* Corson (1996), esse fato já foi comprovado por algumas indústrias que conseguiram inclusive, economizar capital. Estes autores, citam como exemplo, as indústrias de papel na Suécia, que, utilizando a recirculação, cortaram o consumo de água pela metade, dobrando, ao mesmo tempo, a produção.

De acordo com Springer (1993), as indústrias de papel e celulose ocupam a terceira posição em termos de retirada de água e a quinta posição em relação à contribuição para o problema de poluição da água.

Deve-se considerar que essas indústrias estão em franco processo de crescimento, podendo contribuir cada vez mais para o processo de degradação da água.

¹WRI & IIED (1987). World Resources, p. 114-115.

Segundo o BNDES (2003), a produção e o consumo mundial de papel vêm crescendo há mais de quinze anos. A taxa média verificada na década de 80, para o crescimento da demanda mundial, foi de 3,6% a.a. e de 3,3% a.a. para o período 1990/95. A perspectiva para o horizonte 1995/2005 é que essa taxa seja mantida.

Assim, tecnologias que visam a racionalização do uso de água, bem como a minimização do lançamento de efluentes pelas indústrias de papel e celulose, apresentam elevada importância.

Para o tratamento efetivo desses efluentes exige-se o conhecimento de sua composição e a escolha da melhor forma de tratamento a ser aplicada.

3.2. Efluentes gerados pelas indústrias de papel e celulose no processo de fabricação

O estudo e o controle dos efluentes dessa indústria, têm sido objeto de consideráveis esforços, em pesquisas realizadas em todo o mundo, durante as últimas décadas (IONESCU & MORO, 1989).

Segundo Rezende *et al.* (2000), a natureza e a composição do efluente das indústrias de papel e celulose encontram-se bem documentadas em termos de parâmetros de controle da poluição, mas as quantidades e as concentrações dos efluentes de cada indústria variam de acordo com os tipos de processos utilizados e práticas operacionais, bem como o grau de reuso da água.

Logo, a composição dos efluentes dos processos de polpação e branqueamento é complexa porque depende de vários fatores, como: a fonte de madeira, a química do processo de branqueamento, o grau de fechamento de circuito, o controle de derrames, o sistema de coleta e manejo dos condensados, as substâncias adicionadas no processo, a carga orgânica que entra na planta de branqueamento (grau de deslignificação), o tipo de tratamento do efluente e a eficiência obtida, bem como das instabilidades no processo (REZENDE *et al.*, 2000).

Assim, as indústrias de papel e celulose diferem em tamanho, tipo de matéria prima processada, processos industriais e produtos finais.

Os vários setores da indústria geram efluentes que são misturados antes do tratamento, produzindo o efluente geral ou efluente combinado. Essa mistura normalmente é composta pelo licor da polpação, a água de lavagem da polpa, o efluente da planta de branqueamento e, no caso de indústrias integradas², o efluente da máquina de papel (REZENDE *et al.*, 2000).

² Indústrias integradas são aquelas que no mesmo local produzem a polpa e o papel.

As características gerais do efluente da indústria de polpa e papel podem ser listadas como: alto conteúdo de lignina; elevada concentração de halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX) devido ao uso de cloro e compostos de cloro no processo de branqueamento; cor; baixa biodegradabilidade (é indicada pela alta relação entre as demandas química e bioquímica de oxigênio - DQO/DBO), freqüentemente na média de quatro a seis; além de potenciais problemas de toxicidade (TEZEL *et al.*, 2001).

No trabalho de Sierra-Alvarez (1990) é apresentado um fluxograma com as principais etapas na produção da polpa celulósica e do papel e as fontes pontuais de água residuária (Figura 3.1). Deve-se considerar que a madeira, um dos materiais brutos mais utilizados na indústria de polpa, é composta por fibras de celulose, carboidratos como o amido e açúcares, bem como lignina que atua como uma substância adesiva para as fibras de celulose.

A indústria de polpa separa a celulose das substâncias não celulósicas. O material então é dissolvido quimicamente para formar a polpa celulósica (THOMPSON *et al.*, 2001).

De acordo com Maia (2001), a pasta formada não é apenas matéria-prima da indústria do papel, sendo também utilizada por outras indústrias: fabricação de seda artificial; ésteres e éteres de celulose; nitrato de celulose (indústrias de plásticos e explosivos).

No processo Kraft, o licor negro ou lixívia negra é formado juntamente com a pasta crua de celulose, durante o processo de digestão da madeira, em temperatura de aproximadamente 180°C, na presença de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio em solução aquosa (licor branco). O licor negro formado possui um teor de sólidos de 14% a 17%, sendo chamado de licor negro fraco – LNF. É composto por materiais dissolvidos resultantes da solubilização da madeira e pelos resíduos dos produtos utilizados no tratamento, após seu cozimento em um digestor (UC, 2003).

O licor negro apresenta altas demandas bioquímica e química de oxigênio e também alta concentração de sólidos totais, juntamente com compostos lignínicos de baixa degradabilidade, os quais são significativamente tóxicos para o ambiente (GROVER *et al.*, 1999). Estes autores caracterizaram amostras de licor negro de indústria de celulose. As amostras apresentaram altas concentrações de sólidos (totais, suspensos e dissolvidos totais) e de lignina, alto pH e baixa concentração de ácidos voláteis.

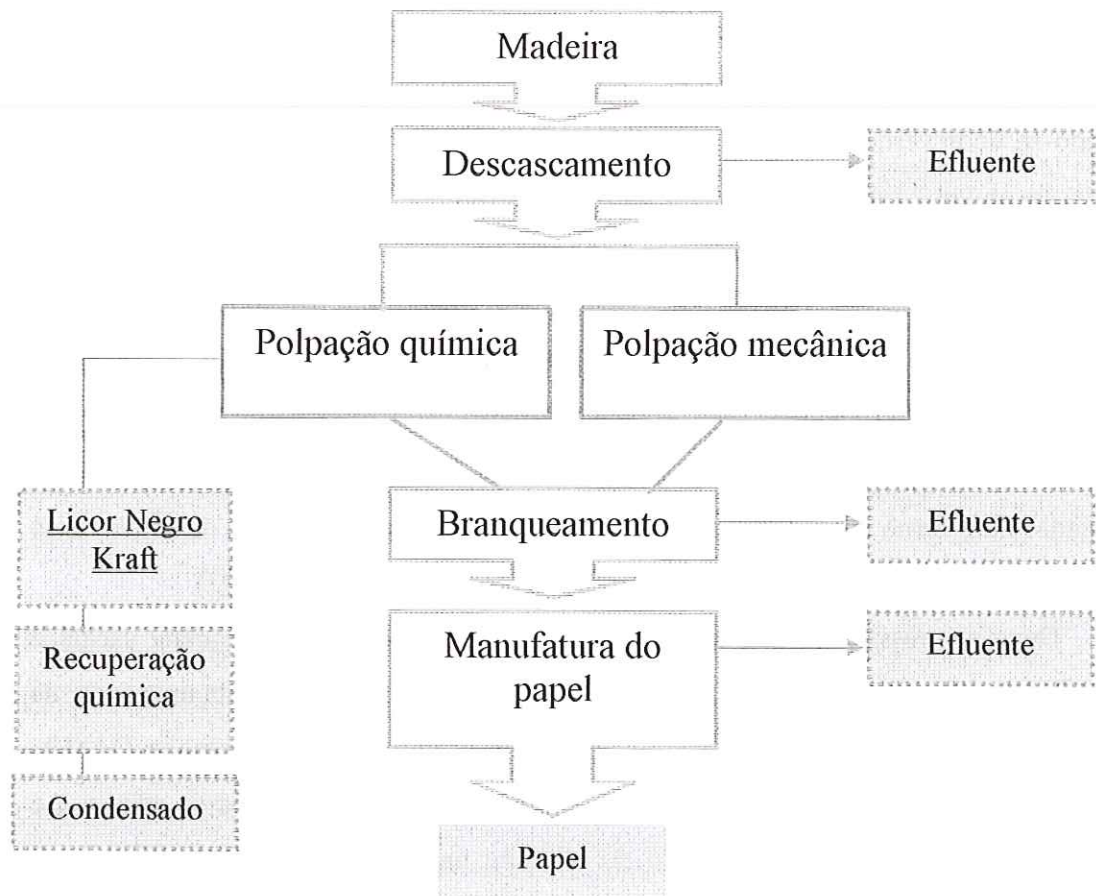


FIGURA 3.1. Principais pontos de lançamento de efluentes de indústrias de papel e celulose. Fonte: Modificada de Sierra-Alvarez (1990).

O licor negro constitui somente 10% a 15% das águas residuárias totais das indústrias de celulose, sendo sua maior parte recuperada quimicamente, porém contribuindo mesmo assim, com aproximadamente 95% da poluição global do efluente (RANGAN³, 1987 *apud* GROVER *et al.*, 1999).

A recuperação química de algumas substâncias utilizadas na primeira etapa da formação da polpa de celulose, pode ser feita após a separação do licor negro fraco da pasta formada, sua concentração por evaporação, formando-se o licor negro forte e concentrado (LNC). Este licor apresenta um teor de sólidos de aproximadamente 65% e é queimado na caldeira de recuperação. Nesse ponto do processo, os materiais combustíveis do licor negro são utilizados para produzir vapor e gerar energia necessária à produção de pasta (UC, 2003).

³RANGAN, S.G. (1987). *Pollution abatement in paper industry*. IPPTA. Convention Issue 1987;87:141-68.

Os sais de sódio presentes no licor negro, por ação do calor gerado na combustão, dão origem à massa fundente (o *smelt*), formada essencialmente por carbonato e sulfeto de sódio. O *smelt* é dissolvido em licor branco fraco ou em água, obtendo-se licor verde, cuja coloração é devida à presença de impurezas de ferro. A matéria insolúvel é removida e o licor clarificado resultante é submetido ao tratamento com cal viva (óxido de cálcio) em reator (apagador), onde se forma hidróxido de cálcio.

No apagador, além da reação de apagamento, inicia-se a reação de caustificação que se completa nos caustificadores, obtendo-se hidróxido de sódio solúvel e carbonato de cálcio precipitado (lamas de cal). Após a separação da mistura, resulta o licor branco clarificado (solução de NaOH) que é enviado para o digestor. As lamas resultantes são calcinadas num forno após desidratação e espessamento formando óxido de cálcio. Está assim fechado o ciclo de recuperação dos componentes do licor (UC, 2003).

Deve ser ressaltado que a recuperação desses produtos em pequena escala é inviável, pelo alto custo operacional. Dessa forma, o licor negro representa uma fonte de poluição muito importante em países onde pequenas indústrias são comuns (MAIA, 2001; GROVER *et al.*, 1999). Assim, para pequenas indústrias de polpa de celulose, é necessário um processo de tratamento do efluente menos onerosa (DANGCONG & QITING, 1993).

Recentemente, no Brasil, houve o vazamento de licor negro de um reservatório da *Indústria Cataguases de Papel e Celulose*, na Zona da Mata Mineira. Esse derrame atingiu o corpo hídrico de trinta e nove municípios no estado de Minas Gerais e oito municípios no norte do estado do Rio de Janeiro, em uma extensão de 50 Km. A priori, foi considerado o maior desastre ecológico registrado em água doce no Brasil (GEOTRACK, 2003).

Em linhas gerais, considerando-se o efluente bruto de uma indústria de celulose Kraft branqueada, as concentrações de DBO_5 variam de 250 mg.L^{-1} a 400 mg.L^{-1} , as concentrações de DQO de 400 mg.L^{-1} a 1350 mg.L^{-1} e os sólidos em suspensão geralmente tendem a variar de 20 mg.L^{-1} a 400 mg.L^{-1} , podendo atingir até 1000 mg.L^{-1} , dependendo da operação da fábrica. Se, no branqueamento, o composto utilizado for à base de cloro (cloro molecular ou dióxido de cloro), nos efluentes destas indústrias podem estar presentes grandes variedades de compostos organoclorados, altamente tóxicos (REZENDE *et al.*, 2000).

Também deve ser lembrado que, além da carga orgânica elevada e de poluentes presentes, os efluentes das indústrias de papel e celulose apresentam-se normalmente acima da temperatura ambiente.

Assim, o lançamento direto desses resíduos em rios, além dos problemas de contaminação e possível eutrofização do manancial, pode causar aumento da taxa metabólica dos organismos do rio, aumentando a demanda por oxigênio e a menor solubilidade do oxigênio em alta temperatura pode agravar o problema e provocar mudança na população presente nesses rios. Além disso, se não houver turbulência suficiente para efetuar uma mistura completa e uniforme da temperatura no corpo hídrico, pode ocorrer também choque térmico nos organismos que passarem pela área de descarte do efluente.

Logo, as indústrias de celulose, pelo grau de impacto que podem representar para o meio ambiente, estão sob foco e pressão ambientalista. Para se adequarem à legislação ambiental cada vez mais rígida, e também visando diminuir o custo energético de produção, muito esforço tem sido gasto nos últimos anos para reduzir o consumo de água por unidade de polpa, bem como recircular a água nos processos de fabricação, buscando zerar o efluente lançado, fechando os sistemas de água dessas indústrias (VOGELAAR *et al.*, 2002; PATRICK *et al.*, 1994⁴ *apud* TRIPATHI & ALLEN, 1999; SPRINGER, 1993).

3.3. Sistemas de tratamento de efluente usualmente utilizados em indústria de papel e celulose

Em relação ao tratamento de efluentes muito se evoluiu e muitos investimentos têm sido realizados, sendo que nos últimos anos têm se generalizado o tratamento no nível secundário. As novas tecnologias implantadas, muitas vezes resultam em menor descarte de efluente, que pode ser tratado por diferentes processos físicos e químicos, utilizando-se, por exemplo, sedimentadores ou flotores, bem como tratamento biológico.

Os processos de tratamento convencionais para os efluentes da indústria de polpa e papel são: precipitação química, lagoas de estabilização, tratamento anaeróbio e lodos ativados ou várias modificações desse processo. O principal sistema de tratamento utilizado nessas indústrias, consiste na clarificação primária sucedida por tratamento secundário, geralmente de natureza biológica. Dos numerosos processos de tratamento

⁴PATRICK K. L., YOUNG J., FERGUSON K. H. AND HARRISON A. (1994) Closing the loop: the effluent free pulp and paper mill. *Pulp Paper Paper Making Additives* 68(3), S1-S7.

biológico disponíveis, o de lodos ativados é o mais utilizado pelas indústrias de papel e celulose. Quando os problemas econômicos e a taxa de tratamento são considerados, o tratamento anaeróbio pode oferecer uma opção viável para essas águas residuárias (THOMPSON *et al.*, 2001; TEZEL *et al.*, 2001; SPRINGER, 1993).

Deve ser considerado porém, que para utilização de ambos os processos, tanto anaeróbio, quanto aeróbio, há necessidade do resfriamento dessas águas residuárias, normalmente lançadas em temperatura superior a 40°C.

Processos terciários para tratamento adicional ou remoção da cor são raros, mas podem tornar-se mais comuns no futuro, quando a legislação tornar-se mais rigorosa (THOMPSON *et al.*, 2001).

3.4. Tratamento biológico da água residuária das indústrias de papel e celulose

Toda água residuária gerada pelas indústrias de papel e celulose é suscetível ao tratamento biológico (SPRINGER, 1993). Entretanto, em relação à água residuária algumas características devem ser consideradas.

Os efluentes dessas indústrias são tradicionalmente deficientes em nitrogênio e em fósforo. Assim, para o tratamento biológico desse efluente há necessidade de suplementação desses nutrientes (SPRINGER, 1993).

Segundo Saunamäki (1997), um custo mais eficaz de um sistema de tratamento da água residuária das indústrias de papel e celulose parece ser a combinação de tratamento biológico anaeróbio e aeróbio.

De maneira geral, se determinada água residuária é passível de ser tratada por processo aeróbio, ela o será pelo processo anaeróbio também (FORESTI, 1987).

Entretanto, ao longo dos anos, sistemas anaeróbios e aeróbios têm sido concorrentes para o tratamento direto de águas residuárias das mais variadas características.

Recentemente, vem se difundindo a idéia de que ambos os processos possuem vantagens e desvantagens e que, ao invés de se contraporem, ambos poderão ser utilizados combinados, aproveitando-se melhor as vantagens que cada um oferece (CAMPOS, 1999).

O uso combinado de reatores anaeróbios e aeróbios apresenta-se com grande potencial prático para o polimento ou pós-tratamento de águas residuárias, incluindo não somente o tratamento complementar da matéria orgânica, como também, a remoção

de outros poluentes, quando necessário. No reator anaeróbio ocorre a remoção da maior parte da matéria orgânica, ficando o remanescente para o reator aeróbio (CAMPOS, 1999).

Segundo Campos (1999), algumas vantagens específicas desse sistema combinado, quando comparado com sistema apenas aeróbio são: redução do volume total dos tanques; eliminação do digestor do lodo porque a digestão ocorre no próprio reator UASB; geração de menor volume total de lodo estabilizado, facilitando o manuseio para a disposição final, diminuindo a demanda de oxigênio e energia para o tanque aeróbio e eliminando a necessidade de dimensionar os aeradores pela demanda máxima de oxigênio, devido ao papel de equalização do UASB. Assim, diminuiriam significativamente as desvantagens atribuídas ao reator aeróbio, porque seriam reduzidos os custos de energia, o volume do tanque e a produção de lodo excedente.

Logo, o sistema anaeróbio-aeróbio é utilizado quando se deseja obter um efluente com alta qualidade, sendo que a maior parte da remoção caberia ao reator anaeróbio, ficando o remanescente para o aeróbio.

Considerando que o tratamento de efluentes da indústria de pasta de celulose freqüentemente emprega o reator de lodos ativados, deve ser ressaltado que, de acordo com Von Sperling *et al.* (2001), recentemente, a opção da utilização destes reatores como pós tratamento de efluentes de reatores anaeróbios passou a ser pesquisada e utilizada em função de inúmeras vantagens, principalmente associadas ao menor consumo de energia elétrica e à menor produção de lodo.

O uso dos reatores UASB e de lodos ativados combinados é uma alternativa promissora e está começando a ser implantada em escala real (VON SPERLING *et al.*, 2001).

Tradicionalmente, as indústrias de papel e celulose empregam o tratamento biológico com bons resultados, tanto pela utilização de reatores anaeróbios quanto de aeróbios. Em escala real, normalmente, o sistema combinado não é utilizado.

Nos países nórdicos, o lodo ativado é o sistema mais freqüentemente aplicado para essas indústrias (SAUNAMÄKI, 1997).

De acordo com Thompson *et al.* (2001), dois aspectos operacionais são críticos para as estações de lodos ativados: a manutenção de uma concentração de oxigênio dissolvido aceitável nos tanques de aeração e a manutenção de boas características de sedimentação do lodo.

A baixa sedimentação do lodo (“bulking”) tem causado problemas operacionais desde a década de 1920 (MORGAN & BECK, 1928⁵ *apud* THOMPSON *et al.*, 2001) e estações de tratamento por lodos ativados tratando efluente das indústrias de papel e celulose parecem ser particularmente propensas a apresentar este problema (THOMPSON *et al.*, 2001).

O aumento do reuso das águas de processo, a disponibilidade limitada e/ou os altos custos de manutenção de equipamentos de resfriamento, os abastecimentos limitados de água doce e a redução da acessibilidade do resfriamento através da diluição direta do efluente têm despertado o interesse na operação dos reatores de lodos ativados em faixa de temperatura termofílica (BARR *et al.*, 1996).

Embora um sistema de lodos ativados possa operar eficientemente em alta temperatura, é igualmente importante a habilidade do sistema permanecer estável e viável durante períodos curtos de fechamento e/ou perturbações quando a temperatura poderá oscilar, caindo substancialmente e retornando aos níveis anteriores rapidamente. Isto porque reatores de lodos ativados tratando efluentes industriais, podem ser submetidos a rápido resfriamento e reaquecimento em circunstâncias não usuais. A tolerância a mudanças radicais na temperatura e rápida retomada da eficiência de tratamento aceitável é um pré-requisito para o sucesso da implementação do tratamento termofílico aeróbio na indústria (BARR *et al.*, 1996).

Considerando-se a aplicação do tratamento anaeróbio para efluentes da indústria de polpação química, a dificuldade é atribuída à toxicidade dessas águas residuárias às arqueas metanogênicas (KORTEKAAS *et al.*, 1995).

A concentração que causa 50% de inibição da atividade metanogênica está na média de 2 gDQO.L⁻¹ a 8 gDQO.L⁻¹ para licor negro de soda e efluente da polpação quimiotermomecânica (SIERRA-ALVAREZ, 1994). Vários fragmentos de baixas massas moleculares da lignina também podem estar envolvidos nas características inibitórias destas águas residuárias (SIERRA-ALVAREZ & LETTINGA, 1991).

A toxicidade metanogênica da fração de resina é atribuída à característica lipofílica dos extrativos. Compostos lipofílicos tendem a acumular nas membranas das células microbianas, afetando, conseqüentemente, as proteínas presentes na membrana, bem como sua função de barreira (SIKKEMA *et al.*, 1994), mudanças que resultam na redução da atividade metabólica (KORTEKAAS *et al.*, 1995).

⁵MORGAN, E.H.; BECK, A.J. (1928). Carbohydrate wastes stimulate growth of undesirable filamentous organisms in activated sludge. *Sewage Works J.* 1, p.46-51.

Além disso, de acordo com os resultados obtidos com a variação na taxa de carregamento orgânico, Grover *et al.* (1999) concluíram que o licor negro em altas concentrações é tóxico ao tratamento anaeróbio e que para ser tratado na indústria, necessita ser diluído com efluentes gerados em outros estágios do processo de fabricação, antes de ser submetido ao tratamento.

Porém, Kortekaas *et al.* (1995), baseados em outros autores, alegam que esses extrativos vegetais, não degradados sob condições anaeróbias, são degradados em tratamentos aeróbios, havendo assim a possibilidade de desintoxicação durante o pós-tratamento aeróbio.

O alto conteúdo de enxofre nos efluentes das indústrias de polpa e papel também parece sugerir que o tratamento anaeróbio não deveria ser uma opção apropriada devido a potencial produção de gás sulfídrico (LETTINGA *et al.*, 1991).

Contra-pondo-se a algumas das observações acima, na última década, a tecnologia de tratamento anaeróbio tem sido aplicada, com sucesso, para vários tipos de efluentes da indústria de polpa e papel (KORTEKAAS *et al.*, 1995).

Além disso, o uso de processos anaeróbios nas águas residuárias das indústrias de papel e celulose é desejável, visto que, organoclorados, se presentes, podem ser tratados devido a potencialidade desses processos em tratar muitas águas residuárias contendo tais substâncias orgânicas e compostos fenólicos, refratários sob condições aeróbias (GUAGLIANONI *et al.*, 1998; VOCHTEN *et al.*;1988⁶ *apud* An *et al.*; 1996; BUZZINI, 2000).

Outro ponto importante a ser considerado é que normalmente o tratamento biológico é feito na faixa de temperatura mesofílica, de 30⁰C a 40⁰C, apresentando boa performance operacional. Entretanto, a água residuária dessas indústrias, com temperatura normalmente superior a 40⁰C, necessita passar por torre de resfriamento, antes do tratamento biológico.

De acordo com Vogelaar *et al.* (2002), dependendo da qualidade do efluente do tratamento biológico a 35⁰C, há possibilidade de seu retorno ao processo de fabricação. Para isto, é necessário o reaquecimento para 55⁰C.

Processos de tratamento mesofílicos têm sido empregados satisfatoriamente há vários anos. Entretanto, se a purificação da água de processo fosse feita a 55⁰C, as perdas de energia devidas ao resfriamento e reaquecimento seriam evitadas.

⁶VOCHTEN, p. et al. (1988). Aerobic and Anaerobic wastewater treatment. Proceedings 5 th International Symposium on Anaerobic Digestion, 69.

Deve-se ressaltar também que o fechamento do circuito de água em indústrias de papel e celulose já vem sendo aplicado com vantagens, devido ao menor consumo específico de água e redução da descarga de efluentes. Contudo, a recirculação resulta em um acúmulo de compostos orgânicos e inorgânicos nocivos, que podem afetar o produto final e os equipamentos industriais (VOGELAAR *et al.*, 2002; PATRICK *et al.*, 1994⁴ *apud* TRIPATHI & ALLEN, 1999).

Considerando o aumento de sistemas fechados em indústrias de papel e celulose, a alta carga orgânica desses efluentes e as temperaturas elevadas da água de processo, a aplicabilidade dos sistemas de tratamento biológico em temperaturas termofílicas tem se tornado cada vez mais interessante (VOGELAAR *et al.*, 2002). Assim, a seguir são feitas algumas considerações a respeito dos organismos termófilos, suas características básicas e desempenhos em processos de tratamento, bem como a comparação desses com sistemas mesofílicos.

3.5. *Microrganismos termofílicos: definição e características*

De acordo com Brock (1986) termófilo é um organismo capaz de viver em alta temperatura ou próximo à máxima temperatura do grupo taxonômico do qual faz parte.

Do ponto de vista do tratamento biológico de água residuária, terminologia comum para tratamento utilizando microrganismos termofílicos, geralmente inclui processos operando em temperatura igual ou superior a 45^oC (LAPARA & ALLEMAN, 1999).

Muitos fatores capacitam os termófilos a crescerem em temperatura elevada: os ribossomos, as membranas e as várias enzimas dos microrganismos termofílicos. A perda de função da membrana citoplasmática em baixas temperaturas pode ser o que determina a temperatura de crescimento mínimo dos termófilos (PELCZAR JR, 1996).

Estudos sobre as enzimas termofílicas têm mostrado, freqüentemente, pouca diferença da seqüência de aminoácidos que catalisam a mesma reação em sistema mesofílico. As enzimas e proteínas na célula, o mecanismo de síntese de proteínas (envolvem os ribossomos e outros constituintes) e estruturas como a membrana citoplasmática de termófilos e hipertermófilos, são igualmente estáveis ao aquecimento (BROCK & MADIGAN, 1988).

Os termofílicos têm membrana lipídica rica em ácidos graxos saturados, que formam ligação hidrofóbica muito mais forte que ácidos graxos insaturados, aumentando a estabilidade da membrana (BROCK & MADIGAN, 1988).

Segundo Jahren *et al.* (2002), baseado em vários autores, as altas necessidades energéticas para manutenção celular e os altos coeficientes de decaimento microbiano para termofílicos, indicam que a quantidade de lodo excedente, pode ser bem menor para processo de tratamento termofílico do que para mesofílico.

De acordo com Madigan *et al.* (1998), organismos termofílicos em tratamentos de águas residuárias são representados por dois reinos: *Archae* e *Bacteria*, sendo o segundo dominante em processos aeróbios termofílicos, em temperatura moderada, variando de 45°C a 60°C. Os hipertermófilos atuam em temperaturas superiores a 75°C (Tabela 3.1).

O efeito da temperatura elevada, aparentemente, depende do grupo metanogênico dominante. As temperatura máximas reportadas para o crescimento de *Methanosarcina* sp. termofílica estão em torno de 62°C; para *Methanothrix* (*Methanosaeta*) sp. cerca de 70°C; para *Methanobacterium* sp. cerca de 75°C e o ótimo para coculturas que oxidam acetato variam entre 60°C e 65°C (ZINDER, 1990).

TABELA 3.1. Maior grupo de procariotos termofílicos e hipertermofílicos (BROCK & MADIGAN, 1988).

Gênero	Temperatura média (°C)	Gênero	Temperatura média (°C)
Cianobactérias	55-70	Desulfotomaculum sp.	37-55
Bactérias Verdes	45-60	Aeróbias Gram negativas	50-75
Bactérias Gram positivas	40-73	Anaeróbias Gram negativas	50-75
Bacillus sp.	50-70	Thermotoga/Aquifex	55-95
Clostridium sp.	50-75	Thermus	60-80
Bactérias do ácido lático	50-65	Metanogênicas	45-110
Actinomicetos	55-75	Hipertermófilas dependente de enxofre	60-113
Thiobacillus sp.	50-60	Thermoplasma	37-60
Spirochaetae	54		

3.6. Tratamento biológico termofílico

Segundo Quarmby & Forster (1995), águas residuárias industriais recalcitrantes, com alta carga orgânica e liberadas em altas temperaturas têm potencial para tratamento termofílico. Além das indústrias de papel e celulose, podem ser citados como exemplo, os efluentes das indústrias de café instantâneo e de óleo de palmeira, dentre outras.

É possível encontrar, na literatura, diversos trabalhos experimentais sobre tratamentos termofílicos aplicados para diferentes efluentes. Contudo, os resultados e as conclusões acerca desse tratamento podem variar muito, dependendo da configuração do reator, das características da água residuária tratada ou das condições operacionais utilizadas. Sendo assim, as opiniões sobre a utilização do tratamento termofílico, contrapondo-se ao tradicional tratamento mesofílico são divergentes.

O que pode ser observado, tanto na literatura, quanto em encontros científicos, é que alguns pesquisadores consideram os processos anaeróbios termofílicos instáveis e ineficazes (KUGELMAN & GUIDA, 1989; CHERNICHARO, 1997; VAN LIER *et al.*, 1996; GUERRERO *et al.*, 1999).

O tratamento aeróbio termofílico, por sua vez, é ainda mais questionado pela dúvida de sua aplicabilidade pelas baixas concentrações de saturação de oxigênio em alta temperatura. Os valores da saturação de oxigênio em água decrescem quando a temperatura aumenta (6,9 mg.L⁻¹ a 35°C e 4,5 mg.L⁻¹ a 55°C). O coeficiente de difusão para o oxigênio entretanto, é significativamente maior em temperaturas elevadas (2,8 .10⁻⁵ cm².s⁻¹ a 35°C e 4,3.10⁻⁵ cm².s⁻¹ a 55°C, calculado pela equação de Wilke-Chang⁷, de acordo com Jahren *et al.*; 2002). A taxa de transferência do oxigênio em altas temperaturas pode, portanto, ser tão boa ou até mesmo melhor do que sob condições mesofílicas.

Nos trabalhos sobre processos termofílicos encontrados na literatura atual, os objetivos, em geral, são o aprimoramento das configurações dos reatores, bem como das condições operacionais, a fim de explorar o potencial desses sistemas de tratamento e suas viabilidades econômicas. A maioria desses trabalhos foi realizado em escala de laboratório, empregando-se reatores anaeróbios ou aeróbios e, a combinação de ambos.

$$D = \frac{7,4 \times 10^{-3} \left(\frac{\delta v}{\mu v} \right)^{0,5}}{T^{0,6}}$$

onde D é o coeficiente de difusividade do oxigênio; T (K) é a temperatura absoluta, δv é um termo de associação para o solvente (2,6 para água), mw = 18 g.mol⁻¹ (peso molecular da água); $\mu v = 8,9 \times 10^{-1}$ cp (viscosidade da água); V_c (cm³.mol⁻¹) é o volume molar do oxigênio.

A seguir, é apresentada uma síntese das conclusões de alguns autores sobre tratamentos termofílicos anaeróbios e aeróbios, sendo citados alguns experimentos. Deve-se ressaltar que são também apresentados trabalhos nos quais são aplicados tratamentos mesofílicos com a finalidade de comparações.

3.6.1. Tratamento anaeróbio termofílico

De acordo com Kim *et al.* (2002b), processos operando em temperatura mesofílica (30^oC a 40^oC) têm sido adotados para digestão anaeróbia, mostrando bom desempenho operacional. Entretanto, processos termofílicos (50^oC a 60^oC) também apresentam várias vantagens, como aumento da taxa de metabolização de sólidos orgânicos, aumento da separação líquido-sólido e maior eliminação de organismos patogênicos.

Tem sido demonstrado, por estudos prévios, que maiores taxas de utilização de substrato e de decaimento caracterizam os microrganismos termofílicos anaeróbios quando comparados aos mesofílicos (KIM *et al.*, 2002b).

Segundo Dinsdale *et al.* (1997a) esta alta taxa de utilização de substrato oferece a vantagem potencial da utilização de maiores taxas de carregamento e portanto estações de tratamento menores do que sistemas mesofílicos equivalentes.

Jahren *et al.* (1999), baseados em outros autores, também citaram a vantagem da maior taxa de degradação em tratamento anaeróbio termofílico e ainda acrescentaram que esse sistema produz mais metano que os mesofílicos.

Como as taxas de reação aumentam com a temperatura, maiores cargas potenciais de carregamento e/ou consideráveis menores tempos de retenção são esperados se o tratamento anaeróbio for aplicado sob condições termofílicas (ZINDER, 1986).

Além disso, os resultados obtidos por Jahren *et al.* (1999) sugerem que o tratamento anaeróbio termofílico pode ser viável como uma parte do sistema de tratamento interno para fechar o circuito de água no processo de polpação termomecânica.

Rintala & Lepisto (1997) sugerem a combinação do processo de tratamento anaeróbio termofílico, por exemplo, com membranas, quando se deseja o reuso da água de processo.

Outra vantagem, citada por Lau & Fang (1997), é que sob condições termofílicas, os poluentes podem ser degradados em taxas mais elevadas e patógenos podem ser mais eficientemente eliminados.

De acordo com o modelo cinético Stover-Kincannon⁸, aplicado em reator de biofiltro operado a 35^oC e a 55^oC, foi verificado por Ahn & Forster (2000) que a máxima taxa de utilização de DQO ocorreu no filtro termofílico, sendo cerca de 15 vezes maior que a obtida no filtro mesofílico.

Entretanto, de acordo com van Lier *et al.* (1996), alguns resultados divergentes e decepcionantes obtidos por vários pesquisadores utilizando tratamento anaeróbio termofílico de água residuária são, provavelmente, a razão desses processos serem raramente aplicados. Algumas desvantagens citadas por Kugelman & Guida (1989) e também por Chernicharo (1997) são a baixa qualidade do sobrenadante e a instabilidade do processo relacionada à alta concentração crônica de ácidos graxos, especialmente propionato.

Outro ponto a ser considerado é que, sob condições de alta temperatura, a baixa viscosidade do lodo e a ocasional ocorrência de agregados termofílicos menos estáveis podem dificultar a separação do lodo (VAN LIER *et al.*, 1997). De acordo com van Lier *et al.* (1996) agregados termofílicos são menos estáveis devido à alta taxa de mineralização do lodo.

Contudo, de acordo com Lettinga & Hulshoff Pol (1991), processos de reatores anaeróbios de manta de lodo e fluxo ascendente, mesofílicos, usados amplamente para tratamento de águas residuárias industriais, atingiram até aquela data, mais de 200 instalações em todo o mundo.

Segundo Chernicharo (1997), a experiência da operação de digestores na faixa termofílica não tem sido totalmente satisfatória e não está claro se os benefícios advindos superam as desvantagens. Segundo esse autor, o processo anaeróbio termofílico é considerado muito sensível a mudanças bruscas de temperatura, podendo provocar um desbalanceamento entre as duas maiores populações microbianas e, conseqüentemente, falha do processo.

Guerrero *et al.* (1999), baseados em literatura, compararam o tratamento anaeróbio termofílico com o mesofílico e também concluíram que a operação sob condições termofílicas é freqüentemente considerada como menos estável quando

⁸KINCANNON DF, STOVER EL. Design methodology for fixed film reaction-RBCs and biological towers. Civil Eng Prac Des Eng. 1982;2:107-24.

comparada ao tratamento mesofílico, devido à alta susceptibilidade a variações na temperatura, interrupções na alimentação e cargas de choque.

Além disso, segundo os autores, um importante aspecto que deve ser considerado é o efeito da temperatura no equilíbrio de dissociação da amônia, visto que altas temperaturas favorecem maiores frações da amônia livre, podendo causar efeitos tóxicos na população de microrganismos metanogênicos.

Contudo, Lau & Fang (1997), comparando os resultados do seu experimento com outros na literatura, concluíram que microrganismos termofílicos parecem ser mais resistentes ao aumento de temperatura do que mesofílicos. Porém, foi verificado que aumentos de temperatura têm efeitos mais severos para grânulos termofílicos que decréscimos. Esses autores usaram reatores UASB e, de acordo com Van Lier *et al.* (1996), baseados em investigações, o reator UASB é apresentado como sendo menos susceptível a essas mudanças sob condições termofílicas.

Porém, Van Lier *et al.* (1996) questionaram o uso de reatores de manta de lodo em estágio simples, pois as altas condições de carregamento podem resultar em maior perda do lodo disperso e granular. Além disso, de acordo com esses autores, sob condições termofílicas, a grande turbulência causada pela alta produção de biogás pode levar a um excessivo carregamento de lodo metanogênico.

Apesar das desvantagens atribuídas ao processo anaeróbio termofílico, as vantagens tornam o processo atraente. Muitos pesquisadores comparam esse tratamento com o mesofílico e buscam melhores configurações ou mudanças no controle operacional, avaliando a viabilidade da aplicação do processo termofílico. A seguir, são apresentados alguns trabalhos e comparações feitas entre processos mesofílicos e termofílicos utilizando diferentes configurações de reatores, condições operacionais e substratos.

3.6.1.1. Diferenças entre grânulos mesofílico e termofílico

Os grânulos são compostos por microrganismos e uma matriz de biopolímeros. (QUARMBY & FORSTER, 1995). Essa agregação peculiar dos microrganismos anaeróbios em biofilmes e grânulos otimiza a cooperação porque reduz distâncias de transferências dos metabólitos e aumenta significativamente a sedimentabilidade da biomassa, permitindo efetiva retenção do lodo granular no reator (SPEECE, 1996).

O conhecimento sobre a formação e estrutura dos grânulos é ainda limitado (QUARMBY & FORSTER, 1995). A estrutura do lodo granulado mesofílico tem sido descrita como consistindo de três camadas distintas. A camada mais externa é composta principalmente por uma população heterogênea, com predomínio de bactérias acidogênicas produtoras de hidrogênio e também microrganismos utilizadores de hidrogênio, semelhantes a *Methanosarcina* sp., *Methanococcus* sp. e *Methanospirillum* sp. A camada do meio é composta por organismos semelhantes a *cocos* e filamentos de bactérias, e a camada central acetoclástica é composta por muitas cavidades de gás e quase que exclusivamente por organismos semelhantes a *Methanothrix* sp. (GUIOT, 1992).

A presença de organismos metanogênicos, utilizadores de hidrogênio, na camada exterior sugere que o hidrogênio livre é impedido de entrar na segunda camada. Os organismos utilizadores de hidrogênio presentes na segunda camada seriam capazes de remover o hidrogênio produzido pelo alto nível de atividade metabólica das acetogênicas. Assim, um agregado de três camadas seria um arranjo metabólico completo e muito estável que criaria as condições ambientais ótimas para todos os seus componentes (GUIOT, 1992).

De acordo com Quarmby & Forster (1995), a partir de dados não publicados de Quarmby, um estudo do lodo granulado mesofílico mostrou que, embora a população heterogênea de microrganismos localizada na superfície pareça ser comum por todo o lodo granular, há diferenças nítidas na arquitetura interna que parecem ser dependentes não somente da natureza do substrato, mas também de fatores operacionais, os quais podem incluir pH e tempo de detenção hidráulica. Também é possível que a temperatura possa afetar a composição do lodo.

A estrutura em três camadas também tem sido descrita para lodo granular termofílico. A camada mais externa consiste de um pseudoparênquima de células cocóides, possivelmente espécies de *Methanosarcina* sp. Foram observadas na camada do meio, células ovais frouxamente organizadas, sendo o centro formado por bactérias em forma de filamentos, muitas cavidades de gás e algumas formas de filamento não metanogênicos (Bochem *et al.*⁹, 1982 *apud* Quarmby & Forster, 1995).

De acordo com Lens *et al.* (1993) e van Lier *et al.* (1996), a imobilização dos microrganismos termofílicos em biofilmes e/ou grânulos, pode aumentar a

⁹BOCHEM, H. P.; SCHOBERT, S. M.; SPREY, B.; WENGLER, P. (1982). Thermophilic biometanation of acetic acid: morphology and ultrastructure of a granular consortium. *Can. J. Microbiol.* 1982. 25, p. 500-510.

termoestabilidade do processo pois a taxa máxima de conversão, provavelmente, deve ser determinada pela limitação da difusão no substrato.

Em um teste feito por van Lier *et al.* (1996), foi verificado que a destruição da estrutura do grânulo pode aumentar a taxa global de transferência de massa pela menor distância necessária para a difusão, conseqüentemente, resulta em maior sensibilidade a temperatura. Aparentemente a destruição da estrutura do grânulo apresenta dois efeitos: por um lado, diminui a atividade de degradação devido a ruptura das associações sintróficas, por outro, pode levar a uma maior atividade do lodo devido a um aumento da taxa de transferência de massa.

De acordo com van Lier *et al.* (1996), geralmente, lodos granulados termofílicos adaptados são caracterizados por alta atividade específica e diâmetro de 1 mm a 3 mm. Aparentemente, a baixa atividade específica em menores temperaturas é compensada pela maior afinidade pelo substrato.

Segundo Forster (1991), outros fatores que podem determinar a estabilidade do grânulo são a ecologia microbiana e os polímeros extracelulares (ECP).

Uma certa quantidade de ECP no grânulo pode causar a estabilização do floco (PAVONI *et al.*¹⁰, 1972 *apud* QUARMBY & FORSTER, 1995). Quando a quantidade de ECP aumenta, o grânulo pode tornar-se mais estável e resistente ao rompimento. Entretanto, excesso de ECP pode causar uma degradação na estrutura como um resultado da repulsão pelas cargas negativas do polímero (MORGAN *et al.*, 1990).

De acordo com MORGAN *et al.*, (1991) e Quarmby & Forster (1995), baseados em outros autores, no lodo granulado, aproximadamente 1% a 4% dos sólidos totais consistem de ECP, compostos principalmente por aminoácidos: asparagina, glutamina e alanina.

A quantidade de ECP produzida é dependente do tipo de microrganismo presente no grânulo (QUARMBY & FORSTER, 1995).

As bactérias acidogênicas são conhecidas por produzir mais ECP que as arqueas metanogênicas, portanto, o número de tipos diferentes de organismos presentes no grânulo pode afetar a quantidade de ECP produzido (MORGAN, 1991¹¹ *apud* QUARMBY & FORSTER, 1995).

¹⁰PAVONI, J. L.; TENNEY, M. W.; ECHELBERGER, W. F. (1972). Bacterial exocellular polymers and biological flocculation. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 44, 414-431.

¹¹MORGAN, J. W. (1991). *Microbial Aspects of Anaerobic granular sludge formation*. PhD thesis, University of Birmingham.

Para comparar a estabilidade do grânulo mesofílico em relação ao termofílico, Quarmby & Forster (1995) utilizaram o efeito de ultra-som e analisaram a turbidez do sobrenadante das amostras, correlacionando, indiretamente, a turbidez à estabilidade do grânulo. Foi verificado que as amostras termofílicas mostraram-se menos estáveis que as amostras mesofílicas equivalentes. Comparando-se a resistência com a microbiota presente, verificaram que o gênero *Methanotherix* sp. pode produzir mais ECP que o *Methanosarcina* sp., fato que pode aumentar a estabilidade do grânulo. Deve-se considerar que as amostras mesofílicas tinham o centro rico em *Methanotherix* sp. e os grânulos termofílicos continham quantidades significativas de *Methanosarcina* sp.

A formação de lodo granular espesso, bem como baixas concentrações de substrato efluente são dois fatores esperados para a maior limitação de transferência de massa, e conseqüentemente, baixa atividade específica do lodo. Esses fatores particularmente são demonstrados em reatores de alta taxa, com alto tempo de retenção de sólidos (VAN LIER *et al.*, 1996).

3.6.1.2. Experimentos utilizando tratamento termofílico anaeróbio

SOUZA *et al.* (1992) demonstraram a viabilidade de um reator UASB termofílico (55 a 57°C) para tratamento de vinhaça. Este reator foi operado em planta piloto de escala industrial, na usina de São Martinho (Pradópolis, São Paulo). Foram obtidas altas taxas de carregamento orgânico (25 a 30 kg DQO/m³ de reator.dia), cerca do dobro daquelas normalmente usadas para tratamentos mesofílicos similares de vinhaça nesse tipo de reator. Em 280 dias de operação, a eficiência de remoção de DQO no reator foi em torno de 72%, sendo que a taxa de produção de biogás foi de 10 m³/m³de reator.dia.

Lau & Fang (1997) testaram o efeito de variações na temperatura em reatores UASB termofílicos, operados a 55°C. Os reatores que operavam com eficiência de remoção de DQO na faixa de 85% a 90% foram submetidos a aumento e a decréscimo da temperatura de operação.

De acordo com os autores, a temperatura de choque reduziu significativamente o desempenho dos reatores. No reator submetido a um aumento da temperatura para 65°C por oito dias, a eficiência de remoção foi reduzida para valores abaixo de 60%. Foi verificado aumento na concentração de butirato e acetato, de 5 mg.L⁻¹ para 20 mg.L⁻¹ e de 50 mg.L⁻¹ para 300 mg.L⁻¹, respectivamente. No reator submetido a uma temperatura

de 37⁰C por 16 dias, a eficiência de remoção foi de apenas 40%. Foram verificados aumentos na concentração de ácidos graxos voláteis (AGV) e ligeira queda no pH.

Segundo Lau & Fang (1997), houve aumento na concentração de propionato de 400 mg.L⁻¹ para 2500 mg.L⁻¹ e, conseqüentemente, necessidade de controlar a queda de pH, pela adição de bicarbonato de sódio. Ambos reatores foram capazes de recuperar a eficiência de remoção de DQO, dezoito dias após a adição de bicarbonato e reajuste da temperatura para 55⁰C.

Utilizando teste de atividade metanogênica específica, Lau & Fang (1997) observaram que as metanogênicas acetotróficas não foram tão atingidas pelas variações de temperatura quanto os outros microrganismos e que a atividade dos grânulos foi mais afetada pelo aumento da temperatura.

No trabalho de Lepisto & Rintala (1999), com três reatores UASB operados em diferentes temperaturas (35⁰C, 55⁰C e 70⁰C) não houve diferença aparente no desempenho dos reatores UASB a 35⁰C e a 55⁰C. Estes reatores operaram com tempo de detenção hidráulica de 1,1 h e taxas de carregamento orgânico de 34 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ a 35 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Ambos reatores apresentaram remoção de ácidos graxos voláteis de 98% a 99%. O reator a 70⁰C foi operado com tempo de detenção hidráulica de 2 a 3 horas e taxa de carregamento orgânico de 12 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ a 20 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ e atingiu eficiência de remoção de AGV de 66% a 74%. De acordo com os autores, as qualidades dos efluentes dos reatores operados a 35⁰C e a 55⁰C foram superiores à do reator operado a 70⁰C, diferenciadas principalmente por altas concentrações de propionato no reator de maior temperatura.

Kim *et al.* (2002) compararam a estabilidade e a eficiência da digestão anaeróbia sob condições termofílica (55⁰C) e mesofílica (35⁰C), utilizando quatro configurações diferentes de reatores: mistura completa com um único estágio alimentado em batelada; mistura completa com um único estágio alimentado continuamente; mistura completa em dois estágios alimentado em batelada e tanque de reação com um único estágio, sem mistura.

Os autores observaram que, durante a partida, os reatores de um único estágio foram menos estáveis em ambas as temperaturas, enquanto no tanque de reação com um único estágio, sem mistura, a aclimação foi conseguida em menor tempo, com pH relativamente estável e baixa produção de AGV. Sob condições termofílicas, houve

necessidade de suplementação de micronutrientes (Ca, Fe, Ni e Co) quando os AGV aumentaram, afim de remover o propionato (KIM *et al.*, 2002).

De acordo com os autores, o tratamento no reator sem mistura, termofílico, mostrou melhor desempenho, com baixa produção de AGV, alta produção de gases e alta remoção de sólidos, implicando que a proximidade do consórcio microbiano pode minimizar o problema de baixa qualidade do efluente sob condições termofílicas. Quando a carga orgânica foi aumentada nos reatores sob condição termofílica até a falha do sistema, foi verificado o aumento da concentração de propionato em todos os reatores, com exceção do sem mistura (KIM *et al.*, 2002).

Nos reatores mesofílicos, com o aumento da carga orgânica foi verificado um leve aumento na concentração de propionato, exceto para o reator de dois estágios (KIM *et al.*, 2002).

Considerando os reatores sob as mesmas condições de aumento da taxa de carregamento orgânico, foi verificado que os reatores de alimentação contínua apresentaram menor produção de gases, enquanto os reatores sem mistura, apresentaram em ambas as temperaturas aumento dessa produção. Kim *et al.* (2002) concluíram que a proximidade do consórcio microbiano e a adição de nutrientes apresentou papel de grande importância no desempenho dos reatores.

Dinsdale *et al.* (1997a) compararam reatores UASB operando em faixas de temperatura mesofílica (35⁰C) e termofílica (55⁰C), com um estágio de acidificação, tratando efluente da indústria de café instantâneo. Os reatores estabilizaram com taxa de carregamento orgânico superior a 10 kg.DQO.m³.d⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 24 horas. Nesse trabalho também foi observada a perda de sólidos. A melhor qualidade do efluente foi obtida no reator mesofílico, com uma média de remoção de DQO de 78% e AGV de 25 mg.L⁻¹ comparada à remoção de DQO de 70% e AGV de 100 mg.L⁻¹ no reator UASB termofílico, sob as mesmas condições. Entretanto, o reator termofílico suportou maior taxa de carregamento orgânico (11,4 kgDQOm⁻³.d⁻¹) que o mesofílico (10 kgDQOm⁻³.d⁻¹).

O tratamento anaeróbico termofílico utilizando reator UASB (0,65 m³) também foi estudado por Rintala & Lepisto (1997). O objetivo desse trabalho foi avaliar a aplicabilidade do processo termofílico para o tratamento de água residuária de indústria de processamento de vegetais em escala piloto, sob condições reais de produção e, conseqüentemente, confirmar os resultados obtidos em escala de laboratório. Assim, o

período experimental foi limitado a setenta dias, coincidente ao período de produção sazonal. O reator foi inoculado com lodo mesofílico e, segundo os autores, a acidificação ocorrida no início do processo, bem como o inadequado controle do pH, atrasaram o crescimento das termófilas. A tendência de acidificação do processo foi devida ao não balanceamento do consórcio anaeróbio.

Segundo Ohtsuki *et al.*¹² (1994) *apud* Rintala & Lepisto (1997), a partida também pode ser atrasada pelo excesso de carga orgânica provocada pela lise dos microrganismos mesofílicos. Após nova inoculação e adição de hidróxido de sódio, o pH permaneceu acima de 6,9 até o fim do trabalho. A eficiência de remoção de DQO no experimento foi superior a 60% após trinta e cinco dias da primeira inoculação. Após setenta dias, obteve-se mais que 80% de remoção de DQO com taxa de carregamento de 4 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (RINTALA & LEPISTO, 1997).

Os autores citados anteriormente também analisaram a relação entre o crescimento do lodo e o aumento de temperatura. A máxima taxa de produção de metano foi obtida entre 55^oC e 58^oC, sendo levemente menor a 50^oC. Em temperatura de 35^oC, a produção de metano foi insignificante.

Jahren *et al.* (1999), por sua vez, testaram a utilização, em escala de laboratório, de três diferentes configurações de reatores anaeróbios termofílicos (55^oC) para tratar licor branco de polpação termomecânica: reator híbrido, de múltiplos estágios e de biofilme e leito móvel. Em todos os reatores foi obtida remoção de DQO superior a 70%, entretanto, para tal, houve a necessidade de adição de nutrientes (NH₄Cl, CaCl₂·2H₂O, MgSO₄·7H₂O e KH₂PO₄) e elementos traço (FeCl₂·4H₂O, H₃BO₃, ZnCl₂, CuCl₂·2H₂O, MnCl₂·4H₂O, (NH₄)₂MoO₇·2H₂O, AlCl₃·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, Na₂SeO₅·H₂O, EDTA e resazurina.

Nesse trabalho de Jahren *et al.* (1999), o reator anaeróbio híbrido, composto por um reator UASB e um filtro, com taxa de carregamento de 15 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 3,1 horas atingiu taxa de degradação acima de 10 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Com este reator foi possível utilizar altas taxas de carregamento orgânico e tempos de detenção hidráulica reduzidos com eficiência de remoção de DQO variando de 60% a 70%.

¹²OHTSUKI, T.; TOMINAGA, S.; MORITA, T.; YODA, M. (1994). Thermophilic UASB system start-up and management – change in sludge characteristics in the start-up procedure using mesophilic granular sludge. In: Paper Pre-prints of the Seventh Int. Symposium on Anaerobic Digestion, Cape Town, January, 23-27. 1994. South-Africa, p. 348-357.

O reator anaeróbio de estágios múltiplos consistia de três compartimentos, preenchidos com lodo granulado e material suporte, com taxas de carregamento entre $15 \text{ kg.DQO.m}^3.\text{d}^{-1}$ e $16 \text{ kg.DQO.m}^3.\text{d}^{-1}$ e tempo de detenção abaixo de 2,6 horas atingiu taxa de degradação acima de 9 kg.DQO.m^{-3} . Os resultados obtidos no reator de estágios múltiplos foram comparáveis aos processos anaeróbios termofílicos, entretanto o arranjo desse reator resultou em retenção da biomassa e de fibras que causaram o entupimento e, conseqüentemente, caminhos preferenciais de passagem do afluente.

O reator anaeróbio com biofilme e leito móvel teve desempenho similar aos outros reatores, entretanto, com taxa de carregamento abaixo de $1,4 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Nesse reator, as taxas de carregamento orgânico tiveram que ser menores e a remoção alcançou 50 a 55% de eficiência, utilizando tempo de detenção hidráulica de 30 a 50 horas (JAHREN *et al.*, 1999).

3.6.2. Tratamento aeróbio termofílico

Os sistemas de tratamento aeróbio termofílico representam um processo único e relativamente novo para o tratamento de águas residuárias de alta carga e/ou em elevadas temperaturas.

Embora as pesquisas exploratórias dessa tecnologia datem da década de 1950, relativamente poucos sistemas têm sido implementados em grande escala e somente recentemente surgiu significativo interesse pelo tratamento aeróbio termofílico de águas residuárias (LAPARA & ALLEMAN, 1999). De acordo com esses autores, muitas das instalações termofílicas foram desenvolvidas acidentalmente, quando águas residuárias de alta taxa foram liberadas para biodegradação e aumentaram significativamente as temperaturas dos reatores.

Dentre as vantagens do tratamento aeróbio termofílico estão as rápidas taxas de degradação e a rápida inativação de microrganismos patogênicos (LAPARA & ALLEMAN, 1999). As elevadas taxas de degradação reduzem o tempo de detenção necessário para o tratamento e, conseqüentemente, a vantagem potencial do tratamento biológico aeróbio de efluente em alta temperatura é o custo mínimo tanto energético quanto operacional (LAPARA & ALLEMAN, 1999; TRIPATHI & ALLEN, 1999).

Além disso, as altas taxas de biodegradação podem melhorar a estabilidade do processo, pela rápida recuperação às condições de perturbação do sistema (LAPARA & ALLEMAN, 1999).

Outra vantagem, é a menor quantidade de lodo em excesso em processos de tratamento termofílico quando comparado a mesofílicos, garantida pelos altos requerimentos energéticos para manutenção e os altos coeficientes de decaimento microbiano para termófilos (JAHREN *et al.*, 2002; LAPARA & ALLEMAN, 1999).

Segundo Lapara & Alleman (1999), os tratamentos aeróbios termofílicos podem ser utilizados em indústrias cujas águas residuárias possuem altas temperaturas e também para efluentes com altas cargas, os quais contêm a energia necessária para facilitar a operação endotérmica, sem necessidade de aquecimento. Os resultados obtidos por vários pesquisadores com tratamentos termofílicos aeróbio de águas residuárias de indústrias de polpa e papel foram variáveis, sendo que a limitação comum dos desempenhos foi a falta de capacidade para separar as bactérias termofílicas do efluente tratado.

A turbidez do efluente, freqüentemente citada como desvantagem do processo, não é considerada crítica por Vogelaar *et al.* (2002). Segundo os autores, um efluente termofílico claro pode ser obtido no caso de substratos com menor quantidade de material coloidal. Considerando a aplicação em linha, do tratamento aeróbio termofílico para água residuária das indústrias de polpa e papel, segundo Vogelaar *et al.* (2002), a alta turbidez efluente é provavelmente compensada pelo ganho de energia no processo sob condições termofílicas, tornando o processo viável. Deve-se considerar, entretanto, que o trabalho de Vogelaar *et al.* (2002) foi realizado com águas residuárias de indústria de papel reciclado, com baixos teores de lignina e outros derivados do processo de polpação da madeira.

Comparado a outras tecnologias de tratamento, relativamente pouco é conhecido com relação ao processo de tratamento biológico aeróbio termofílico de águas residuárias contendo substratos solúveis e biodegradáveis (LAPARA & ALLEMAN, 1999). Para as indústrias de papel e celulose, por exemplo, Tripathi & Allen (1999) consideram que desde que o tratamento aeróbio termofílico do efluente foi inicialmente estudado, pouca informação está disponível sobre a aplicabilidade desse sistema.

Além disso, a temperatura de operação de sistemas de lodos ativados pode afetar a atividade microbiana, as taxas de transferência de oxigênio e as características de

sedimentação do lodo, podendo influenciar na eficiência global do processo de tratamento (BARR *et al.*, 1996).

De acordo com Barr *et al.* (1996), na maioria dos experimentos com alguma tentativa para estudar o efeito da temperatura no desempenho dos reatores, a comparação de resultados não foi possível pelas diferenças das fontes de inóculo, dos períodos admitidos para aclimatar a operação a altas temperaturas de operação e das taxas nas quais a mudança de temperatura foi introduzida. Além disso, diferenças nas variáveis inerentes ao projeto experimental, como batelada *versus* alimentação contínua, escala de laboratório *versus* escala piloto, fonte do efluente (licor negro, Kraft, sulfito, sintético, municipal), bem como tempo de retenção dos sólidos e tempo de retenção hidráulica tornam comparações diretas difíceis (BARR *et al.*, 1996).

Segundo Vogelaar *et al.* (2002), resultados acerca da aplicação de lodos ativados operando em temperaturas acima de 40°C têm se mostrado negativos e algumas vezes contraditórios.

Uns dos maiores problemas encontrados no tratamento biológico aeróbio em alta temperatura são as características insuficientes de floculação bacteriana (LAPARA & ALLEMAN, 1999; CARTER & BARRY, 1975¹³ *apud* TRIPATHI & ALLEN, 1999).

A sedimentabilidade é dependente da estrutura e tipo de floco do lodo, que depende das condições ambientais e parâmetros de operação do processo. Portanto, para melhorar o desempenho desse sistema, o efeito da temperatura na sedimentação do lodo e um melhor entendimento sobre o floco microbiano são ferramentas importantes (TRIPATHI & ALLEN, 1999)

Segundo Suvilampi (2003), baseado em outros autores, processos aeróbios termofílicos removem menos DQO solúvel que os aeróbios mesofílicos, tratando águas residuárias mais complexas, como efluentes pré-tratados das indústrias de polpa e papel ou das indústrias farmacêuticas. As possíveis razões para os altos valores de DQO coloidal e turbidez em processos de tratamento termofílico são, por exemplo, a composição da água residuária que alimenta os reatores, a alta densidade de bactérias livres e a fraca formação de floco e, com alta concentração de substâncias complexas.

Tripathi & Allen (1999) também atribuem esta diferença de eficiência de remoção entre reatores aeróbios operados em faixa mesofílica e termofílica a diferenças na composição da água residuária e acrescentam que pode também ser devida a

¹³CARTER J. L. AND BARRY W. F. (1975) Effects of shocks temperature in biological systems. *J. Environ. Eng. Div. Am.Soc. Civ. Eng.* 101, 229-243.

desigualdades na estrutura da comunidade microbiana do lodo gerado sob as condições mesofílicas e termofílicas.

De acordo com Jahren *et al.* (2002) também pode haver frações orgânicas na água residuária que são menos biodegradáveis em altas temperaturas.

Outra desvantagem citada por Lapara & Alleman (1999) é que o custo de aeração de reatores aeróbios termofílicos representa claramente uma desvantagem se comparado a tecnologias anaeróbias. Além disso, as características de baixo crescimento do lodo em processos aeróbios termofílicos requerem mais oxigênio que processos análogos de lodos ativados mesofílicos. Por exemplo, mais substrato é convertido a dióxido de carbono e água ao invés de massa celular. Baseado em Sürücü *et al* (1976)¹⁴ citado por Lapara & Alleman (1999) esses requerimentos de oxigênio são 14% maiores que os de processos convencionais aeróbios.

Entretanto, segundo Jahren *et al.* (2002), baseado em outros autores, os tratamentos aeróbios termofílicos de águas residuárias de indústrias de polpa e papel em temperaturas de 50^oC a 55^oC têm apresentado valores comparáveis aos tratamentos mesofílicos em termos de remoção de DBO e DQO, em experimentos em escala de laboratório, com taxas de carregamento orgânico acima de 8,4 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹. Além disso, o lodo dos processos de tratamento operados de 50^oC a 53^oC mostrou melhores características de sedimentação quando comparado aos de tratamento em temperaturas abaixo destes valores.

3.6.2.1. Diferenças entre flocos mesofílico e termofílico

A maioria dos pesquisadores tem reportado que as bactérias termofílicas aeróbias falham na agregação, sendo a separação da biomassa, do efluente tratado, um critério chave para o projeto (LAPARA & ALLEMAN, 1999). Entretanto, de acordo com Lapara & Alleman (1999), as opiniões entre os pesquisadores em relação à formação do floco termofílico têm sido divergentes: alguns pesquisadores têm reportado a formação do floco termofílico como mediana (STOVER & SAMUEL, 1997¹⁵) enquanto outros consideram-na excelente (GEHM, 1956¹⁶ *apud* BARR, 1996; BARR *et al.*, 1996).

¹⁴SÜRÜCÜ, G. A.; CHIAN, E. S. K.; ENGELBRECHT, R. S. (1976) Aerobic thermophilic treatment of high strength wastewaters. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 48, p.669-679.

¹⁵STOVER E. L.; SAMUEL G. J. (1997) *High rate thermo-philic pretreatment of high strength industrial waste-waters*. In Proceedings of the 52nd Industrial Waste Conference, Purdue University, ed. J. E. Alleman, Ann Arbor Press, Ann Arbor, MI, U.S.A.

¹⁶GEHM H. W. (1956) *Activated sludge at high temperatures and pH values*. In Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes, Volume I: Aerobic Oxidation. eds. J. McCabe and W. W. Eckenfelder Jr., Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, U.S.A.

Tripathi & Allen (1999) comparando reatores de lodos ativados operados a 35, 45, 55 e a 60⁰C verificaram uma redução nas propriedades de sedimentação do lodo com o aumento da temperatura.

Logo, os fatores que contribuíram para esses resultados diferenciados entre experimentos de vários autores em relação à sedimentação em processos biológicos mesofílicos e termofílicos não estão bem claros.

De acordo com Bitton (1995), a sedimentação do lodo depende da relação entre alimento, microrganismos e idade do lodo. Boa sedimentação ocorre quando os microrganismos no lodo estão na fase endógena, isto é, quando as fontes de carbono e energia são limitadas e quando a taxa de crescimento específico é baixa. Boa sedimentação do lodo, com subsequente eficiência de remoção de DBO, ocorrem em baixas relações alimento/microrganismos (por exemplo, altas concentrações de sólidos suspensos no licor misto). Sedimentação pobre pode ser causada por mudanças repentinas nos parâmetros físicos (temperatura, pH), ausência de nutrientes (nitrogênio, fósforo, micronutrientes) e presença de substâncias tóxicas (por exemplo, metais pesados), as quais podem causar defloculação parcial nos lodos ativados (CHUDOBA, 1989¹⁷ *apud* BITTON, 1995).

Segundo Jenkins *et al.* (1993), a alta aeração e mudanças na temperatura podem ocasionar crescimento disperso do lodo, usual em sistemas de lodos ativados de águas residuárias industriais que operam em temperatura de aproximadamente 35⁰C a 40⁰C. Uma observação comum é a ocorrência de crescimento de lodo disperso e alta turbidez efluente, como resultado de aumento de aeração ou de mudanças na temperatura de valores abaixo de 35⁰C para valores acima desse. O crescimento disperso do lodo e a alta turbidez efluente usualmente diminuem depois de alguns dias, quando um novo grupo termotolerante se desenvolve.

Barr *et al.* (1996) não concordam com essa ligação da redução da sedimentabilidade do lodo com a operação em altas temperaturas (45⁰C a 47⁰C). De acordo com os autores, as características de baixa sedimentação do lodo e turbidez efluente não podem ter sido resultantes do aumento da temperatura operacional, mas até certo ponto, resultaram de tempos reduzidos de retenção de sólidos e de detenção hidráulica utilizados (3 a 5 dias e 4 a 8 horas, respectivamente).

¹⁷CHUDOBA, J. (1989). *Activated sludge bulking control*. In: Encyclopedia of Env. Control Technology. V. 3. Wastewater treatment technology. P.N. Ed. Gulf. Houston. p. 171-202.

Segundo Barr *et al.* (1996), condições operacionais semelhantes têm resultado em alta relação entre alimento e microrganismo (A/M), que promovem crescimento em escala logarítmica. O crescimento logarítmico das culturas microbianas no licor misto dos lodos ativados é bem conhecida por produzir lodo com características baixas de sedimentação, alta concentração de sólidos no efluente (turbidez efluente) e baixa eficiência de remoção de DQO (SUNDSTROM & KLEI, 1979¹⁸ *apud* BARR *et al.*, 1996).

Vogelaar *et al.* (2002), baseados em vários autores, propõem algumas hipóteses para explicar a reduzida capacidade do lodo termofílico em reduzir DQO coloidal:

- 1) Sob condições termofílicas, os protozoários e metazoários estão ausentes (baseado em observações dos próprios autores e resultados do trabalho de Lapara & Alleman, 1999). Os protozoários são consumidores de bactérias livres e pequenas partículas coloidais e estão presentes em grande número nos sistemas mesofílicos. Complementando essa hipótese de Vogelaar *et al.* (2002), de acordo com Bitton (1995) o papel dos rotíferos em um sistema de lodos ativados pode ser duplicado: podem auxiliar na remoção de bactérias suspensas livres e contribuem para a formação do floco pela produção de “pellets” fecais rodeado por muco.
- 2) A coesão dos flocos em reatores de lodos ativados e a habilidade para atrair partículas coloidais são governadas por vários tipos de interações: tipo DLVO (teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek); transporte de cargas negativas EPS (*extracellular polymeric substances*), e/ou cátions polivalentes como Ca^{2+} , Fe^{3+} e interações hidrofóbicas. A interação hidrofóbica ou mais precisamente, efeito hidrofóbico, é principalmente um fenômeno entrópico, causado mais pela dificuldade em romper as fortes interações entre as moléculas de água do que pela atração de grupos apolares. O sistema resultante é um floco hidrofóbico e/ou moléculas hidrofóbicas organizadas para minimizar a perda de entropia das moléculas de água. Em altas temperaturas, devido ao aumento do efeito randômico da água, a formação de uma estrutura ao redor da molécula não polar tem um papel menos importante, resultando em baixa interação hidrofóbica. As interações eletrostáticas (DLVO e pontes de polímeros) são apenas fracamente dependentes da temperatura na faixa de 30^o a 55^oC.

¹⁸SUNDSTROM, D. W.; KLEI, H. E. (1979). *Wastewater Treatment*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.

Liao *et al.* (2001) apresentaram recente estudo, combinando as propriedades da superfície do lodo com sua floculação, capacidade de sedimentação e sólidos suspensos no efluente. Os autores encontraram que a concentração de sólidos suspensos no efluente apresentava uma correlação profunda e inversa com a hidrofobicidade do lodo.

Zita & Hermansson (1997) também mostraram que o aumento da superfície hidrofóbica em células de bactérias levou a uma forte adsorção ao floco no lodo ativado. Essa constatação, combinada com a dependência da temperatura da interação hidrofóbica, pode ser um forte indício em direção a uma explicação viável para a turbidez observada no efluente termofílico.

De acordo com Vogelaar *et al.* (2002), vários autores mencionaram que há redução do crescimento bacteriano com o aumento de temperatura, relacionada aos altos requerimentos para manutenção; entretanto, os resultados encontrados em seu experimento não mostraram diferença significativa na produção de lodo. Os autores atribuíram este fato à grande parte do lodo ser constituído de sólidos com ligações inertes ou levemente hidrossolúveis, enquanto uma pequena fração consistia de biomassa ativa.

Considerando ainda a biomassa de sistemas termofílicos, experimentos cinéticos em batelada realizados por Suchochleb & Tripathi (1997)¹⁹ *apud* Tripathi & Allen (1999), mostraram que a DQO recalcitrante aumenta em temperaturas maiores, e que a DQO não recalcitrante é removida dentro do tempo de tratamento em reatores seqüenciais em batelada, indicando que os níveis de biomassa não estavam limitando a degradação global.

Como demonstrado na tabela 3.2 (LAPARA & ALLEMAN, 1999), a taxa máxima de utilização específica de substrato (q_m), citada na literatura para tratamento termofílico aeróbio, tem sido, tipicamente, três a dez vezes maior que para sistemas mesofílicos análogos e a constante de manutenção (k_d) é tipicamente dez vezes maior.

Como resultado dessa característica biocinética, a taxa na qual o lodo é produzido, é extraordinariamente menor nesses sistemas, tão baixa quanto às dos processos de tratamento anaeróbio (LAPARA & ALLEMAN, 1999).

¹⁹SUCHOCHLEB, A.; TRIPATHI C. S. (1997) *Kinetics of thermophilic biological treatment of bleached Kraft pulp mill effluent*. Poster presentation in 90th Air and Waste Management Association Annual Meeting and Exhibition in Toronto.

TABELA 3.2. Comparação de constantes biocinéticas em temperaturas mesofílicas e termofílicas (LAPARA & ALLEMAN, 1999).

Resíduo	T (°C)	μ_m (dia ⁻¹)	q_m (dia ⁻¹)	γ_r (mg.SST/mgDQO)	Kd (dia ⁻¹)	Referências*
Municipal	-	3,75	5,6	0,67 ^a	0,07	Lawrence & Mcarty (1970)
Municipal	20	3	5	0,6	0,06	Tchobanglous & burton (1991)
Industrial	25	0,6	1,95	0,31 ^b	0,03	Kim <i>et al.</i> (1997)
Industrial	33	0,6	2,0	0,3	0,08	Campbell & Rocheleau (1976)
Industrial	45	5,8	16,5	0,35	0,52	Couillard & Zhu (1993)
Industrial	52	6,0	19,8	0,30	0,32	Couillard <i>et al.</i> (1989)
Industrial	53	3,4	5,6	0,6 ^c	0,52	Jackson (1983)
Industrial	58	10,1	21,1	0,32	0,78	Couillard <i>et al.</i> (1989)
Glicose	58	5,2	15,4	0,34	0,48	Sürücü <i>et al.</i> (1976)

Unidades alternativas: ^amgSSV/mgDBO₅, ^bmgSSV/mgDQO, ^cmgSST/mgDBO₅. * referências citadas no trabalho de Lapara & Alleman (1999).

3.6.2.2. Experimentos utilizando tratamento termofílico aeróbio

A influência de diferentes valores de temperatura no tratamento biológico aeróbio foi estudada por Tripathi & Allen (1999), utilizando quatro reatores seqüenciais em batelada (SBR), operados em paralelo, sob condições mesofílica e termofílicas (35°C, 45°C, 55°C e 60°C).

Todos os reatores foram inoculados com lodo mesofílico, obtido de reator de lodos ativados operando em escala real, em duas indústrias de papel e celulose. A temperatura foi aumentada gradualmente, por um período de oito semanas, para aclimatar o lodo. A porcentagem de remoção de DQO variou de 40% a 76% com médias de (75±9,7)%, (73±10)%, (62±9)% e (63±10)% para os reatores operando a 35°C, 45°C, 55°C e 60°C, respectivamente. As taxas de remoção de DQO foram significativamente maiores a 35°C e 45°C comparadas com as temperaturas de 55°C e 60°C, sendo que, segundo os autores, não houve diferença considerável em relação à remoção de DQO para os reatores que operaram a 35°C e 45°C (TRIPATHI & ALLEN, 1999).

De acordo com os autores, havia uma clara redução nas concentrações de sólidos suspensos no licor misto dos reatores operados em altas temperaturas. Foi verificado um aumento da concentração de sólidos suspensos no efluente tratado, de 20 mg.L⁻¹ para 80 mg.L⁻¹ e um correspondente decréscimo na concentração de SSVLM, de 2500 mg.L⁻¹ para 1500 mg.L⁻¹, da menor para a maior temperatura de operação.

Também foram verificadas mudanças na população microbiana durante a aclimação. Tripathi & Allen (1999) verificaram que durante a aclimação de reatores SBR à temperatura termofílica, o desempenho dos reatores foi baixo (45% a 60% de remoção de DQO) comparado ao estado de equilíbrio (60% a 76% de remoção de DQO). Além disso, coincidiu com a baixa remoção, a deterioração nas características de sedimentação durante a aclimação ou mudança transitória na temperatura. Outra observação feita pelos autores foi a tendência de aumento de pH efluente quando operaram em altas temperaturas, sendo que o inverso aconteceu em relação aos sólidos suspensos no licor misto.

Jahren *et al.* (2002) testaram a utilização, em escala de bancada, de um reator aeróbio com biofilme e leito móvel, a 55^oC, para o tratamento de licor branco da polpação termomecânica. O reator com volume de 8,55 L teve 11% do seu volume útil ocupado pelo material suporte. A inoculação foi feita com lodo mesofílico de estação de lodos ativados tratando água residuária de indústria de papel. Durante o trabalho, o tempo de detenção hidráulica foi gradualmente reduzido de 30 horas para cerca de 14 horas e as taxas de carregamento foram aumentadas de 1,5 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹ a 2 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹, atingindo valor máximo de 3,8 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹. Essas mudanças foram feitas depois de 70 dias de operação.

De acordo com JAHREN *et al.* (2002), baseados em outros autores, processos aeróbios mesofílicos removem usualmente 55% a 80% da DQO de licor branco de polpação termomecânica. Nesse experimento, foi encontrada remoção de DQO de 60% a 65%. A remoção de DQO inicial foi similar à obtida depois que o lodo adaptou-se à temperatura. Isto sugere que os microrganismos termofílicos aeróbios ou termotolerantes estão presentes em grandes quantidades em processos mesofílicos.

Comparando-se os resultados desse experimento com outro feito pelos mesmos autores, para tratar água residuária similar, porém utilizando um reator anaeróbio termofílico (JAHREN *et al.*; 1999), a remoção de DQO foi considerada semelhante, indicando que a DQO biodegradável total que poderia ser removida sob condições termofílicas, foi removida tanto no tratamento aeróbio, quanto no anaeróbio. Deve-se considerar que as taxas de carregamento orgânico aplicadas no reator aeróbio (acima de 3,8 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹) foram significativamente menores que as aplicadas no reator anaeróbio (15 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹). Entretanto, a taxa máxima de remoção do sistema aeróbio não foi alcançada com as taxas de carregamento utilizadas neste estudo.

Comparando a produção de lodo no reator aeróbio termofílico ($0,3 \text{ gSS.gDQO}^{-1}_{\text{removida}}$) os valores encontrados foram similares aos de Rintala & Vuoriranta (1988)²⁰ *apud* Jähren *et al.* (2002) tratando água residuária semelhante, em um sistema mesofílico. De acordo com Jähren *et al.* (2002) a baixa concentração de biomassa nesse experimento ($1400 \text{ a } 1700 \text{ mg.SSV.L}^{-1}$) ocorreu, possivelmente, pelas baixas taxas de carregamento aplicadas ou limitação de nutrientes, resultando em uma baixa formação de biomassa.

No trabalho de Vogelaar *et al.* (2002) foi utilizada uma configuração de reator do tipo lodo ativado “plug flow”, afim de obter um gradiente de substrato dentro do sistema, favorecendo a sedimentabilidade do lodo. Assim, dois reatores em escala de bancada foram operados em paralelo por 6 meses, sendo um termofílico (55°C) e outro de referência, mesofílico (30°C).

Os reatores foram alimentados com o efluente de um reator UASB operado a 35°C , admitindo que poderia representar, razoavelmente bem, o efluente de um reator anaeróbio termofílico. O período de aclimação do lodo foi de dois meses para ambas as temperaturas de operação (35°C e 50°C), sendo os reatores operados com vinte, quinze e dez dias de tempo de retenção de sólidos. A porcentagem de remoção de DQO durante todo o período experimental foi de $(58\pm 5)\%$ a 30°C e $(48\pm 10)\%$ a 55°C . As diferenças entre os sistemas quanto à remoção total de DQO foram devidas à menor remoção da fração solúvel e de colóides a 55°C quando comparado ao sistema de referência. A 30°C , as porcentagens de remoção da fração solúvel de DQO foram de $(65\pm 25)\%$, $(75\pm 17)\%$ e $(86\pm 22)\%$ para vinte, quinze e dez dias de tempo de retenção de sólidos, respectivamente. A 55°C , essas porcentagens foram de $(48\pm 34)\%$, $(40\pm 28)\%$ e $(70\pm 25)\%$, respectivamente (VOGELAAR *et al.*, 2002).

Vogelaar *et al.* (2002) consideraram desprezível o efeito do tempo de retenção de sólidos na eficiência de remoção de DQO. De acordo com os autores, a fração coloidal da DQO efluente esteve relacionada com a concentração de material coloidal afluente, em ambos os sistemas, sendo que, o lodo termofílico não foi capaz de reter o material coloidal afluente tão bem quanto o mesofílico, apresentando, o efluente termofílico, alta turbidez. Visualmente, o efluente do reator mesofílico não era sempre completamente claro, mas significativamente menos turvo que o termofílico. Ambos os reatores apresentaram excelentes propriedades de sedimentação. Vogelaar *et al.* (2002)

²⁰RINTALA, J. A.; VUORIRANTA, P. (1988). Anaerobic-aerobic treatment of thermomechanical pulping effluents. *Tappi J.* 71(9):201-7.

consideram o tratamento aeróbio termofílico viável para aplicação em indústria, pelo ganho de energia, compensando a turbidez efluente. De acordo com os autores, um efluente claro termofílico pode ser obtido caso o afluente contenha apenas uma pequena quantidade de material coloidal.

Barr *et al.* (1996) compararam os efeitos do tempo de detenção hidráulica, do tempo de residência dos sólidos e de altas temperaturas em reatores aeróbios de lodo ativado, alimentados com efluente da indústria de polpa Kraft. Os reatores foram aclimatados em um período de dois meses, sendo operados a 35^oC, com tempo de detenção hidráulica variando de 10 a 12 horas, e tempo de retenção de sólidos variando de 12 a 15 dias. Durante esse período, os reatores removeram (87,9±4,3)% de DBO e (32,4±9,0)% de DQO, apresentando concentração de SSV no licor misto de (1675±97) mg.L⁻¹, e no efluente, de (45,5±11,2) mg.L⁻¹.

Variando o tempo de detenção hidráulica e o tempo de retenção de sólidos, Barr *et al.* (1996) observaram que o primeiro teve maior influência no desempenho dos reatores que o segundo. Maiores tempos de detenção hidráulica implicaram em melhora na remoção de DBO, DQO, toxicidade e AOX, enquanto maiores tempos de retenção de sólidos tiveram efeito desprezível. As eficiências de remoção de DBO no reator de lodos ativados, em temperaturas de 41^oC a 50^oC, bem como os SSVLM e a presença de SSV no efluente foram comparáveis às obtidas em faixa mesofílica. As eficiências de remoção de DQO nessa faixa de temperatura foram melhores, possivelmente, devidas à maior dissolução de compostos orgânicos em altas temperaturas. Essa explicação é digna de crédito dados os limites de solubilidade em água de muitos dos componentes dos efluentes da polpação.

Barr *et al.* (1996) consideraram que, de forma geral, o desempenho do reator em escala de bancada, na faixa de temperatura mesofílica, é tão bom quanto em temperatura termofílica, entretanto, devem ser estudadas possibilidades de melhorar a estabilidade do reator termofílico quando sujeito a variações na temperatura.

3.6.3. Sistema biológico combinado termofílico

A aplicabilidade do sistema combinado anaeróbio-aeróbio, como tratamento termofílico para águas residuárias de indústrias de papel e celulose, foi estudada em escala laboratorial e piloto por Jahren *et al.* (1999). No reator anaeróbio, a mistura era feita pela circulação do gás, enquanto, no reator aeróbio a aeração era também

responsável pela mistura. O reator anaeróbico foi inoculado com lodo mesofílico e o aeróbico não foi inoculado, sendo ambos operados com vinhaça por um ano e meio antes do início do experimento. Posteriormente, foi coletado licor branco de polpação termomecânica²¹ de uma indústria de polpa, duas vezes durante o experimento (substrato 1 e substrato 2).

Quando foi dada a partida utilizando licor branco como substrato, o reator anaeróbico apresentava uma concentração de biomassa (suspensa e fixa) de 3,3 g.SSV.L⁻¹ e o reator aeróbico de 1,6 g.SSV.L⁻¹. Depois de sete meses de trabalho com o substrato 1, a biomassa no reator anaeróbico alcançou uma concentração de 5,5 g.SSV.L⁻¹ e no reator aeróbico de 6,5 g.SSV.L⁻¹. A eficiência no reator anaeróbico foi cerca de 30% em taxas de carregamento orgânico de 7 kg.DQO_{sol}.m⁻³.d⁻¹; globalmente, foi alcançada uma eficiência de 60%. Entretanto, quando passou a ser utilizado o substrato 2, a eficiência de remoção de DQO solúvel passou a variar de 10% a 25% no reator anaeróbico e de 5% a 15% no reator aeróbico. Os reatores foram operados com tempo de detenção hidráulica na média de 24 a 8 horas para cada um (JAHREN *et al.*, 1999).

Segundo os autores, pode haver diferentes razões para as taxas de remoção abaixo da expectativa, que entretanto, não foram bem estabelecidas. O processo pode ter sido inibido por componentes da água residuária, limitação de nutrientes, ou as frações biodegradáveis dos dois substratos eram diferentes.

Jahren *et al.* (1999) analisaram a taxa de DQO solúvel removida como função da taxa de carregamento biodegradável para o substrato 1, e verificaram que a capacidade máxima do processo anaeróbico não foi alcançada durante o estudo. De acordo com os autores, a relação DQO_{solúvel}/DBO₅ para o substrato foi cerca de sete, indicando a presença de algum composto apenas levemente ou não completamente biodegradável.

Baseado em Rintala & Puhakka (1994), a relação típica de DQO/DBO para efluente de indústria de polpagem termomecânica é de 2 a 2,3.

As concentrações de AGV no efluente do reator anaeróbico foram altas e não degradadas no reator aeróbico, clara indicação que o processo aeróbico sofreu inibição considerando que a hidrólise é normalmente uma etapa limitante da degradação aeróbia

²¹Deve-se salientar que na polpação termomecânica não são adicionados produtos químicos para auxiliar a polpação. Os compostos químicos encontrados nos efluentes são apenas as essências da própria madeira.

(HENZE *et al.*; 1995²² *apud* JAHREN *et al.*;1999). Os sólidos no efluente aeróbio podem também ser originados da hidrólise de sólidos suspensos no efluente anaeróbio. De acordo com Jahren *et al.* (1999), o licor branco utilizado nesse trabalho apresentou altas concentrações de material pouco ou não biodegradável, não sendo representativo dos efluentes das indústrias de polpa termomecânica em geral. Assim, de acordo com os autores, os resultados demonstraram que o reator anaeróbio termofílico, seguido por aeróbio, pode ser viável para o tratamento termomecânico termofílico de água branca.

Não foram encontrados na literatura outros trabalhos, além do citado, utilizando sistema combinado termofílico.

3.7. Fatores que afetam o crescimento microbiano em sistemas de tratamento biológico

Como citado anteriormente, o tratamento biológico termofílico é utilizado normalmente quando o efluente a ser tratado apresenta-se em alta temperatura, caso de muitas indústrias. Porém, a maioria delas, quando utiliza o tratamento biológico, resfria o efluente para que ele seja tratado. Portanto, até mesmo em escala de laboratório, é difícil de obter-se lodo termofílico para inoculação. Assim, na maioria dos experimentos, os reatores são inoculados com lodo mesofílico e a temperatura é aumentada gradativamente. Há casos porém em que o aumento da temperatura é feito subitamente, em um só passo.

Logo, fatores que controlam o crescimento dos microrganismos devem ser cuidadosamente analisados para monitorar o sistema, verificando a adaptação à condição termofílica. Dentre esses fatores, merecem destaque: os nutrientes, a temperatura de operação, o tempo de detenção hidráulica e o pH, incluindo a acidez e alcalinidade. Outros parâmetros são importantes: a concentração do substrato afluente, a taxa de carregamento orgânico, oxigênio disponível e a toxicidade (GUERRERO *et al.*,1999; SPRINGER, 1993).

Considerando o controle microbiano, de acordo com Brock & Madigan (1988) quatro fatores apresentam papel claro neste controle: temperatura, pH, disponibilidade de água e oxigênio.

²²HENZE, M.; HARREMÖES, P.; LACOUR JANSEN, J.; ARVIN, E. (1995). *Wastewater treatment: biological and chemical process*. Springer, Berlin.

De acordo com Lapara & Alleman (1999), para o tratamento aeróbio termofílico alguns níveis ótimos de parâmetros fundamentais como: temperatura, concentração de oxigênio dissolvido e pH não foram bem estabelecidos. Alguns trabalhos revelam o efeito da temperatura em processos de tratamento biológico termofílico, entretanto, os efeitos do oxigênio dissolvido e pH não foram reportados na literatura técnica.

3.7.1. Nutrientes

Entre os nutrientes necessários para o crescimento bacteriano está incluída grande quantidade de carbono, sendo que na água residuária a ser tratada, a matéria orgânica a ser removida serve como essa fonte.

Nitrogênio e fósforo também são nutrientes importantes e, se necessário, devem ser adicionados de forma a suprir as quantidades recomendadas para o processo anaeróbio (relação DQO:N:P de 500:5:1) ou aeróbio (relação DBO:N:P de 100:5:1).

Deve ser ressaltado que as taxas de metabolização do substrato são dependentes da disponibilidade de nutrientes e a taxa específica de utilização pode ser multiplicada quando os nutrientes encontram-se em excesso. Os efeitos tóxicos também são agravados por limitações nutricionais.

Em geral, o crescimento da biomassa termofílica em sistemas anaeróbios é similar àquele apresentado pelos microrganismos mesofílicos. Os maiores requerimentos para manutenção e alta taxa de morte em sistemas termofílicos podem resultar em menor crescimento da biomassa (SUNDARAM, 1986).

As arqueas metanogênicas necessitam de suplementos que são fatores de crescimento, como nitrogênio e elementos traço (OREMLAND, 1988²³ *apud* JAHREN *et al.*, 1999).

De acordo com Kim *et al.* (2002b), estudos realizados têm demonstrado que o crescimento dos microrganismos termofílicos anaeróbios, por unidade de substrato, é baixo. A taxa de decaimento, duas vezes maior que a das bactérias mesofílicas, pela tendência de lise das células sob condições termofílicas (SPEECE, 1996²⁴ *apud* KIM, 2002) e o alto requerimento de energia para manutenção das propriedades moleculares específicas de reações enzimáticas em temperaturas termofílicas, são responsáveis pelo baixo crescimento (ZEIKUS, 1979²⁵ *apud* KIM, 2002).

²³OREMLAND, R. S. (1988). Biogeochemistry of methanogenic bacteria. In: ZEHNDER, A. J. B. *Biology of Anaerobic Bacteria*. Wiley, New York, p. 641-705.

²⁴SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Nashville, TN: Archae Press, 1996.

²⁵ZEIKUS, J.G. (1979). *Thermophilic bacteria: ecology, physiology, and technology*. *Enzyme Microb Technol* 1979;1:243-51.

Segundo Lapara & Alleman (1999), as bactérias mais prováveis de proliferação em reatores aeróbios termofílicos apresentam, comumente, exigências nutricionais únicas e específicas. Esta teoria é confirmada por Tripathi & Allen (1999) que, em experimentos utilizando reatores aeróbios operando em temperaturas mesofílica e termofílica, concluíram que as comunidades microbianas dos reatores com temperaturas mais elevadas eram mais seletivas e usavam uma limitada faixa dos nutrientes disponíveis, expressos como DQO.

3.7.2. Temperatura de operação

A temperatura é um dos mais importantes fatores ambientais que influenciam no crescimento e na sobrevivência dos microrganismos. Com o aumento da temperatura, as reações químicas e bioquímicas podem ocorrer em maiores taxas, acelerando o crescimento. Entretanto, temperatura além da máxima pode danificar, irreversivelmente, proteínas, ácidos nucleicos e outros componentes celulares. Para todos os organismos existem temperaturas mínimas, abaixo das quais o crescimento não ocorre; temperaturas ótimas nas quais o crescimento é mais rápido e temperaturas máximas, acima das quais o crescimento não é possível (BROCK & MADIGAN, 1988).

Vários experimentos com culturas puras ou biomassa complexa documentaram que termofílicas anaeróbias, não metanogênicas e populações metanogênicas têm diferentes requerimentos de temperatura com relação ao crescimento ótimo (AHRING *et al.*, 2001).

Segundo Zeikus & Winfrey (1976)²⁶ *apud* Vazoller (1995), a faixa de temperatura das arqueas metanogênicas é ampla, sendo observada produção de metano em temperaturas de 40°C a 55°C, com rendimento ótimo entre 35°C e 42°C. Porém Wiegel (1992)²⁷ *apud* Ahring *et al.* (2001), considerou a faixa de atividade dos grupos microbianos metanogênicos distinta e estreita, quando comparada à das bactérias termofílicas, hidrolíticas e fermentativas, que apresentam crescimento ótimo em ampla faixa de temperatura, entre 55°C e 70°C.

A temperatura afeta o equilíbrio de ionização, a solubilidade do substrato e até mesmo a biodisponibilidade de ferro (SPEECE, 1996), afetando também diretamente a velocidade específica de utilização do substrato. Porém, a velocidade global de remoção

²⁶VAZOLLER, R. F. (1995). Avaliação do ecossistema microbiano de um biodigestor anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, operado com vinhaça sob condições termofílicas. Tese (doutorado). Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 259p.

²⁷WIEGEL J. (1992) *The obligately anaerobic thermophilic bacteria*. In Thermophilic Bacteria, ed J. K. Kristjansson, pp. 105–184. CRC Press, Boca Raton, FL.

de substrato é proporcional ao produto da velocidade específica pela concentração de microrganismos ativos no reator. Assim, o desempenho do reator dependerá da sua capacidade de reter a biomassa em seu interior, em diferentes temperaturas (CAMPOS *et al.*, 1999).

A susceptibilidade para flutuações na temperatura diminui consideravelmente se a biomassa for imobilizada em grânulos. Esse fenômeno pode ser atribuído à limitação do substrato por resistência de difusão. Se a taxa de conversão do substrato nas camadas externas do grânulo for maior que a taxa de transporte de massa para camadas mais internas, somente parte do grânulo poderá contribuir para o processo de conversão. A profundidade de penetração nos grânulos, na verdade, depende da temperatura que determina a atividade máxima da biomassa e de vários fatores, como: concentração de substrato na fase líquida, tipo e tamanho dos grânulos; densidade e distribuição da biomassa ativa nos grânulos (VAN LIER *et al.*, 1996).

Não é claro o efeito da temperatura na afinidade intrínseca pelo substrato em metanogênicas termofílicas dispersas, mas sabe-se que tem forte efeito na taxa máxima de conversão de AGV em lodo metanogênico termofílico. (VAN LIER *et al.*, 1996).

Ahring *et al.* (2001) avaliaram o efeito do aumento da temperatura de 55^oC para 65^oC no desempenho e na dinâmica de uma população microbiana anaeróbia. Esse trabalho foi feito em escala de laboratório, utilizando reatores com volume útil de três litros, agitados continuamente e alimentados com estrume de gado, com taxa de carregamento de três gramas de sólidos voláteis por litro do volume de reator por dia. O tempo de detenção hidráulica foi de quinze dias. A estabilidade do reator foi obtida em um período de quarenta e cinco dias, para ambas as temperaturas.

Segundo os autores, o aumento da temperatura apresentou efeitos negativos no desempenho do digestor e na atividade microbiana. Houve um imediato distúrbio no balanço entre fermentativas, microrganismos produtores de ácidos e consumidores de ácidos envolvidos na metanogênese.

De acordo com Ahring *et al.* (2001), baseados em outros autores, na digestão anaeróbia, os caminhos metabólicos encontrados parecem ser idênticos para as condições mesofílicas e termofílicas. Entretanto, a degradação de carboidratos sob condições termofílicas tem apresentado menor produção de metabólitos fermentados.

Os autores concluíram que os altos níveis de ácidos voláteis, o acúmulo inicial e persistente e a queda simultânea na produção de metano, indicam que a degradação de

ácidos voláteis e o consórcio metanogênico foram severamente afetados pelo aumento na temperatura e que essas populações são incapazes de balancear a atividade da população fermentativa. Por outro lado, a alta temperatura operacional não reduziu significativamente a eficiência da hidrólise microbiana e fermentativa. A acidificação, levemente menor a 65⁰C, e valores muito similares encontrados para a produção de metano, indicam que a menor produção de metano a 65⁰C é resultado da incapacidade do consórcio metanogênico de, eficientemente, converter ácidos em alta temperatura.

O fato da capacidade de acidificação das populações fermentativas e hidrolíticas não terem sido significativamente afetadas pode, provavelmente, ser explicado por uma maior taxa metabólica de populações termófilas e extremófilas de bactérias hidrolíticas e fermentativas com aumento de temperatura (AHRING *et al.*, 2001).

Do ponto de vista termodinâmico, um aumento da temperatura faz com que a reação de oxidação dos ácidos orgânicos seja mais favorável e reduz a produção de energia da reação de redução do hidrogênio (AHRING *et al.*, 2001).

Como já citado, alguns autores (CHERNICHARO, 1997; KUGELMAN & GUIDA, 1989²⁸ *apud* KIM *et al.*, 2002; GUERRERO *et al.*, 1999; DINSDALE *et al.*, 1997a) reportaram os sistemas termofílicos como mais sensíveis a mudanças na temperatura, que sistemas mesofílicos.

Entretanto, de acordo com os resultados obtidos por Lau & Fang (1997), microrganismos termofílicos expostos a um aumento de temperatura foram capazes de recuperar a atividade metanogênica em torno de uma semana, após ser restabelecida a temperatura para a faixa ideal termofílica.

Lau & Fang (1997) estudaram o efeito de um choque de temperatura na atividade de biogrânulos termofílicos de dois reatores UASB que tratavam água residuária contendo 9450 mg.L⁻¹ de sacarose.

Os reatores operavam com tempo de detenção hidráulica de 24 horas, em temperatura de 55⁰C, e eficiência de remoção de DQO variando de 85% a 90%. Um dos reatores foi submetido a aumento de 10⁰C na temperatura por oito dias, enquanto o outro reator, a redução da temperatura para 37⁰C por 16 dias (LAU & FANG, 1997).

Os resultados obtidos por Lau & Fang (1997) indicaram que os microrganismos termofílicos no primeiro reator perderam a atividade metanogênica após serem expostos ao aumento de temperatura. Entretanto, foram capazes de recuperar completamente essa

²⁸KUGELMAN IJ, GUIDA VG. (1989). Comparative evaluation of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. EPA/600/S2-89/001, agosto 1989.

atividade oito dias depois da temperatura ser retornada para 55^oC. A eficiência de remoção de DQO caiu de 85% para valores abaixo de 60% após os oito dias, permanecendo nesses valores por cinco dias, quando voltou a aumentar. A eficiência atingiu 87% oito dias depois de ter voltado ao valor inicial, mas se manteve instável nas duas semanas seguintes.

Comparando-se os resultados desse trabalho com outros da literatura, os autores concluíram que os microrganismos termofílicos parecem ser mais resistentes ao aumento de temperatura do que os mesofílicos. No reator onde houve o decréscimo da temperatura de 55^oC para 37^oC, após cinco dias de operação a eficiência caiu de 90% para 40%. Depois disso, a temperatura foi mantida em 37^oC e a eficiência de remoção foi gradualmente aumentando, atingindo eficiência de 70% quinze dias após o decréscimo da temperatura. Os grânulos do reator UASB, depois de alguns dias de aclimatação à temperatura de choque, adaptaram-se à baixa temperatura.

Assim, os autores Lau & Fang (1997) concluíram que a mudança súbita da temperatura resultou em remoção deficiente de DQO e perda da biomassa, além de queda no pH e acúmulo de ácidos, particularmente propiônico. Porém, os reatores foram capazes de recuperar a eficiência com a alcalinização do meio e o retorno da temperatura para 55^oC. Os testes de atividade metanogênica específica mostraram que o aumento da temperatura desfavoreceu mais os grânulos que o decréscimo.

Segundo Lau & Fang (1997), baseados em outros autores, o efeito da temperatura de choque dependerá da temperatura induzida, do tempo de exposição e da composição bacteriana do lodo.

Em reatores biológicos aeróbios, operando em temperatura de 50^oC, foi verificado por Barr *et al.* (1996) os efeitos de mudanças bruscas na temperatura. A rápida redução da temperatura resultou em perturbação temporária da eficiência de tratamento, proporcional à magnitude da redução de temperatura. Depois de reduções repentinas na temperatura de operação (7^oC; 16,5^oC; 32^oC e 40,5^oC), verificou-se que pequenos choques na temperatura não apresentaram efeitos prejudiciais ao desempenho do reator, mas os maiores sim. Para as reduções menores (7^oC e 16,5^oC) a recuperação ocorreu em período de 12 a 24 horas. Aproximadamente 72 horas foram necessárias para a recuperação do sistema às duas maiores reduções (32^oC e 40,5^oC).

Tripathi & Allen (1999) avaliaram em seu trabalho o efeito da temperatura na comunidade microbiana aeróbia (trabalho citado no item 3.6.2.2). Para isso, utilizaram

técnicas de biologia molecular (método proposto por Victorio *et al.*, 1996) e concluíram que a comunidade microbiana formadora da estrutura do lodo aeróbio do reator SBR a 35^oC era distinta da submetida a 60^oC. Também concluíram que os reatores que operavam a 55^oC e 60^oC possuíam comunidades semelhantes. Para os autores, a comunidade microbiana aeróbia desenvolvida em altas temperaturas são mais seletivas.

3.7.3. Tempo de detenção hidráulica (θ_H)

O tempo de detenção hidráulica define o tempo que a microbiota terá para metabolizar o substrato. De acordo com Speece (1996), para que ocorra o tratamento microbiológico, deve-se proporcionar tempo de contato compatível com a natureza do substrato, a qual reflete o grau de dificuldade dos microrganismos em degradá-lo. Ácidos graxos voláteis simples, de baixa massa molecular; açúcares e álcoois podem ser metabolizados em minutos, enquanto, substâncias complexas ou moléculas cloradas podem necessitar de horas ou dias. Além disso, de acordo com o autor citado, outros fatores interferem na determinação do melhor tempo de detenção hidráulica, como a fonte do inóculo e as condições ambientais.

O efeito do tempo de detenção hidráulica no desempenho de um reator aeróbio termofílico foi analisado por Barr *et al.* (1996). Os autores alteraram o tempo de detenção hidráulica e o tempo de retenção de sólidos nos reatores para determinar as condições ótimas de operação.

Em geral, foi observado por Barr *et al.* (1996) que a eficiência de remoção de DQO era mais fortemente influenciada pelo tempo de detenção hidráulica (θ_H) do que pelo tempo de retenção de sólidos (TRS). Para cada TRS, a eficiência do tratamento em termos de remoção de DQO diminuía com a redução do tempo de detenção hidráulica, como era esperado, dado o aumento da relação alimento/microrganismo.

Considerando os dados de eficiência de remoção de DBO, parece que o impacto negativo do menor tempo de detenção hidráulica é mais pronunciado em menores tempos de retenção de sólidos (BARR *et al.*, 1996).

O tempo de detenção hidráulica também pode ser alterado de forma a otimizar a biodegradação em reatores biológicos mesofílicos e termofílicos.

Guerrero *et al.* (1999) utilizaram o tempo de detenção hidráulica e a temperatura para otimizar a hidrólise e acidogênese de efluente de indústria de alimentos com altos

conteúdos de sólidos e de proteínas. Assim, um reator mesofílico (37^oC) e um reator termofílico (55^oC) sofreram alterações no tempo de detenção hidráulica de 6 horas para 48 horas, visando encontrar o valor ótimo para otimização da hidrólise-acidogênese.

Os resultados obtidos por Guerrero *et al.* (1999) indicaram que as eficiências máximas de remoção de SSV foram obtidas em ambos os reatores operando com tempo de detenção hidráulica de 24 horas (58% e 46% para o reator termofílico e mesofílico, respectivamente).

A eficiência de remoção de sólidos suspensos voláteis foi o fator chave para a seleção do tempo de detenção hidráulico ótimo, no caso, 24 horas de acordo com os resultados (GUERRERO *et al.*, 1999).

3.7.4. pH

A faixa de pH em que a população bacteriana normalmente consegue sobreviver em estações de tratamento de águas residuárias varia de 5 a 9, com uma faixa ótima de operação próxima a valores neutros, cerca de 6,5 a 7,5.

As bactérias produtoras de ácido são menos sensíveis ao pH que as metanogênicas, podendo se mostrar bastante ativas mesmo em valores de pH em torno de 4,5, tendo crescimento ótimo na faixa de pH entre 5,0 a 6,0. A operação de reator anaeróbio com pH constantemente abaixo de 6,5 ou acima de 8,0 pode ocasionar diminuição significativa da taxa de produção de metano.

Na digestão anaeróbia ocorre interação comensal entre os microrganismos metanogênicos e as acidogênicos, sendo que as primeiras dependem do substrato fornecido pelas últimas (CHERNICHARO, 1997).

Os ácidos orgânicos e hidrogênio produzidos pelas bactérias acidogênicas são transformados pelas metanogênicas em produtos finais gasosos, metano e gás carbônico. Assim, número suficiente de metanogênicas ou condições ambientais não favoráveis, impedirão a utilização dos ácidos na mesma taxa em que são produzidos, acumulando-os no sistema, consumindo rapidamente a alcalinidade, e provocando queda do pH (CHERNICHARO, 1997).

Segundo Chernicharo (1997), a identificação de cada ácido presente no reator poderá indicar qual tipo de arquea metanogênica está sendo afetada no tratamento.

O pH pode variar durante a acidogênese, porque o sistema tende a tamponar em valores de pH na média de 5 a 7, se nenhum controle for efetuado. O pH final dependerá

das condições ambientais existentes no reator, mas, principalmente, da natureza da água residuária (ALEXIOU *et al.*, 1994).

Segundo Guerrero *et al.* (1999), a acidificação em reatores anaeróbios também é fortemente afetada pela temperatura, de acordo com a “lei de Arrhenius”, mas há divergências acerca da melhor temperatura para otimização desse passo, tanto na faixa mesofílica (30^oC a 37^oC) quanto na termofílica (50^oC a 60^oC).

Considerando-se reatores aeróbios termofílicos, segundo Lapara & Alleman (1999), não há trabalhos sobre o efeito do pH nesses sistemas, como citado anteriormente.

3.7.5. Outros fatores

A presença de compostos tóxicos em reatores biológicos pode destruir a população bacteriana, bem como inibir seu crescimento, dependendo da concentração. Entretanto, na maioria dos casos, a população microbiana pode se adaptar à presença do tóxico e tolerar altas concentrações, sem inibição.

A presença de sulfato no reator anaeróbio pode causar problemas pela produção de sulfeto e pela competição pelos mesmos substratos (acetato e gás hidrogênio), que se estabelece entre as bactérias redutoras de sulfato e as metanogênicas. Porém, sulfato pode também favorecer, em contrapartida, o controle da pressão parcial de hidrogênio. As bactérias redutoras de sulfato, por apresentarem coeficiente de meia saturação de ácido acético menor que o das metanogênicas, levam vantagem nessa competição (FORESTI, 1987).

Para o tratamento aeróbio termofílico, é necessário identificar as condições ótimas de operação e o melhor método para fornecer oxigênio (LAPARA & ALLEMAN, 1999).

3.8. Taxa de transferência de oxigênio

Freqüentemente, apesar dos trabalhos já citados na literatura sobre utilização de sistemas biológicos termofílicos de tratamento, questiona-se se são realmente aeróbios, pela baixa concentração de saturação do oxigênio em altas temperaturas.

Os valores de saturação de oxigênio em água, como a maioria dos gases, diminuem com o aumento da temperatura, entretanto, os coeficientes de difusão do

oxigênio ($2,8 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 35°C comparado a $4,3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 55°C , calculado com a equação de Wilke-Chang⁷) mostram que são diretamente proporcionais à temperatura. Portanto, as taxas de transferência do oxigênio em altas temperaturas são esperadas ser tão boas ou até mesmo melhores que em condições mesofílicas.

Vogelaar *et al.* (2000), buscando verificar a viabilidade do tratamento biológico aeróbio de águas residuárias na indústria de papel reciclado, analisaram a taxa de transferência de oxigênio em diferentes temperaturas (20°C a 55°C), em águas de abastecimento e de processo desta indústria. Também foi analisada a taxa de transferência de oxigênio no lodo termofílico, a 55°C . Com os resultados, foi verificado que na água de abastecimento a taxa de transferência de oxigênio aumentou enquanto a concentração de saturação do oxigênio diminuiu 44% com o aumento da temperatura de 20°C para 55°C .

Os valores da taxa de transferência de oxigênio, levemente menores na água de processo e no lodo termofílico comparativamente à água de abastecimento, foram causados pelas menores concentrações de saturação de oxigênio nesses líquidos. Os valores dos coeficientes globais de transferência de oxigênio nestes líquidos não diferiram significativamente dos valores encontrados para água de abastecimento (VOGELAAR *et al.*, 2000).

Em geral, foi concluído que a taxa de transferência de oxigênio somente é levemente afetada pela temperatura do líquido. Esse efeito poderia ser ligeiramente positivo, negativo ou nulo, dependendo do diâmetro da bolha e do tipo do reator (VOGELAAR *et al.*, 2000).

No trabalho de Barr *et al.* (1996), foi feita uma comparação entre a taxa de utilização de oxigênio em reator mesofílico (35°C) e termofílico (41°C a 50°C). As medidas no reator termofílico foram tomadas a 45°C . Foi verificada menor média da taxa de utilização de oxigênio durante o período em que o reator operou em alta temperatura. Esse decréscimo pode indicar redução na atividade microbiana. Deve ser ressaltado entretanto que há limitações impostas pela sensibilidade do medidor de oxigênio em temperaturas iguais ou superiores a 45°C .

3.9. Experiências no Departamento de Hidráulica e Saneamento no tratamento biológico mesofílico para água residuária das indústrias de papel e celulose

No Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (USP) inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando o tratamento de esgotos sanitários e de águas residuárias industriais, buscando, além da eficiência no tratamento, decréscimos nos custos de implantação e de operação, e, em alguns casos, reuso. Considerando os efluentes da indústria de papel e celulose, em 1991 foi iniciada essa linha de pesquisa, com a abordagem de diferentes pontos no tratamento.

Por exemplo, Carrha em 1991, estudou a remoção de cor de um efluente sintético, com altas concentrações de lignina, utilizando o método eletrolítico, empregando eletrodos de alumínio, aço carbono, aço inoxidável e grafite, em reatores de fluxo descontínuo, para determinação do ponto ótimo de funcionamento.

Em 1993, Guaglianoni também estudou a remoção eletrolítica de cor, porém utilizou efluentes da fase de extração cáustica do processo de branqueamento e efluentes simulados em laboratório, empregando eletrodos de alumínio e de aço carbono, em reatores de batelada e de escoamento contínuo, variando a densidade de corrente e o tempo de detenção.

Em 1995, Buzinni prosseguiu nesse estudo da remoção eletrolítica de cor em efluentes simulados utilizando eletrodos de alumínio em reator de escoamento contínuo, seguido por câmara de clarificação. Nesse trabalho foi confirmado que o processo eletrolítico é viável tecnicamente para a remoção de cor de águas residuárias provenientes de indústrias de papel e celulose, enfatizando entretanto, a necessidade de outros estudos para otimização do reator de escoamento contínuo.

Lima (1996), buscando maior eficiência no tratamento de efluentes de indústrias de papel, que permitissem também a possibilidade de reuso de água e recuperação de parcela das fibras presentes nesses efluentes, operou uma unidade laboratorial e uma instalação piloto de flotação por ar dissolvido, instaladas junto à São Carlos S/A Indústria de Papel e Embalagens, estudando a influência da aplicação de coagulante, da taxa de aplicação superficial e da quantidade de ar fornecida na distribuição do tamanho das fibras recuperadas, visando a obtenção de flotação seletiva de fibras de maior tamanho.

Rosa (1997) avaliou os efluentes das etapas de processo e de tratamento de cinco fábricas de celulose integradas ou não com fábricas de papel, verificando a mutagenicidade, através de ensaio de curta duração com *Salmonella typhimutium*, utilizando o teste de Ames. Dentre os resultados obtidos, de interesse para o presente trabalho, foi demonstrado que os efluentes do primeiro estágio de branqueamento das fábricas kraft e também da fábrica quimiotermodinâmica, são potenciais geradores de mutagenicidade. E que as estações de tratamento de efluentes com sistemas biológicos demonstraram-se eficientes em reduzir e até mesmo eliminar a mutagenicidade contida nos efluentes de processo.

Nolasco, em 1998, avaliou a possibilidade de utilização de um sistema de tratamento de águas residuárias da indústria de celulose e papel, por um processo de lodos ativados com recirculação total do lodo excedente, após sua desintegração, como alternativa às formas de tratamento de lodo existentes, através da redução da geração de lodo na própria estação de tratamento de efluentes.

Em 1998, Guaglianoni estudou a degradação anaeróbia de dois compostos organoclorados presentes nos efluentes do processo de branqueamento de uma indústria de papel e celulose: o tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol. Sedimentos do Ribeirão de Caldas e marinhos foram dopados com concentrações conhecidas dos compostos.

Nessa linha de pesquisa com organoclorados, foram feitos dois outros trabalhos: Pironel, em 1999, estudou a redução da carga orgânica e a geração de compostos organoclorados relacionados à substituição gradativa de cloro por dióxido de cloro nas seqüências de branqueamento da polpa celulósica, obtendo redução nos valores de cor real, DQO, AOX (halogênios orgânicos adsorvíveis) e toxicidade aguda nos filtrados dos estágios da cloração e extração alcalina da indústria Jari Celulose.

Em 2000, Buzinni avaliou durante 635 dias de operação contínua, os desempenhos de dois reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), em escala de bancada, tratando licor negro diluído puro e misturado a cinco organoclorados, atingindo concentração máxima de mistura igual a 15 mg.L⁻¹.

Nalim (2001) utilizou um sistema com reator anaeróbio, seguido por flotação por ar dissolvido e tratamento com membranas, visando a reutilização de água em indústrias de papel e celulose.

Em continuação, dada a importância do tratamento dos efluentes da indústria de papel e celulose, considerando toda a experiência acumulada citada, além das

experiências obtidas por outros pesquisadores utilizando tratamento termofílico, foi proposto este trabalho, que foi desenvolvido no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

3.10. Considerações gerais sobre o presente trabalho

A idéia inicial neste experimento era prosseguir na linha de trabalho de Nalim (2001), procurando fechar o circuito de águas na indústria de celulose, com base também nos resultados obtidos nos trabalhos feitos no Departamento de Hidráulica e Saneamento, citados no item anterior.

O trabalho foi feito utilizando um sistema combinado de reatores anaeróbio e aeróbio operando em faixa termofílica. A escolha pelo sistema combinado anaeróbio-aeróbio teve por objetivo otimizar o processo de tratamento do efluente, potencializando as vantagens de cada tratamento, baseada em dados da literatura (item 3.4. desta revisão) e em bons resultados obtidos em trabalhos anteriores utilizando o reator anaeróbio UASB (BUZZINI, 2000) e o reator aeróbio de lodos ativados (NOLASCO, 1998) para tratamento de efluente simulado da indústria de pasta celulósica.

Como tratava-se de um primeiro trabalho de avaliação das potencialidades do uso do sistema combinado operado em faixa de temperatura termofílica, foi realizado em escala de bancada.

O substrato foi preparado em laboratório, com licor negro diluído. Na indústria de pasta de celulose não branqueada, o licor negro puro raramente é direcionado à estação de tratamento; em geral, recebe tratamento termoquímico para reaproveitamento de insumos. Entretanto, esse licor pode simular satisfatoriamente o efluente dessas indústrias porque contém os reagentes utilizados no processo da fabricação da pasta de celulose e os subprodutos gerados na decomposição dos constituintes da madeira, como descrito no item 3.2. Além disso, segundo Buzzini (2000), o licor negro já foi empregado por outros pesquisadores como base para a composição de efluente sintético de indústrias integradas de papel e celulose ou apenas de pasta celulósica, mostrando-se adequado.

No caso deste trabalho, o efluente simulou o de fábricas de celulose não branqueada, pois não foram adicionados organoclorados ao substrato. Buscava-se assim, eliminar qualquer tipo de interferência nos resultados pela introdução de compostos

tóxicos, visto que o objetivo principal do trabalho foi o de verificar a viabilidade do tratamento termofílico do efluente simulado da indústria de pasta de celulose.

A avaliação dos desempenhos dos reatores operando em faixa mesofílica e termofílica foi feita em função da remoção de matéria orgânica expressa em DQO e também das concentrações de ácidos, alcalinidade, composição do biogás do reator anaeróbico, oxigênio disponível no reator aeróbico, bem como exames microbiológicos de ambos os reatores.

4. MATERIAL E MÉTODOS

“Estar preparado para qualquer situação exige que a pessoa seja capaz de cortar um nó... Pois nem tudo pode ser desamarrado.”

Henri Frédéric Amiel

4.1. Introdução

Neste capítulo é apresentada a descrição do sistema experimental, bem como o material e os métodos empregados para o monitoramento físico-químico e microbiológico do sistema.

O trabalho experimental foi dividido em várias etapas:

→ Avaliação da taxa de transferência de oxigênio em água e em água residuária sintética simulando o efluente da indústria de pasta de celulose não branqueada, com DQO de aproximadamente 1400 mg.L^{-1} , no reator de lodos ativados, em diferentes temperaturas (5, 15, 25, 35 e 45°C) e vazões de aeração (15, 30, 45 e 60 L.h^{-1}), correspondendo a taxas de aeração de 2,5; 5,0; 7,5 e $10,0 \text{ L.h}^{-1}\text{L}^{-1}$.

→ Paralelamente ao primeiro passo, foi inoculado o reator anaeróbico e mantido em temperatura ambiente, tendo sido a DQO aumentada de 400 mg.L^{-1} até a DQO de trabalho, em torno de 1400 mg.L^{-1} ; e o tempo de detenção reduzido de 40 horas para 24 horas;

→ Inoculação e partida do reator de lodos ativados;

→ Aumento gradual da temperatura com monitoramento por meio de análises físico-químicas e exames microbiológicos;

→ Análises microbiológicas complementares: coloração das filamentosas do reator aeróbico, microscopia eletrônica de varredura e número mais provável de microrganismos metanogênicos em amostras de lodo dos reatores anaeróbico e aeróbico termofílicos;

→ Finalmente, um teste com o aumento súbito da temperatura para 55⁰C, tendo os reatores sido inoculados em escala de laboratório e monitorados por meio de análises físico-químicas.

4.2. Aparato Experimental

4.2.1. Sistema combinado de tratamento

O sistema experimental de reatores biológicos em escala de bancada foi montado no Laboratório de Processos Biológicos, Escola de Engenharia de São Carlos. O sistema era composto por um reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente, alimentando, continuamente, um reator aeróbico de lodos ativados (Figura 4.1).

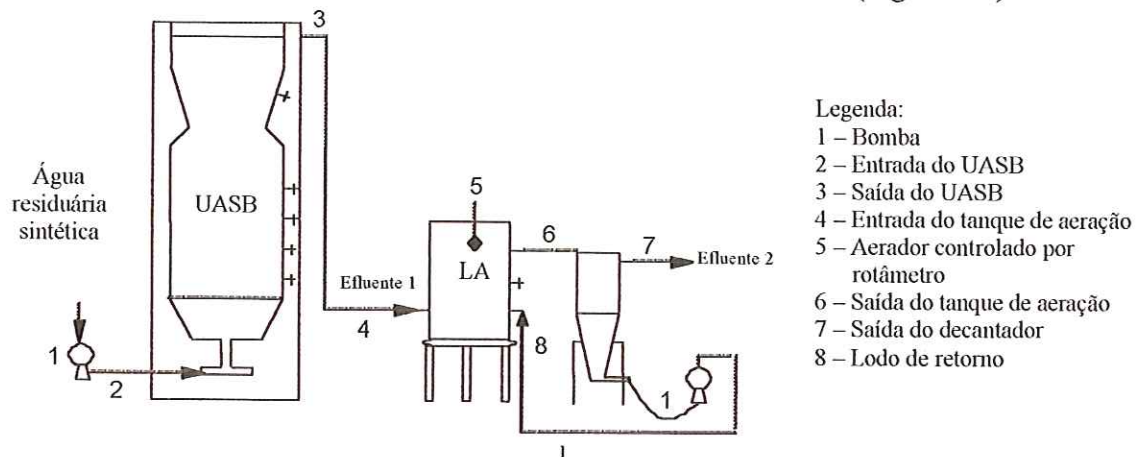


FIGURA 4.1. Fluxograma do sistema de tratamento empregado neste trabalho.

Os reatores foram mantidos em uma cabine construída com madeira, e revestida internamente com isopor, para manter a temperatura. Inicialmente, os reatores foram operados em temperatura ambiente. Posteriormente, o controle foi feito pela utilização de termostato que controlava duas resistências e de ventilador médio, marca Britania B20, com potência de 80 W. O controle da temperatura foi um ponto de grande importância para este trabalho e será discutido posteriormente.

A alimentação dos reatores, bem como a recirculação de lodo no reator aeróbico foi feita utilizando-se bombas dosadoras da Marca Prominent, série Gama 4, tipo 1002, vazão com máxima contrapressão de 2,3 L.h⁻¹ e altura de sucção de 6 m.c.a.

4.2.1.1. Sistema anaeróbico

O reator anaeróbico empregado foi o UASB. Este reator foi introduzido no departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos pelo

prof. Eugênio Foresti, em 1987. A partir daí foi utilizado em diversos trabalhos de mestrado e doutorado. Anteriormente a este trabalho, para tratamento de água residuária sintética de indústria de pasta de celulose branqueada e não branqueada foi utilizado no doutoramento de Buzzini (2000).

Este reator, do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), apresentava volume total de 10,5 litros. As faces frontal e dorsal do reator eram de acrílico transparente e as faces laterais de aço inoxidável.

O reator possuía, na lateral, 6 pontos de amostragem, partindo da base, a: 14 cm (ponto 1), 24 cm (ponto 2), 34 cm (ponto 3), 59 cm (ponto 4) e 73 cm (ponto 5), de acordo com o esquema apresentado na Figura 4.2.

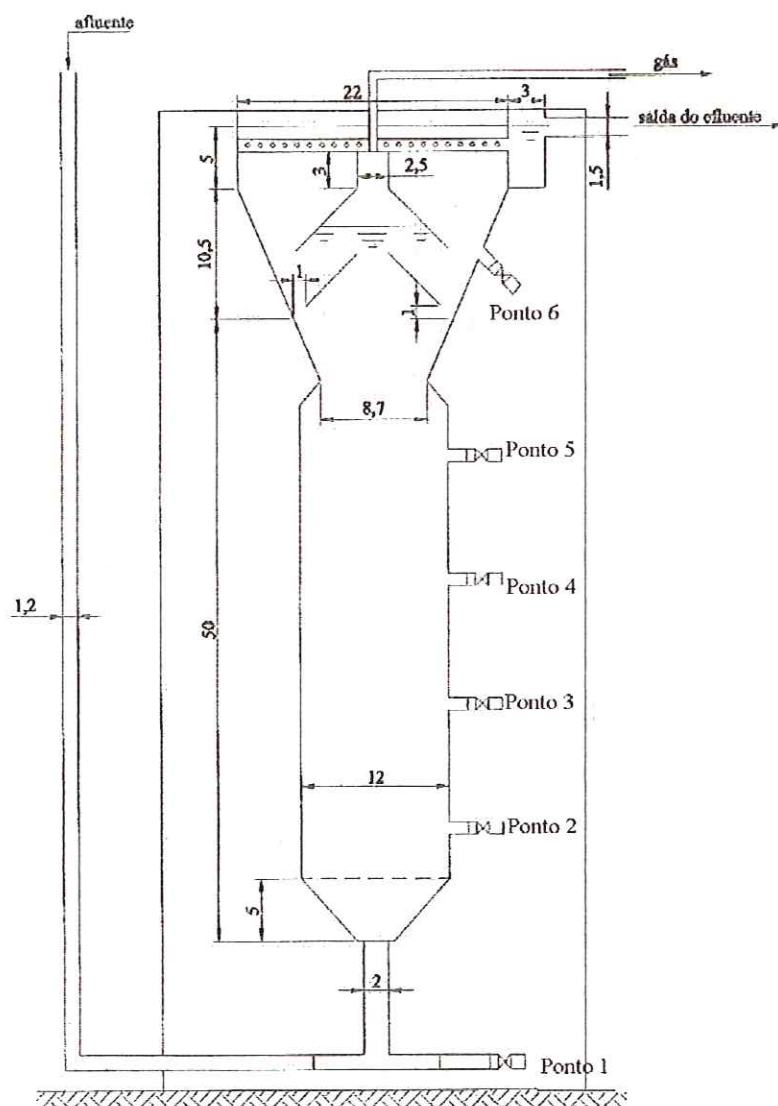


FIGURA 4.2. Esquema do reator UASB empregado e pontos de amostragem.

As amostras para as análises físico-químicas do efluente foram coletadas na saída do reator UASB até o início da alimentação do reator de lodos ativados, quando passaram a ser coletadas no ponto 6.

As amostras para análise microbiológica foram sempre coletadas no ponto 2.

Um selo hídrico externo foi utilizado para permitir a interface gás-líquido.

4.2.1.2. Sistema aeróbio

Esse sistema era composto pelo reator de lodos ativados utilizado no trabalho de Parsekian (2003) e um decantador.

O tanque aeróbio de lodo ativado foi construído em acrílico transparente, com volume de 7 L e diâmetro de 15 cm.

A aeração utilizada foi a mesma de Parsekian (2003): um tubo de PVC, em cuja extremidade perfurada, foram encaixadas quatro pedras porosas (normalmente empregadas na aeração de pequenos aquários). A vazão de ar era fornecida por uma bomba de aquário, marca Big Air Super Pump A420, frequência de 60Hz. O volume de ar fornecido ao reator foi controlado por um rotâmetro montado pela Oficina Mecânica da Escola de Engenharia de São Carlos. As vazões de aeração inicialmente determinadas através de testes de transferência de oxigênio foram de 60 L.h⁻¹ na faixa mesofílica de operação e de 90 L.h⁻¹ na faixa termofílica de operação.

O controle da concentração de oxigênio foi feito por um oxímetro da marca Orion, modelo 850. A sonda do medidor foi mergulhada no tanque de aeração com a extremidade voltada para cima, evitando assim possíveis interferências que as bolhas de ar poderiam causar.

O sedimentador foi o mesmo utilizado por de Parsekian (2003): construído com cone Innhoff, de plástico, com volume total de 2,7 L, com duas saídas: para o efluente tratado e para recirculação do lodo, inicialmente com vazão de 0,2 L.h⁻¹. Com aproximadamente 20 dias de operação do reator de lodos ativados, a vazão de recirculação do lodo foi aumentada para 0,4 L.h⁻¹. Na Figura 4.3. é apresentado o esquema do reator aeróbio e do decantador empregados.

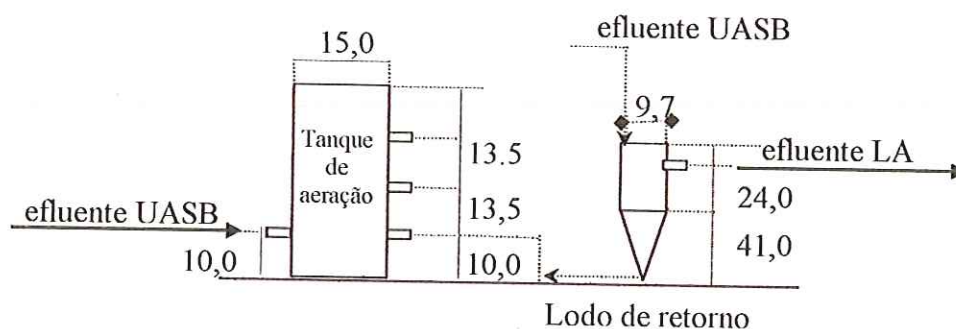


FIGURA 4.3. Esquema do reator de lodos ativados empregado (dimensões em cm).

Na Figura 4.4 é apresentada a foto do sistema completo em operação.

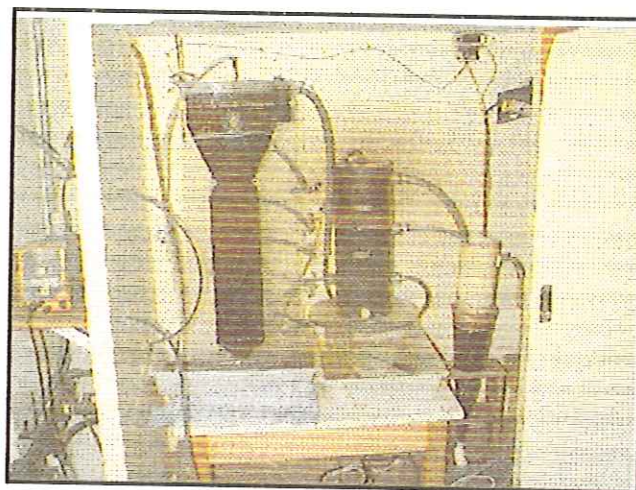


FIGURA 4.4. Sistema completo utilizado neste trabalho.

4.3. Água residuária sintética

A água residuária sintética utilizada na alimentação do reator anaeróbio foi preparada conforme BUZZINI (2000). Foram utilizados o licor negro concentrado e o intermediário. Inicialmente, pretendia-se trabalhar com uma única amostra de licor negro durante todo o trabalho experimental, pois, como apresentava carga orgânica elevada, um pequeno volume bastaria para atingir a DQO de trabalho. Desta forma, evitaria-se a introdução de incertezas decorrentes de variações no licor, que poderiam ser naturais ou provocadas por alterações durante o processo industrial de polpação.

Entretanto, o primeiro licor negro coletado foi o concentrado, com teor de 70% de sólidos. Esse licor foi de difícil caracterização e causou perda de sólidos no reator UASB.

Optou-se então pela utilização de um licor com menor concentração de sólidos. Foi coletado o licor negro intermediário²⁹, e assim buscou-se eliminar os problemas apresentados pelo concentrado. O licor negro intermediário foi coletado duas vezes durante a fase experimental.

O licor negro concentrado e os intermediários foram fornecidos pela indústria Votorantim Celulose e Papel, unidade de Luís Antônio (São Paulo) e estão caracterizados na Tabela 4.1. Esta indústria utiliza o processo Kraft e a madeira digerida é o eucalipto.

TABELA 4.1. Composição do licor negro usado no preparo do água residuária sintética.

Parâmetro	Licor negro		
	Concentrado	Intermediário (1)	Intermediário (2)
pH	13,6	13,6	13,0
DQO (mg.L ⁻¹)	350.000	278.000	233.000
DBO (mg.L ⁻¹)	80.275	108.835	100.687
Relação DQO/DBO	1:4,4	1:2,6	1:2,3
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	4.400	1.925	n.d.
Carbono orgânico total	58.270	89.800	50.100
Zn (mg.L ⁻¹)	1,8	1,6	n.d.
Pb (mg.L ⁻¹)	n.d.	4,7	n.d.
Cd (mg.L ⁻¹)	1,2	n.d.	n.d.
Ni (mg.L ⁻¹)	4,4	2,6	n.d.
Fe (mg.L ⁻¹)	8,8	10,0	n.d.
Mn (mg.L ⁻¹)	4,6	10,3	n.d.
Cu (mg.L ⁻¹)	1,58	0,03	n.d.
Cr (mg.L ⁻¹)	2,6	1,2	n.d.

Determinados volumes do licor, segundo a Tabela 4.2 (página 64) foram diluídos em balão volumétrico de 1,0 L. Posteriormente, o licor diluído foi transferido para um recipiente, recebendo extrato de levedura, cloreto de amônio e fosfato de sódio monobásico, de forma a suprir as quantidades de nitrogênio e fósforo recomendadas para o processo anaeróbio (relação DQO:N:P de 500:5:1). O volume então era completado para 15,0 litros e o pH ajustado com ácido acético até atingir valor igual a 7,0.

²⁹Licor negro intermediário é a denominação dada pela indústria de papel e celulose Votorantim (unidade de Luís Antônio) para designar o licor com teor de sólidos em torno de 20%, concentração intermediária ao licor fraco e ao forte.

Após 153 dias de operação do reator UASB foi adicionado etanol à água residuária sintética. A utilização desse composto também seguiu o protocolo de Buzzini (2000) e visou simular os efluentes provenientes das operações de fabricação de celulose, melhorando também a qualidade da água residuária sintética.

Ao longo do experimento ocorreram algumas variações na DQO da água residuária sintética devidas, provavelmente, a material particulado presente no licor negro. As causas deste problema não puderam ser determinadas, não podendo ser contornado, prejudicando assim a manutenção de uma DQO afluente constante no reator anaeróbio.

A alimentação do reator aeróbio foi feita diretamente da saída do reator anaeróbio, por gravidade.

4.4. Inoculação e operação dos reatores

4.4.1. Inoculação dos reatores

O reator anaeróbio foi inoculado com lodo proveniente de um reator UASB tratando efluente de abatedouro de aves, Avícola Dacar Industrial S.A. (Tietê – São Paulo). Antes da inoculação, o lodo (que estava estocado a 4^oC) foi retirado da geladeira e deixado em repouso por um período de aproximadamente 24 horas, para sua adaptação à temperatura ambiente. A quantidade de lodo utilizada na inoculação foi de 3,0 litros.

Então, o reator anaeróbio foi alimentado com 10 litros de água residuária sintética com DQO em torno de 1400 mg.L⁻¹ e deixado em repouso por aproximadamente 24 horas. Posteriormente foi operado em batelada alimentada, por 10 dias. Após esse período, o reator foi operado de forma contínua, variando-se o tempo de detenção e a carga orgânica de acordo com a Tabela 4.2.

O reator aeróbio de lodos ativados foi inoculado após 60 dias de operação do reator UASB. Foram utilizados 2,0 L de lodo de reator aeróbio da indústria de papel e celulose VCP, Votorantim (Luís Antônio, São Paulo). O reator foi mantido em batelada alimentada com o efluente do reator UASB, por aproximadamente quinze dias. Posteriormente, os reatores foram operados de forma contínua (Tabela 4.3).

Após 60 dias da inoculação do reator aeróbio, foi adicionado no tanque de aeração um volume de 1,0 L de lodo, obtido no reator de lodos ativados da Indústria Faber Castell de corantes (São Carlos – SP). Esta adição de lodo visou aumentar a

biomassa do reator, buscando melhorar sua eficiência de remoção que estava baixa e com baixo volume de sólidos suspenso voláteis no licor misto.

4.4.2. Operação dos reatores

A operação dos reatores foi dividida em duas fases, que por sua vez foram subdivididas em várias etapas de acordo com as alterações efetuadas, quer na DQO afluente, na temperatura e/ou no tempo de detenção hidráulica.

A primeira fase contempla o período em que os reatores foram operados em temperatura mesofílica, adotando a faixa de $(24,0 \pm 2,0)^{\circ}\text{C}$ a $(42,5 \pm 2,0)^{\circ}\text{C}$. Esta fase foi subdividida em 8 etapas.

A segunda fase corresponde à operação dos reatores em temperatura termofílica, considerando a faixa de $(47,5 \pm 2,0)^{\circ}\text{C}$ a $(57,0 \pm 2,0)^{\circ}\text{C}$. Nessa fase, a subdivisão em cinco etapas contemplou alterações feitas na temperatura e no tempo de detenção hidráulica.

Nas Tabelas 4.2 e 4.3, são apresentadas as duas fases e etapas correspondentes, bem como qual o tipo de licor usado e o volume, a temperatura de operação, o tempo de detenção hidráulica, a taxa de carregamento hidráulico, a taxa de carregamento orgânico e o tempo que os reatores operaram na etapa citada. A Tabela 4.2 contempla o reator UASB e a Tabela 4.3, o de lodos ativados.

TABELA 4.2 – Fase mesofílica (1), termofílica (2) e etapas correspondentes; tipo e volume de licor negro utilizado; temperatura; tempo de detenção hidráulica; taxa de carregamento hidráulico e orgânico e tempo de duração da etapa no reator UASB.

Fase/ Etapa	Tipo de licor e volume	Temperatura (°C)	TDH (h)	TCH (m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹)	TCO (KgDQO. dia ⁻¹ .m ⁻³)	Tempo (dias)
1/1	LNC (10mL:10L)	ambiente	batelada	0,57	0,20-0,27	7
	LNC (14mL:10L)	ambiente	42	0,57	0,29	3
	LNC (18mL:10L)	ambiente	42	0,57	0,38	1
1/2	LNC (20mL:10L)	ambiente	30	0,80	0,60-0,78	11
	LNC (25mL:10L)	ambiente	30	0,80	0,74-0,84	26
1/3	LNI1 (50mL:10L)	ambiente	20	1,20	1,46-1,84	34
1/4	LNI1 (60mL:12L)	ambiente	20	1,20	1,47-1,84	28
	LNI1 (60mL:15L)	ambiente	20	1,20	1,45-1,79	5
1/5	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)	ambiente	20	1,20	1,45-1,84	17
	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	ambiente	20	1,20	1,18	4
1/6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	35,0	20	1,20	1,35	7
	LNI1 (55mL:15L:5mL etanol)	35,0	20	1,20	1,30-1,63	3
1/7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	20	1,20	2,03	4
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35,0	20	1,20	1,03	8
	LNI1 (50mL:15L:7mL etanol)	35,0	20	1,20	1,80	6
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35,0	20	1,20	1,30-1,87	24
1/8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	20	1,20	1,30-1,70	35
2/1	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45,0	20	1,20	1,59-1,77	14
2/2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52,0	20	1,20	1,46-1,88	32
2/3	LNI2 (45mL:15L:7mL etanol)	52,0	20	1,20	1,77-1,85	7
2/4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	20	1,20	1,46	2
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	24	1,00	1,20-1,77	54
2/5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57,0	24	1,00	1,06-1,29	36

LNC: licor negro concentrado, LNCI1: licor negro concentrado intermediário 1; LNCI2: licor negro concentrado intermediário 2. T_C: temperatura da Câmara; TCO: taxa de carregamento orgânico.

TABELA 4.3 – Fase mesofílica (1), termofílica (2) e etapas correspondentes, tipo e volume de licor negro utilizado, temperatura, tempo de detenção hidráulica, taxa de carregamento hidráulico e orgânico e tempo de duração da etapa no reator de lodos ativados.

Fase/ Etapa	Tipo de licor e volume	Temperatura (°C)	TDH (h)	TCH (m ³ .m ⁻³ .d ⁻¹)	TCO (KgDQO. dia ⁻¹ .m ⁻³)	Tempo (dias)
1/4	LNI1 (60mL:12L)	ambiente	12	2,10	1,37-1,95	28
	LNI1 (60mL:15L)	ambiente	12	2,10	1,52-1,80	5
1/5	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)	ambiente	12	2,10	1,24-2,17	17
	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	ambiente	12	2,10	1,03	4
1/6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	35,0	12	2,10	1,15	7
	LNI1 (55mL:15L:5mL etanol)	35,0	12	2,10	1,13-1,39	3
1/7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	12	2,10	2,40	4
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35,0	12	2,10	1,57-4,22	8
	LNI1 (50mL:15L:7mL etanol)	35,0	7	3,40	4,20	6
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35,0	12	2,10	1,27-1,34	24
1/8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	12	2,10	0,97-1,36	35
2/1	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45,0	12	2,10	0,84-1,32	14
2/2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52,0	12	2,10	0,96-1,34	32
2/3	LNI2 (45mL:15L:7mL etanol)	52,0	12	2,10	1,52-2,62	7
2/4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	12	2,10	2,35	2
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	8	2,84	1,54-4,87	54
2/5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57,0	8	2,84	2,57-4,48	36

LNC: licor negro concentrado, LNCI1: licor negro concentrado intermediário 1; LNCI2: licor negro concentrado intermediário 2. T_c: temperatura da Câmara; TCO: taxa de carregamento orgânico.

4.4.3. Operações para manutenção do sistema

A água residuária sintética para alimentação dos reatores e a limpeza dos tanques afluente do reator anaeróbio e efluente do reator de lodos ativados foram feitas diariamente.

As mangueiras de alimentação e descarte foram limpas semanalmente.

A vazão de alimentação dos reatores era verificada regularmente.

Durante o experimento houve perda da biomassa do reator anaeróbio. Para evitar a entrada desse material no reator aeróbio utilizou-se uma peneira na saída do UASB. Sempre que se fazia necessário, o lodo flotado do reator anaeróbio era retirado.

Não houve descarte de lodo do tanque de aeração do reator aeróbio ao longo do experimento para evitar menor concentração de sólidos no tanque de aeração e conseqüentemente menor idade do lodo.

4.5. Monitoramento dos reatores

Durante todo o procedimento experimental foram coletadas amostras da água residuária sintética, dos efluentes do reator anaeróbio e do reator aeróbio, do licor misto e do decantador.

Estas amostras foram analisadas com a finalidade de verificar-se o desempenho dos reatores. Também foram realizadas, concomitantemente, exames microbiológicos para verificar-se a adaptação e crescimento da microbiota.

4.5.1. Análises Físico-químicas

As análises de DQO e sólidos seguiam os procedimentos do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 1998).

A leitura da absorbância das amostras de DQO foi feita em espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR4000.

As análises de ácidos e de alcalinidade seguiram os protocolos propostos por Dilallo & Albertson (1961) e modificados por Ripley *et al.* (1986). Deve-se considerar que por este método a alcalinidade total de uma amostra de reator anaeróbio é composta por dois tipos diferentes de bases: Alcalinidade parcial (pH inicial menor que 8,0 e maior que 5,75) e Alcalinidade Intermediária (5,75 - 4.3).

Na análise de pH, ácidos graxos voláteis e alcalinidade utilizou-se medidor de pH da marca Micronal B474. Deve-se salientar que a alcalinidade no reator aeróbio não é um parâmetro usual de análise, entretanto, optou-se por essa determinação por diversos motivos: pelo caráter exploratório deste trabalho e pela alcalinidade ser um parâmetro dos modelos IWA; além disso, a alcalinidade tem efeito sobre a cinética global do sistema e também poderia influir na precipitação e remoção de alguns componentes da água residuária sintética, agregando-se ao possível efeito que o aumento de temperatura exerceria sobre o sistema. Deve-se considerar que a alcalinidade também tem efeito sobre a desnitrificação.

Assim, a rotina seguida durante o procedimento experimental está descrita na Tabela 4.4. Deve-se considerar que as análises foram realizadas em duplicata.

TABELA 4.4 – Análises físico-químicas para monitorar o sistema global.

Parâmetro	Pontos de de coleta	Frequência	Método utilizado
pH	A1, E1, E2	diária	Potenciométrico
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	A1, E1, E2	2 vezes/semana	Titulométrico
Ácidos voláteis (mg HAc/L)	A1, E1, E2	2 vezes/semana	Titulométrico
DQO (mg.L ⁻¹)	A1, E1, E2	2 vezes/semana	Espectrofotométrico
STV, STF (mg.L ⁻¹)	A1, E1, E2, TA	2 vezes/semana	Gravimétrico
SST, SSV (mg.L ⁻¹)	A1, E1, E2, TA	2 vezes/semana	Gravimétrico
Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	TA	Diariamente	Eletrométrico

Obs.: A1: tanque de alimentação do reator UASB; E1: efluente UASB; E2: efluente do tanque de aeração; TA: tanque de aeração (licor misto).

4.5.2. Análises cromatográficas

4.5.2.1. Análise do Biogás

Por essa análise foi monitorada a composição dos gases formados no reator anaeróbio. Foi utilizado um cromatógrafo da marca Gow Mac, equipado com detector de condutividade térmica e coluna Porapak Q (2 m x ¼”- 80 a 100 mesh).

As condições operacionais do Gow Mac foram: vazão do gás de arraste (H₂) = 60 mL/min; temperatura do detector = 70^oC; temperatura do injetor = 50^oC; temperatura do forno = 50^oC.

Injetou-se no cromatógrafo 0,50 mL de amostra do “headspace” do reator.

4.5.2.2. Análise de ácidos graxos voláteis

A análise de ácidos por cromatografia foi desenvolvida pelo grupo técnico da Cromatografia, no Laboratório de Processos Biológicos.

As amostras deste trabalho continham lignina e necessitavam de tratamento prévio para serem injetadas.

Assim, a cada 5 mL da amostra filtrada foi adicionado 20 µL de solução de ácido sulfúrico 1:1 (v/v) e aproximadamente 1 grama de celulose microcristalina. Essa amostra foi agitada por um minuto em agitador de tubos Vórtex e centrifugada a 1800 rpm por 1 minuto. Dois mililitros do sobrenadante foram transferidos para tubo de ensaio.

A partir deste ponto a extração seguia como protocolo desenvolvido pelas técnicas do Laboratório de Cromatografia, pertencente ao Laboratório de Processos Biológicos. Assim, aos 2,0 mL da amostra eram adicionados 1,0g de NaCl (P.A.), 100µL de solução de H₂SO₄ 1M, 100 µL de solução de ácido crotônico (700 mg.L⁻¹) e

0,60 mL de éter etílico purificado e gelado. Essa amostra era agitada em agitador de tubos (Vórtex) por 1 minuto. Posteriormente a amostra era centrifugada por 1 minuto e armazenada em freezer até o momento da injeção no cromatógrafo.

Retirava-se 1,0 μL da fase orgânica da amostra e injetava-se em cromatógrafo a gás HP6890, com detector de ionização de chama a 300°C , equipado com coluna HP INNOWAX (Cross Linked Polyethylene) com 300 m x 0,25 mm e 0,25 μm de espessura de filme. O injetor operou a 250°C , com taxa de “split” de 1:20. Os gases utilizados foram hidrogênio como gás de arraste, nitrogênio como gás auxiliar e ar sintético com fluxos de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente.

A quantificação foi feita pelo método do padrão interno, utilizando o ácido crotônico. Os resultados foram obtidos por comparação com curva de calibração realizada com padrões em concentrações conhecidas e preparados pela mesma metodologia que as amostras.

4.6. Monitoramento microbiológico

Periodicamente, de acordo com a Tabela 4.5, a microbiota foi avaliada para verificar-se seu desenvolvimento, composição e as alterações prováveis na diversidade com o aumento da temperatura.

Foram coletadas amostras do ponto 2 do reator anaeróbico (Figura 4.2) e do tanque de aeração do reator de lodos ativados.

Os organismos filamentosos foram caracterizados por colorações, no decorrer do experimento e também foram feitos ensaios, com amostras dos dois reatores, para determinar-se o número mais provável (NMP) das arqueas metanogênicas presentes no lodo.

Os exames citados acima foram feitos por microscopia óptica.

Na faixa de temperatura termofílica foi feito um exame de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de ter-se visões tridimensionais da superfície das células presentes nos reatores anaeróbico e aeróbico, verificando assim a estrutura dos grânulos e flocos, respectivamente.

A frequência em que houve a coleta das amostras, bem como a justificativa e qual o exame feito estão detalhados na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 – Coleta de amostras para monitoramento microbiológico.

Fases/ Etapas	Monitoramento	Exame
1/1	Alteração no tempo de detenção do reator UASB para 42 horas	Microscopia óptica
1/2	Alteração no tempo de detenção do reator UASB para 30 horas e caracterização do inóculo do reator de lodos ativados	Microscopia óptica
1/4	Alteração no tempo de detenção do reator UASB para 20 horas	Microscopia óptica
1/7	Alteração na temperatura da cabine para 37,5 ⁰ C	Microscopia óptica
1/7	Monitoramento do reator UASB na temperatura de 37,5 ⁰ C	Microscopia óptica
1/7	Monitoramento do reator de lodos ativados na temperatura de 37,5 ⁰ C	Microscopia óptica
1/8	Alteração na temperatura da cabine para 42,5 ⁰ C	Microscopia óptica
2/1	Alteração na temperatura da cabine para 47,5 ⁰ C	Microscopia óptica
2/4	Alteração na temperatura da cabine para 52,0 ⁰ C. Foram feitas colorações das amostras do reator aeróbio porque este ficou sem aeração por aproximadamente 36 horas	Microscopia óptica
2/5	Alteração na temperatura da cabine para 57,0 ⁰ C e coloração das filamentosas	Microscopia óptica
2/5	Coleta de amostras para monitoramento dos reatores na temperatura de 57,0 ⁰ C visto que haveria corte de energia e suprimento por meio de gerador por 5 dias	Microscopia óptica
2/5	Coleta de amostras para monitoramento dos reatores na temperatura de 57,0 ⁰ C visto que houve queima do termostato e os reatores ficaram em temperatura de 30 ⁰ C por aproximadamente 12 horas.	Microscopia óptica
*	Fim do experimento	MEV
**	Teste para verificar NMP	Microscopia óptica

4.6.1. Microscopia óptica

O exame microscópico ótico foi feito utilizando-se um microscópio Olympus BX60, acoplado a uma câmera com captura de imagem e software Image-Pro Plus.

As amostras dos reatores foram coletadas minutos antes do exame. Deve-se considerar que as amostras do reator UASB passavam por um pré-tratamento: foram colocadas em frasco fechado com pérolas de vidro e agitadas manualmente até a maceração dos grânulos.

4.6.2. Microscopia de varredura

O preparo das amostras para análise foi feito seguindo o método de Nation (1983), modificado por Araújo.

Foram coletadas amostras do reator anaeróbio e do reator aeróbio.

As amostras foram fixadas em solução tampão de fosfato 0,1M (pH 7,3) contendo 2,5% de glutaraldeído por 12 horas, a 4°C.

As amostras foram então lavadas três vezes com tampão fosfato 0,1M (pH 7,3), durante 10 minutos.

Posteriormente passaram por um processo de desidratação sucessiva, em séries gradativas de etanol: 50%, 70%, 80%, 90%, 95% e 100%, permanecendo 10 minutos em cada concentração.

As amostras ficavam então submersas em HMDS por 30 segundos, sendo o excesso dessa solução retirado por papel absorvente.

As amostras tratadas foram coladas com esmalte incolor em material suporte e mantidas em estufa a 55°C, por 1 hora, aproximadamente.

Posteriormente as amostras foram recobertas por uma camada de ouro e examinadas em microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM-960 (20KV).

4.6.3. Número Mais Provável (NMP)

Segundo Atlas & Bartha³⁰ (1981) *apud* Sakamoto (1996) o método do NMP ou da diluição pode ser utilizado para estimar a população total ou para numerar grupos específicos de microrganismos presentes na amostra, capazes de crescer em meio de cultura altamente seletivo, sendo utilizadas de 3 a 10 réplicas por diluição. A amostra é considerada positiva ou negativa.

³⁰ATLAS, R. M.; BARTHA, R. (1981). Determination of microbial, biomass and activities. In: Microbial ecology – Fundamental and applications. P. 81-132.

Essa técnica foi adaptada no Laboratório de Processos Biológicos, para ser utilizada na avaliação da comunidade de anaeróbios estritos em amostras de reatores biológicos, resíduos e amostras ambientais (FATIBELLO, 2000).

Neste trabalho essa técnica foi utilizada para quantificar os grupos microbianos anaeróbios termófilos dos reatores utilizando como substrato específico a água residuária sintética utilizada durante o experimento para alimentar os reatores. Assim, foram montados dois ensaios: com os lodos do reator UASB e do reator de lodos ativados.

Cada lodo foi inoculado em frasco contendo a água residuária sintética descrita no item 4.4, preparada no início deste experimento para avaliar NMP, não esterilizada.

Os frascos lacrados ficaram incubados por 20 dias e após esse período, foi verificado o crescimento (frasco positivo) ou não (frasco negativo), pela presença de turbidez e principalmente, pela formação de produtos. Foi verificada a produção de metano e nos frascos positivos foi feito exame por microscopia óptica.

Para aplicação da técnica, inicialmente foi esterilizado o sistema de filtração em membrana que seria utilizado (Kitassato, copo, suporte, membranas de 0,22 μ m, pipetas e os frascos de antibiótico).

A água residuária sintética foi preparada com DQO de aproximadamente 1400 mg.L⁻¹ e passada pelo sistema de membranas esterilizado. Posteriormente, foi submetida a um fluxo de nitrogênio puro durante 20 minutos. Sob o fluxo desse gás, foram transferidos 9mL dessa água residuária sintética para os frascos de antibiótico (30 mL), sendo fechados com tampa de butila e lacrados.

Amostras de lodo dos reatores foram coletadas e colocadas em frascos de antibiótico com 2 g de pérolas de vidro, esterilizados.

Foi fluxionado nitrogênio puro nos frascos, por 5 minutos.

Essas amostras de lodo foram maceradas e cada uma transferida para um frasco com a água residuária sintética. O frasco com a água residuária sintética e amostra foram agitados por 20 minutos, manualmente.

Para a amostra do reator UASB foram feitas diluições até 10⁻⁶ e para a amostra do reator de lodos ativados até 10⁻³. Todas as diluições foram feitas em quintuplicata.

Esses frascos foram incubados em estufa a (57 \pm 2)⁰C, por 20 dias.

A contagem do NMP das metanogênicas foi feita com a combinação das respostas positivas (produção de metano), utilizando a tabela 9221.IV do APHA (1998).

4.6.4. Caracterização e quantificação de microrganismos filamentosos

Para o reator de lodos ativados, o exame microscópico é útil para determinar a natureza física do floco e os tipos de organismos filamentosos presentes. Geralmente, esse tipo de exame fornece informações relativas ao comportamento do reator de lodos ativados nos processos de manuseio e separação de sólidos (JENKINS *et al.*, 1993).

Parker *et al.*³¹ (1971) *apud* Jenkins *et al.* (1993) demonstraram que o efeito dos organismos filamentosos é preservar a integridade dos flocos do reator de lodos ativados sob condições de aumento do cisalhamento. Porém, se os organismos filamentosos que fornecem a macroestrutura do floco estão presentes em grandes quantidades, esse número pode interferir na compactação e sedimentação no lodo.

Portanto, é de grande importância, no monitoramento do reator de lodos ativados, determinar quais as morfologias presentes.

Segundo JENKINS *et al.* (1993), as colorações de Gram e de Neisser são dois dos procedimentos de coloração rotineiramente usados como parte dos métodos de caracterização dos organismos filamentosos. Podem ser ferramentas auxiliares o teste para oxidação a sulfito dos grânulos de enxofre intracelulares, coloração para detecção de produtos estocados dentro da célula como as poly- β -hidroxibutirato (PHB) e coloração da bainha.

Os procedimentos adotados para essas colorações são descritos a seguir. De posse de todos os resultados da caracterização, para a identificação dos filamentos é utilizada a chave dicotômica apresentada na Figura 4.5 (página 76).

4.6.4.1. Coloração de Gram, modificado do método de Hücker³²

Para essa coloração foram utilizadas três soluções, que devem ser preparadas a cada 3 a 6 meses.

Para o preparo da Solução 1 eram misturadas duas soluções (A e B).

Solução A	Solução B
Dissolver 2 g de violeta cristal em 20mL de etanol 95%.	Dissolver 0,8 g de oxalato de amônio em 80mL de água destilada.

³¹PARKER, D. S., JENKINS, D.; KAUFMAN, W. J. (1971). Physical Conditioning of the activated sludge floc. *J. Water Polln. Control Fedn.*, 43, 1817.

³²Este é o método de Hücker modificado por JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. (1993). *Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming*. 2 ed. Lewis Publishers, Inc. Michigan.

Solução 2: dissolver 1 g de iodo e 2 g de iodeto de potássio em 300 mL de água destilada.

Solução descolorante: etanol 95%.

Solução 3: misturar 10 mL de safranina O (2,5% peso/volume em etanol 95%) em 100mL de água destilada.

Procedimento:

Colocar uma gota do licor misto em lâmina e deixar secar ao ar;

Cobrir a lâmina com a Solução 1 por 1 minuto e lavar rapidamente com água;

Cobrir a lâmina com a Solução 2 por 1 minuto e lavar muito bem com água;

Para descolorir a amostra, adicionar etanol 95% gota a gota, durante 25 segundos até eliminar o excesso de violeta cristal;

Cobrir a lâmina com a solução 3 por 1 minuto e lavar muito bem com água, secando com papel;

Examinar a lâmina em óleo de imersão em aumento de 1000 vezes com iluminação direta e não com contraste de fase.

Se o organismo for Gram positivo a coloração será azul violeta e se for Gram negativo negativo, a coloração será vermelha.

4.6.4.2. Coloração de Neisser³³

Para essa coloração foram utilizadas 2 soluções que deviam ser preparadas a cada 3 a 6 meses.

Para o preparo da Solução 1 eram misturadas 2 partes (20mL) da solução A em 1 parte (10mL) da solução B:

Solução A	Solução B
Dissolver 0,1g de azul de metileno em 5mL de etanol 95%, 5mL de ácido acético glacial e 100 mL de água destilada.	Misturar 3,3mL de violeta cristal (10% peso/volume em etanol 95%) em 6,7mL de etanol 95% e 100mL de água destilada.

Solução 2: misturar 33,3 mL de Bismark Brown (C₁₈H₁₈N₁₈, 1% peso/volume aquoso) em 66,7 mL de água destilada.

Procedimento:

Colocar uma gota do licor misto em lâmina e deixar secar ao ar.

³³EIKELBOOM, D. H.; VAN BUIJSEN, H. J. J. (1981). *Microscopic sludge investigation manual*. TNO Res. Inst. for Env. Hygiene, Delft, The Netherlands. *apud* JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. (1993). *Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming*. 2 ed. Lewis Publishers, Inc. Michigan.

Cobrir a lâmina com a Solução 1 por 30 segundos e lavar rapidamente com água.

Cobrir a lâmina com a Solução 2 por 1 minuto e lavar muito bem com água e secar com papel.

Examinar a lâmina em óleo de imersão em aumento de 1000 vezes com iluminação direta.

Se o organismo for **Neisser positivo** a coloração será **azul violeta** na célula inteira ou em grânulos intracelulares.

Se o organismo for **Neisse negativo** a coloração será **amarelo marron**.

4.6.4.3. Coloração de Polibetahidroxibutirato (PHB)³⁴

Foram utilizadas 2 soluções.

Solução 1: dissolver 0,3 g de Sudan Black B (IC) em 100 mL de etanol 60%.

Solução 2: dissolver 0,5 g de safranina O em 100 mL de água destilada.

Procedimento:

Colocar uma gota do licor misto em lâmina e deixar secar ao ar;

Cobrir a lâmina com a Solução 1 por 10 minutos e caso comece a secar, adicionar mais um pouco da Solução 1;

Lavar a lâmina rapidamente com água;

Cobrir a lâmina com a Solução 2 por 10 segundos, lavar muito bem e secar com papel;

Examinar a lâmina em óleo de imersão, com aumento de 1000 vezes e iluminação direta (e não com contraste de fase).

Grânulos de **PHB** apresentam-se intracelularmente com a coloração **azul-preta** enquanto que o **citoplasma** apresenta-se com coloração **rosa clara**.

4.6.4.4. Coloração de Bainha³⁵

Para essa coloração é utilizado apenas um reagente.

Reagente: dissolver 0,1 g de violeta cristal em 100 mL de água destilada.

Procedimento:

Misturar uma gota da amostra de lodos ativados e uma gota da solução de violeta cristal em lâmina;

^{34 e 35} JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. (1993). *Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming*. 2 ed. Lewis Publishers, Inc. Michigan.

Cobrir a lâmina com a lamínula e examinar em microscópio, com aumento de 1000 vezes e iluminação direta.

As células ficam coloridas de **violeta escuro**, enquanto que as bainhas ficam coloridas de **rosa claro**.

4.6.4.5. Teste de oxidação de enxofre³⁶

Neste teste também foi utilizada apenas uma solução, a ser preparada semanalmente.

Solução: foi dissolvido $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de tiosulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em 100 mL de água destilada.

Procedimento:

Misturar uma gota da amostra de lodos ativados e uma gota da solução de sulfeto de sódio;

Deixar secar ao ar por 10 a 20 minutos;

Cobrir com uma lamínula e pressionar levemente para retirar o excesso de solução, que deve ser removida com um papel;

Examinar em microscópio, com aumento de 1000 vezes, usando contraste de fase.

Se o teste for **positivo** é observada a presença de grânulos intracelulares de coloração **amarela** (grânulos de enxofre).

³⁶EIKELBOOM, D. H.; VAN BUIJSEN, H. J. J. (1981). *Microscopic sludge investigation manual*. TNO Res. Inst. for Env. Hygiene, Delft, The Netherlands. *apud* JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. (1993). *Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming*. 2 ed. Lewis Publishers, Inc. Michigan.

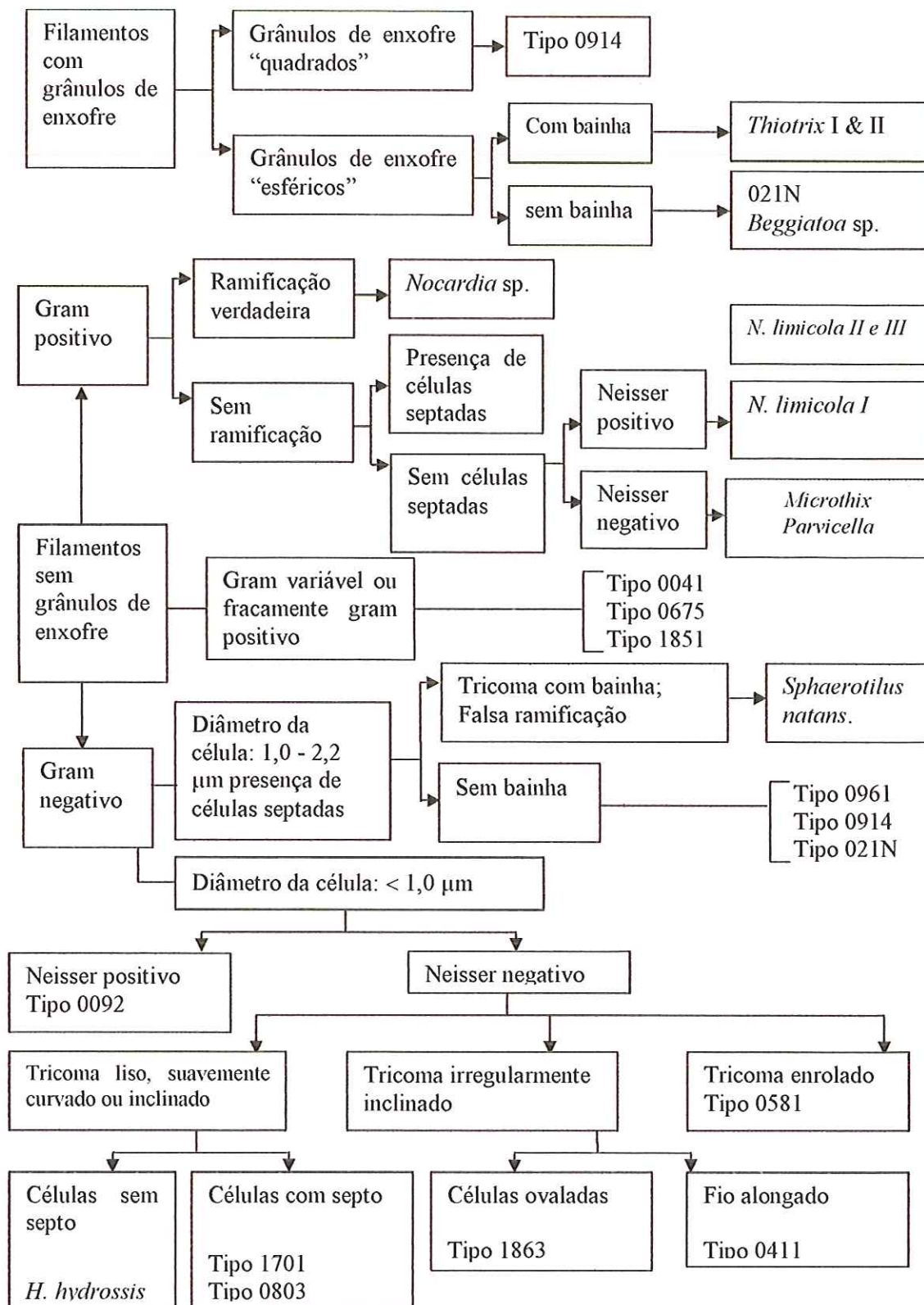


FIGURA 4.5. Chave dicotômica simplificada para identificação de microrganismos filamentosos. Adaptada de Jenkins *et al.* (1984) e Eikelboom (1975) (Fonte: Bitton, 1994).

4.7. Teste de transferência de oxigênio

Esse teste foi feito em reator de lodo ativado de 6 litros, similar ao utilizado durante a fase experimental deste trabalho com o objetivo de verificar se a transferência de oxigênio em água e na água residuária sintética, descrita no item 4.4, em diferentes temperaturas e vazões de aeração. O teste foi feito sem a presença de biomassa.

A concentração de oxigênio dissolvido foi medida utilizando-se oxímetro da marca ORION, modelo 850, que enviava os dados para um programa de computador.

O tanque foi mantido em cabine climatizada, controlada por termostato, sendo as temperaturas ajustadas em cada teste.

Para a aeração foi empregada bomba e pedras porosas de aquário, sendo a vazão de ar controlada por rotâmetro. Os testes foram feitos em temperaturas de 5, 15, 25, 35 e 45°C, em vazões de aeração de 15, 30 e 45 L.h⁻¹.

O teste era iniciado na temperatura desejada, removendo-se o oxigênio no líquido (água ou água residuária sintética) com fluxo de nitrogênio. Posteriormente dava-se início à aeração na taxa determinada.

O programa de computador registrava os valores de oxigênio dissolvido, temperatura e tempo em intervalos de dois segundos. Quando o valor do oxigênio dissolvido atingia a saturação, desligava-se a aeração e registrava-se o decaimento desses valores.

Esses dados foram exportados para planilha no Excel, feita pelo aluno de doutorado Neyson Mendonça, do SHS. Nessa planilha, utilizava-se o programa Solver e determinava-se o coeficiente global de transferência de oxigênio (Kla), a concentração de oxigênio e plotava-se um gráfico com os valores.

O programa resolvia a equação 4.1. Como não havia consumo de oxigênio no meio líquido em aeração, a concentração de oxigênio aumentava segundo uma taxa exponencial decrescente. Assim, a concentração tendia assintoticamente até o valor do estado estacionário ou seja, a concentração de saturação.

$$C = C_s (C_s - C_o) e^{-Kla(t-t_o)} \quad \text{Equação 4.1}$$

Em que:

C_s= concentração de saturação; C_o= concentração inicial; Kla = coeficiente global de transferência de oxigênio (min⁻¹); t= tempo final; t_o= tempo inicial.

Na Tabela 4.6. é apresentado um modelo da planilha utilizada no Excel.

TABELA 4.6. Esquema da planilha do programa Excel utilizada no teste de transferência de oxigênio

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	1.ENTRADA DOS DADOS DO MODELO							
2				VARIAÇÃO				
3			Projeção	SSR	SSE	SST	Resíduos	F.ajuste
4	Tempo (min)	OD_{Obs.} (mO₂.L⁻¹)	OD_{calc.} (mO₂.L⁻¹)	Explicada	Não Explicada	Total		
5	T ₀	OD _{obs0}	=B\$5-((B\$5)*(EXP(-D\$5*A5)))	=(C5-B\$5)^2	=(B5-C5)^2	=(B5-B\$5)^2	=B5-C5	=(B5-C\$2)^2
6	T ₁	OD _{obs1}	=B\$5-((B\$5)*(EXP(-D\$5*A6)))	=(C6-B\$5)^2	=(B6-C6)^2	=(B5-B\$5)^2	=B5-C5	=(B5-C\$2)^2
7	T ₂	OD _{obs2}	=B\$5-((B\$5)*(EXP(-D\$5*A7)))	=(C7-B\$5)^2	=(B7-C7)^2	=(B5-B\$5)^2	=B5-C5	=(B5-C\$2)^2
8					
n	T _n	OD _{obsn}	=B\$5-((B\$5)*(EXP(-D\$5*Na)))	=(Cn-B\$5)^2	=(Bn-Cn)^2	=(B5-B\$5)^2	=B5-C5	=(B5-C\$2)^2
n1	Média(y)	=MÉDIA(B5:Bn)	Soma	=SOMA(D5:Dn)	=SOMA(E5:Na)	=SOMA(F5:F _n)	=SOMA(G5:G _n)	=SOMA(H5:H _n)
n2	n	=CONT.NÚM(A5:An)	=MÉDIA(C5:Cn)					

TABELA 4.6. Esquema da planilha do programa Excel utilizada no teste de transferência de oxigênio (continuação).

	A	B	C	D	E	F	G	H
n3	2. PARÂMETROS ESTIMADOS							
n4	Variáveis	Cs (mg.O ₂ .L ⁻¹)	Cs (mg.O ₂ .L ⁻¹)	Kla (min ⁻¹)	P			
n5	Valores				=CONT.NÚM (Bn4:Dn4)			
n6	3. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ESTIMADOS							
n7	R²	Fonte de Variação	Soma Quadrática	N. deg.l	Média Quadrática			
n8	=Dn1/Fn1	Regressão	=Dn1	=En4	=Cn8/Dn8			
n9		Resíduos	=En1	=Bn2-En5	=Cn9/Dn9			
		F.ajuste						
		Erro puro						
		Erro Padrão da Estimativa			= (En1/dn8)^0,5			
		F-estatístico (observado)			= Dn1/(En1/Dn9)			
		F-estatístico (crítico)						
		Total	=Soma(Cn8:Cn9)	=Soma(Dn8:Dn9)				

Parâmetros do solver: célula de destino definida (\$E\$1); a célula de destino será minimizada (igual a mínimo); Células variáveis devem conter células que estejam em função da célula de destino e serão no caso: \$B\$5:\$D\$5.

4.8. Teste do aumento súbito da temperatura

No presente trabalho optou-se pelo aumento gradual da temperatura, já que o inóculo utilizado era mesofílico e seria utilizado um sistema combinado. Contudo, para verificar o desempenho dos reatores com um rápido aumento da temperatura, foi feito um teste, por período de 50 dias. Se os resultados fossem viáveis, facilitariam novos testes com sistema termofílico em laboratório e também ter-se-ia noção da aplicabilidade do tratamento termofílico em indústrias de pasta de celulose que já utilizam processos de tratamento biológico aeróbio mesofílico, sem necessidade de adaptação gradual do lodo para trabalho na faixa de temperatura termofílica.

Os reatores foram inoculados com lodo mesofílico, em temperatura ambiente ($\cong 30^{\circ}\text{C}$) e mantidos em batelada por 24 horas. O reator UASB foi inoculado com 3 L de lodo do reator que tratava água residuária da avícola Dacar Industrial S.A. (Tietê – São Paulo) e o reator de lodos ativados foi inoculado com 2,0 L do reator de lodos ativados da Indústria Volkswagen (São Carlos – São Paulo). A temperatura da cabine foi então ajustada para 57°C e os reatores permaneceram em batelada por mais doze dias.

O teste foi dividido em duas etapas de acordo com o aumento na DQO da água residuária sintética (Tabela 4.7) e os reatores foram operados de forma contínua.

TABELA 4.7 – Etapas do teste do aumento súbito da temperatura, tipo e volume de licor utilizado, DQO da água residuária sintética, tempo de detenção hidráulica dos reatores e o tempo de operação em cada etapa.

Etapas	Tipo de licor e volume	DQO da ARS (mg.L^{-1})	TDH (h)		Tempo (dias)
			UASB	LA	
I	LNI2 (15 mL:15L:7mL etanol)	492-609	40	14	26
II	LNI2 (30 mL:15L:7mL etanol)	716-1385	40	14	24

LNCI2: licor negro concentrado intermediário 2, ARS: água residuária sintética; TDH: tempo de detenção hidráulica LA: lodos ativados

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

*“Em momentos de crise só a imaginação
é mais importante que o conhecimento”
Albert Einstein*

O tratamento termofílico anaeróbio já vem sendo estudado há muitos anos no meio acadêmico, entretanto, o estudo do tratamento aeróbio termofílico é relativamente recente. Considerando a aplicação do sistema combinado termofílico (anaeróbio-aeróbio), em busca feita em literatura especializada, apenas um artigo foi encontrado. Assim, os resultados obtidos no presente trabalho são fruto de um estudo que objetivou verificar se as vantagens teóricas do sistema termofílico seriam aplicáveis ao efluente da indústria de pasta de celulose não branqueada, nas configurações de reatores escolhidas.

Uma das principais dúvidas em relação à aplicação do tratamento termofílico aeróbio é o suprimento de oxigênio, visto que, a concentração de saturação de oxigênio em alta temperatura é baixa. Assim, para iniciar este capítulo de apresentação e discussão dos resultados serão considerados os resultados obtidos em teste feito em escala de bancada, com água de abastecimento e com a água residuária sintética utilizada, visando analisar as concentrações de saturação do oxigênio dissolvido e suas taxas de transferência em diferentes temperaturas e vazões de aeração.

Posteriormente, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no monitoramento dos reatores, considerando-se duas fases: mesofílica (1) e termofílica (2); de acordo com o item 4.4.2, do capítulo Material e Métodos.

Deve-se considerar que os reatores sofreram ajustes gradativos na taxa de carregamento orgânico na fase 1 e no tempo de detenção hidráulica e temperatura nas duas fases. Assim, cada fase foi dividida em etapas, de acordo com as

alterações efetuadas.

Esta execução em etapas, do carregamento orgânico e temperatura, visou a adaptação da biomassa às condições termofílicas, visto que os efluentes das indústrias de pasta de celulose podem ser tóxicos aos microrganismos anaeróbios e, de acordo com Speece (1996), pode ocorrer uma potencial adaptação da biomassa a muitos compostos tóxicos, se houver cuidado e paciência para expô-la a concentrações relativamente pequenas no início da operação, atingindo-se gradualmente os valores de trabalho desejados no projeto.

Além disso, considerando-se a elevação da temperatura, no início do trabalho experimental, acreditava-se que aumentos súbitos levariam à lise dos organismos no reator aeróbio, por isso optou-se pelo ajuste gradual.

Assim, são apresentados e discutidos, neste capítulo, os resultados obtidos nas fases mesofílica e termofílica, com uma abordagem geral sobre as condições de operação e problemas encontrados. Posteriormente é apresentada uma avaliação dos resultados obtidos nas análises microscópicas da microbiota dos reatores. Dando prosseguimento à apresentação e discussão dos resultados, são avaliadas as relações e possíveis interferências entre os parâmetros monitorados nas duas fases.

Também são apresentados os resultados obtidos em teste, no qual os reatores foram submetidos a aumento súbito da temperatura. Este teste foi feito em tempo limitado. Finalmente, é apresentado o resumo dos resultados obtidos no presente trabalho com outros encontrados na literatura.

5.1. Teste de transferência de oxigênio

Os testes de transferência de oxigênio foram feitos em ausência de biomassa, em água de abastecimento e na água residuária sintética preparada com DQO em torno de 1400 mg.L⁻¹.

Foram testadas diferentes temperaturas (5, 15, 25, 35 e 45°C) e diferentes vazões de aeração, controladas por rotâmetro (15, 30 e 45 L.h⁻¹). Os testes foram feitos em duplicata, sendo que alguns dos resultados apresentados foram cedidos pelo estudante de iniciação científica, Renato Obladen. Não foram testadas temperaturas superiores a 45°C devido às limitações do aparelho de medição da concentração de oxigênio dissolvido, cuja temperatura limite de trabalho era de 45°C. Acima desta temperatura as leituras eram bastante instáveis e portanto, não confiáveis.

Na Tabela 5.1 e 5.2 são apresentados os valores médios das concentrações de saturação de oxigênio e seus respectivos coeficientes de transferência obtidos no reator com água de abastecimento (Tabela 5.1) e com água residuária sintética (Tabela 5.2).

Conforme esperado pela química, verifica-se a tendência do decréscimo da concentração de saturação à medida que a temperatura é aumentada, nas diferentes vazões de aeração de aeração testadas, tanto na água de abastecimento, quanto na água residuária sintética. Também pode ser verificado que à medida que a concentração de saturação diminui, aumenta o coeficiente de transferência de oxigênio.

Pode ser notado que nas temperaturas de 35°C e vazão de aeração de 30 L.h⁻¹, a concentração de saturação na água foi levemente maior que a 25°C, entretanto, o coeficiente de transferência de oxigênio foi menor. O mesmo ocorreu na água residuária sintética em temperatura de 45°C e vazão de aeração de 5 L.h⁻¹, quando comparado à temperatura de 35°C com a mesma aeração. Esta diferença provavelmente é devida a diferença da pressão atmosférica entre os dias em que as análises foram feitas.

TABELA 5.1. Concentrações de saturação e coeficientes de transferência de oxigênio obtido em teste na água utilizando várias temperaturas e vazões de aeração.

Parâmetros Temperaturas (°C)	Vazões de aeração (L.h ⁻¹)					
	15		30		45	
	CS	Kla	CS	Kla	CS	Kla
5	11,7	0,064	10,7	0,112	8,4	0,203
15	9,1	0,090	8,4	0,147	8,4	0,204
25	6,5	0,094	6,5	0,235	7,1	0,292
35	5,6	0,105	6,8	0,182	7,0	0,328
45	5,2	0,143	-	-	-	-

CS – concentração de saturação do oxigênio (mgO₂.L⁻¹); Kla – coeficiente de transferência de oxigênio (min⁻¹). Os valores de CS e Kla nesta tabela são valores médios.

TABELA 5.2. Concentrações de saturação e coeficientes de transferência de oxigênio obtido em teste na água residuária sintética utilizando várias temperaturas e vazões de aeração.

Parâmetros Temperaturas (°C)	Vazões de aeração (L.h ⁻¹)					
	15		30		45	
	CS	Kla	CS	Kla	CS	Kla
5	9,8	0,050	10,2	0,076	10,2	0,110
15	-	-	8,2	0,088	7,8	0,113
25	6,5	0,066	7,4	0,145	7,2	0,292
35	2,4	0,186	6,4	0,243	7,0	0,339
45	5,0	0,114	-	-	-	-

CS – concentração de saturação do oxigênio (mgO₂.L⁻¹); Kla – coeficiente de transferência de oxigênio (min⁻¹). Os valores de CS e Kla nesta tabela são valores médios.

Esses resultados também estão apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, considerando-se os testes em água e na água residuária sintética, respectivamente.

Logo, pelo que foi observado, o oxigênio não é fator limitante para o tratamento aeróbio em altas temperaturas devido ao aumento dos coeficientes de transferência de oxigênio. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Jahren *et al.* (2002) e Vogelaar *et al.* (2000).

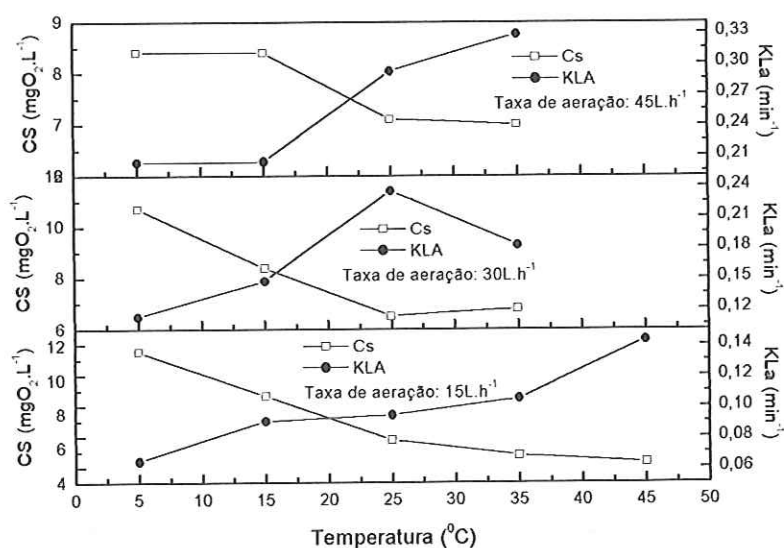


FIGURA 5.1. Valores da concentração de saturação e do coeficiente de transferência do oxigênio, na água, em relação ao aumento de temperatura, considerando as vazões de aeração de 45, 30 e 15 L.h⁻¹.

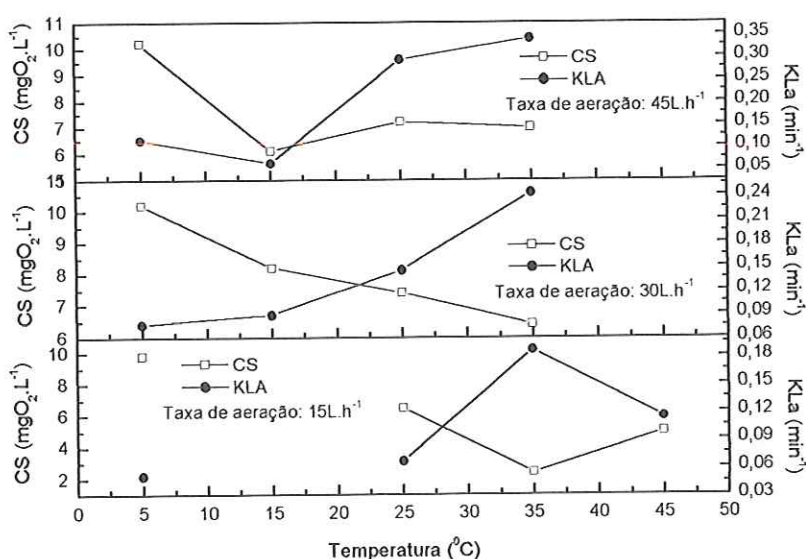


FIGURA 5.2. Valores da concentração de saturação e do coeficiente de transferência do oxigênio, na água residuária sintética, em relação ao aumento de temperatura, considerando as vazões de aeração de 45, 30 e 15 L.h⁻¹.

Na Figura 5.3 são apresentadas as concentrações de saturação e os coeficientes de transferência do oxigênio, considerando-se a temperatura de 35^oC nos testes com água e com água residuária sintética, em vazão de aeração de 30 L.h⁻¹. Nota-se que à medida em que a temperatura é aumentada, o comportamento dos parâmetros em ambos os líquidos é similar.

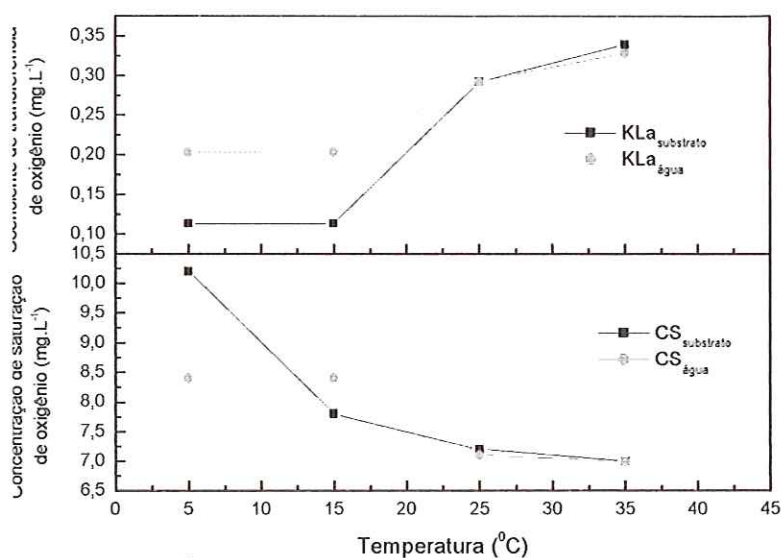


FIGURA 5.3. Valores da concentração de saturação e do coeficiente de transferência do oxigênio na água e na água residuária sintética em relação ao aumento de temperatura, considerando a vazão de aeração de 30 L.h⁻¹.

5.2. Monitoramento físico-químico

5.2.1. Primeira Fase: Mesofílica

A primeira fase contempla o período em que os reatores foram operados em temperatura mesofílica, adotando a faixa de (24,0±2,0)^oC a (42,5±2,0)^oC. Para melhor discussão dos resultados, essa fase, por sua vez, foi subdividida em oito etapas, de acordo com alterações efetuadas na DQO afluente, na temperatura e/ou tempo de detenção hidráulica, como apresentado na Figura 5.4.

Mesofílica	UASB		Lodos Ativados	
T (°C)	DQO	θH	DQO	θH
25,0°C	390-700	42		
	790-1098	30		
	1281-1608	20		
	1281-1608	20	760-1084	11
(25,0 – 30,0)°C	1030-1268	20	516-618	11
32,5°C	1134-1422	20	563-694	11
(35,0 – 37,5)°C	903-1780	20	636-1406	11
42,5°C	903-1780	20	486-680	11

FIGURA 5.4 – Fase mesofílica (1ª fase): temperatura considerada (°C), DQO (mg.L⁻¹) e tempo de detenção hidráulica (h) em cada etapa.

5.2.1.1. Primeira etapa mesofílica

Inicialmente foi operado apenas o reator anaeróbico, inoculado, com 3,0 L de lodo anaeróbico mesofílico. O reator permaneceu em batelada, alimentado com DQO em torno de 400 mg.L⁻¹, por 14 dias.

A divisão em etapas foi considerada com o início da operação do UASB em sistema contínuo. A princípio, foi adotado um tempo de detenção hidráulica de 42 horas e a DQO afluente foi aumentada, atingindo 700 mg.L⁻¹ no final dessa etapa. No período de 25 dias, a eficiência do reator variou na faixa de 51% a 68%, o pH efluente oscilou entre 7,3 e 7,8. A porcentagem de metano no biogás foi medida aos 22 dias de operação do reator, registrando um valor de 55%.

Os valores médios obtidos na análise de DQO e a eficiência de remoção do reator UASB, bem como os valores obtidos na análise da composição do biogás e do pH afluente e efluente são apresentados nas Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8, respectivamente (páginas 101 a 103).

5.2.1.2. Segunda etapa mesofílica

O tempo de detenção hidráulica foi então reduzido para 30 horas, iniciando-se assim a segunda etapa, com duração de 41 dias.

A DQO continuou sendo alterada até atingir um valor em torno de 1100 mg.L⁻¹.

A alcalinidade parcial³⁷ no reator anaeróbio sofreu ligeira queda no início dessa etapa, de valores em torno de 254 mg.L⁻¹, para 204 mg.L⁻¹, voltando posteriormente a aumentar até valores em torno de 280 mg.L⁻¹ ao final desta etapa. A alcalinidade total variou de 234 a 392 mg.L⁻¹ (Figura 5.8), enquanto os AGV acumularam, passando de concentrações em torno de 30 mg.L⁻¹ para cerca de 40 mg.L⁻¹, mantendo-se estes valores até o final. Assim, o efluente do UASB apresentou média de AGV de (36±6) mg.L⁻¹ (Figura 5.8). Este acúmulo de ácidos ocorreu com o aumento do volume do licor no preparo da água residuária sintética, de 20 mL para 25 mL que visava o aumento da DQO, que foi em torno de 160 mg.L⁻¹.

A eficiência de remoção de DQO nessa etapa foi de (49±4)% e a porcentagem de metano no biogás variou de 36% a 77% (Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente, página 102).

Comparando esses resultados com os de Buzzini (2000), operando um reator UASB com tempo de detenção de 32 horas e alimentado com um efluente similar, DQO de (1399±6) mg.L⁻¹, o desempenho do reator UASB no presente trabalho foi bastante inferior. Considerando os resultados obtidos por aquela autora com o reator 1, a eficiência de remoção de DQO foi de (77±1) %, a alcalinidade total oscilou de 720 a 675 mg.L⁻¹ e a concentração de ácidos foi de (68±2) mg.L⁻¹.

Tais diferenças podem ser devidas ao lodo utilizado na inoculação e/ou pelo licor negro utilizado. Apesar de ter sido cedido pela mesma indústria (VCP), Buzzini (2000) utilizou em seu trabalho o licor intermediário, com teor de sólidos em torno de 20%. Além disso, outras possíveis diferenças no licor negro podem ser devidas à madeira utilizada à época da coleta do licor e eventuais mudanças no processo de fabricação. Porém, o mais provável seja a diferença no tempo de adaptação do consórcio anaeróbio à água residuária sintética utilizada. No presente trabalho o tempo de adaptação foi relativamente curto (cerca de 63 dias), sendo que no trabalho de Buzzini (2000) foi utilizado um tempo de 126 dias.

³⁷A alcalinidade foi medida como mgCaCO₃.L⁻¹. Para facilitar a apresentação dos resultados, será apresentada apenas como mg.L⁻¹. A alcalinidade parcial ou a bicarbonato é considerada por Ripley *et al.* (1986) como alcalinidade real de reatores anaeróbios. É obtida pela titulação da amostra com solução padronizada de ácido sulfúrico até obter-se pH igual a 5,75.

No presente trabalho, utilizava-se, até esta etapa na simulação do efluente industrial, o licor negro concentrado, com 70% de sólidos. Houve grande dificuldade de caracterização deste licor, visto que foi coletado em alta temperatura na fábrica e quando foi resfriado se solidificou. A diluição só foi possível utilizando-se água. Além disso, deve-se considerar que o licor é complexo e a retirada de quantias para obter amostras similares foi muito dificultada.

Somando-se a estes fatores, em 63 dias de operação, houve grande perda de sólidos no reator. Optou-se então pela utilização do licor negro intermediário, sendo feita nova coleta na Indústria VCP – unidade de Luís Antônio.

Os dados monitorados nessa segunda etapa são apresentados na Tabela 5.3, página 90.

5.2.1.3. Terceira etapa mesofílica

A partir do 64º dia de operação, passou a ser utilizado o licor negro intermediário, iniciando-se assim a terceira etapa.

A DQO foi ajustada para 1400 mg.L⁻¹ e o tempo de detenção hidráulica para 20 horas, valores desejados para esse trabalho.

O valor de DQO escolhido está na faixa da DQO efluente normalmente gerada pelas indústrias de celulose. O tempo de detenção de 20 horas foi escolhido com base nos resultados obtidos por Buzzini (2000). A autora, operando um reator UASB mesofílico alimentado com água residuária sintética com características similares a utilizada neste trabalho, obteve maior eficiência (90%) com tempo de detenção de 48 horas. Quando o tempo foi diminuído para 24 horas, a eficiência caiu para 76%.

Apesar da diferença de desempenho dos reatores nos dois estudos, como no presente trabalho seria utilizado um pós-tratamento, optou-se pelo menor tempo de detenção, reduzindo-se assim o tempo de tratamento.

A terceira etapa, com duração em torno de 34 dias, apresentou grande variação na DQO afluente, de 1608 mg.L⁻¹ a 1281 mg.L⁻¹ (Figura 5.5, página 101).

O reator UASB apresentou instabilidade e a eficiência de remoção de DQO foi reduzida de valores em torno de 50%, para aproximadamente 40%. Posteriormente, a eficiência começou a aumentar atingindo 47% cerca de uma semana após a queda, mantendo essa eficiência por aproximadamente dez dias. Entretanto, começou a decrescer novamente e, no fim da etapa, apresentou valor de 30% (Figura 5.6, página 102).

A porcentagem de metano no biogás variou de 43% a 91%, entretanto, durante a maior parte desta etapa, manteve-se em torno de 69% (Figura 5.7, página 102).

Deve-se considerar que nessa etapa, o volume do licor negro utilizado no preparo da água residuária sintética foi dobrado e pode ter inibido a atividade da microbiota por seus efeitos tóxicos. Além disso, o tempo de detenção hidráulica foi reduzido de 30 para 20 horas. Logo, houve a interação de fatores que desestabilizaram a atividade microbiológica no reator, revelada também pelas reduções na porcentagem de metano no biogás.

Apesar da variação na DQO afluente e conseqüente redução na eficiência de remoção, a alcalinidade parcial não oscilou muito, mantendo-se em $(397 \pm 19) \text{ mg.L}^{-1}$.

A concentração de AGV nessa etapa foi de $(58 \pm 12) \text{ mg.L}^{-1}$.

As concentrações médias de alcalinidade total e AGV desta etapa são apresentados na Figura 5.8, página 103.

Comparando os resultados aos dados de Buzzini (2000), novamente verifica-se a diferença de desempenho dos reatores UASB. Após alteração no tempo de detenção hidráulica de 32 horas para 24 horas, a autora verificou queda de 10% na eficiência média de remoção, porém o reator manteve-se estável. Deve ser considerado entretanto, que Buzzini (2000) não teve problemas com variação da DQO afluente.

Uma possível explicação para as oscilações na DQO afluente pode ser a presença de material particulado no licor. No experimento de Vogelaar *et al.* (2002) foi verificado que as altas concentrações de material particulado no afluente dos reatores dificultaram a obtenção de amostras representativas, resultando em grandes flutuações na DQO da água residuária sintética. Entretanto, os autores consideraram excelentes as propriedades de sedimentação dos reatores.

A ausência de avaliação de sólidos totais e suspensos nesta etapa dificultou a obtenção de respostas frente às dificuldades encontradas. Comparando as concentrações de DQO total e filtrada das amostras de água residuária sintética não foi verificada diferença considerável, como pode ser visto na Figura 5.5 (página 101).

Outra explicação seria erro manual na medição do licor, devido a sua viscosidade. Assim, visando evitar erro foram feitas soluções estoque do licor diluído que eram utilizadas no prazo de uma semana. Reservava-se um horário para o preparo destas amostras que eram mantidas em geladeira até o uso. Entretanto, nas análises posteriores as variações na DQO afluente continuaram a ocorrer.

Os valores obtidos no monitoramento da segunda e da terceira etapa da faixa mesofílica são apresentados na Tabela 5.3.

TABELA 5.3 – Valores dos parâmetros monitorados na segunda (26^o ao 63^o dia) e terceira etapa (64^o ao 104^o dia).

Parâmetro	Etapa 2		Etapa 3	
DQO total _{afluente} (mg.L ⁻¹)	Xm= 983 n=17 Máx = 1100	DP= 101 Mín =790	Xm= 1480 n= 11 Máx = 1608	DP= 88 Mín = 1281
DQO filtrada _{afluente} (mg.L ⁻¹)	Xm= 946 n= 13 Máx= 1131	DP= 128 Mín = 713	Xm= 1470 n= 11 Máx = 1700	DP= 114 Mín = 1216
DQO total _{effluente} (mg.L ⁻¹)	Xm=506 n = 18 Máx = 610	DP=66 Mín =396	Xm= 809 n = 11 Máx = 908	DP= 62 Mín = 688
DQO filtrada _{effluente} (mg.L ⁻¹)	Xm= 461 n= 13 Máx = 546	DP= 47 Mín =384	Xm= 781 n = 11 Máx = 884	DP= 60 Mín = 638
Eficiência de remoção de DQO total (%)	Xm= 49 n= 18 Máx = 54	DP= 4 Mín = 40	Xm= 45 n= 11 Máx = 52	DP= 6 Mín = 30
Eficiência de remoção de DQO filtrada (%)	Xm= 51 n= 18 Máx = 66	DP= 8 Mín = 33	Xm= 47 n= 11 Máx = 56	DP= 6 Mín = 32
pH _{afluente}	n= 14 Máx = 7,6	Mín =7,0	n= 8 Máx = 8,3	Mín = 6,6
pH _{effluente}	n = 14 Máx = 7,9	Mín = 7,2	n = 8 Máx = 8,0	Mín = 7,8
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	Xm = 270 n = 11 Máx = 304	DP= 36 Mín = 204	Xm = 397 n = 12 Máx = 424	DP= 19 Mín = 365
AGV (mg.L ⁻¹)	Xm = 36 n = 11 Máx = 48	DP= 6 Mín = 28	Xm = 59 n = 12 Máx = 83	DP= 11 Mín = 47
Metano (%)	Xm = 63 Máx = 77 n = 12	DP= 14 Mín = 36	Xm = 69 Máx = 91 n = 13	DP= 13 Mín = 43

Xm: média; DP: desvio padrão; Máx e Mín: valores máximo e mínimo no período; n: número de observações.

O reator aeróbio de lodos ativados foi inoculado no final desta terceira etapa, com 2,0 L de lodo da estação de tratamento de lodos ativados da indústria de papel e celulose VCP (Unidade de Luís Antônio), permaneceu em batelada por quinze dias.

Posteriormente, o sistema de reatores anaeróbio e aeróbio começou a ser operado de forma contínua, com tempo de detenção hidráulica de 20 horas, para o reator UASB, e de 11 horas para o reator de lodos ativados. A alimentação do reator aeróbio pelo efluente do UASB foi feita por gravidade. O efluente do reator aeróbio por sua vez, foi direcionado para decantação. No decantador era feito o retorno ao tanque de aeração de uma parte do lodo sedimentado, correspondendo a vazão de $0,2 \text{ L.h}^{-1}$.

5.2.1.4. Quarta etapa mesofílica

A quarta etapa marca o início da operação do sistema combinado operando continuamente e durou 28 dias.

A eficiência de remoção do reator UASB permaneceu baixa, $(39\pm 5)\%$, assim como a do reator de lodos ativados, oscilando entre 15 e 22%, com valores mínimos de 9% e 11%, com 9 e 19 dias, respectivamente, do início dessa etapa (Figura 5.6, página 102).

Foi verificada baixa concentração de biomassa no reator aeróbio, com valores de SSV de 150 mg.L^{-1} a 350 mg.L^{-1} . No reator aeróbio, as concentrações efluentes de ST foram de 554 mg.L^{-1} e de SSV de 62 mg.L^{-1} . Nessa etapa também foi verificada perda de SSV no reator UASB, um valor médio de 885 mg.d^{-1} . Os dados observados de sólidos suspensos totais e voláteis nos reatores são apresentados na Figura 5.9, página 103.

As concentrações de AGV no efluente do reator UASB oscilaram em torno de 60 mg.L^{-1} no início da quarta etapa, reduzindo-se para cerca de 40 mg.L^{-1} até o final da mesma. A análise de ácidos no reator de lodos ativados só foi iniciada após treze dias do início da quarta etapa, registrando-se pequena queda de 50 mg.L^{-1} para aproximadamente 40 mg.L^{-1} . A alcalinidade parcial oscilou entre 298 mg.L^{-1} e 448 mg.L^{-1} no reator UASB. No reator aeróbio entretanto, a alcalinidade foi crescente, 150 mg.L^{-1} a 400 mg.L^{-1} no final dessa etapa (Figura 5.8, página 103).

A porcentagem de metano no biogás não foi reduzida, sendo registrados valores de 71% a 79% (Figura 5.7, página 102).

No final desta etapa, após dezenove dias de operação do reator de lodos ativados, a vazão de recirculação foi aumentada para dois terços da vazão afluenta, cerca de $0,4 \text{ L.h}^{-1}$. Essa alteração visou aumentar a concentração da biomassa no reator e melhorar sua eficiência. O aumento da recirculação foi feito após análise

microbiológica, com a finalidade de avaliar-se a qualidade do lodo aeróbio, já que a eficiência era baixa e seu volume, aparentemente, estava decrescendo.

Entretanto, a eficiência de remoção não foi alterada. Uma determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) revelou relação DBO/DQO afluente ao reator UASB igual a 0,5 e afluente ao reator de lodos ativados igual a 0,6.

As concentrações de nitrogênio total na água residuária sintética, efluente do reator UASB e efluente do reator de lodos ativados foram 24,4 mg.L⁻¹, 21,5 mg.L⁻¹ e 3,0 mg.L⁻¹, respectivamente. As concentrações de fósforo apresentaram-se aproximadamente iguais na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores anaeróbio e aeróbio, em torno de 10,4 mg.L⁻¹, respectivamente.

Os parâmetros monitorados nessa quarta etapa são apresentados na Tabela 5.4.

TABELA 5.4 – Faixa de variação dos parâmetros monitorados na quarta etapa (105^o ao 146^o dia) na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente.

Parâmetros	ARS		Efluente UASB		Efluente Lodos ativados	
	Faixa de variação (n)	Média±DP	Faixa de variação (n)	Média±DP	Faixa de variação (n)	Média±DP
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	1260-1608 (13)	1449±119	682-1084 (13)	884±101	534-916 (13)	733±88
Eficiência de remoção total (%)	-	-	32-46 (12)	39±5	9-22 (12)	18±4
DQO _{filtrada} (mg.L ⁻¹)	1240-1564 (11)	1431±114	580-988 (11)	788±102	502-958 (11)	720±112
Eficiência de remoção filtrada (%)	-	-	37-54 (11)	45±6	2-15 (11)	9±4
pH	7,1-7,9 (10)	-	7,4-7,9 (10)	-	7,6-8,5 (8)	-
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	258-457 (11)	319±33	441-569 (11)	508±20	188-543 (6)	205±23
Ácidos (mg.L ⁻¹)	235-305 (11)	270±19	35-66 (11)	53±10	41-53 (6)	46±5
ST (mg.L ⁻¹)	1044-1831	1556±371	786-1425	1204±289	1144-1459	1306±132
STV (mg.L ⁻¹)	409-1248	968±388	401-859	656±191	700-816	742±53
STF (mg.L ⁻¹)	518-635	589±52	385-649	548±114	444-643	563±95
SST (mg.L ⁻¹)	49-129 (4)	89±39	73-97 (4)	83±11	33-109 (4)	79±35
SSV (mg.L ⁻¹)	40-110 (4)	67±32	55-93 (4)	71±16	26-95 (4)	67±31
CH ₄ (%)	-	-	71-79 (4)	76±2	-	-

Obs.: (n): número de observações feitas; DP: desvio padrão.

No final desta etapa, foi adicionado 1,0 L de lodo obtido de estação de tratamento por lodos ativados da indústria Faber Castell (item 4.4.1 do capítulo de Material e Métodos) visando o aumento da biomassa no reator, mas não houve aumento na eficiência de remoção.

Para melhorar o desempenho dos reatores foram feitas alterações na água residuária sintética, marcando o início da quinta etapa.

5.2.1.5. Quinta etapa mesofílica

Nessa etapa foram feitas duas alterações importantes: na água residuária sintética e na temperatura.

Na água residuária sintética, introduziu-se o etanol, de acordo com o protocolo de Buzzini (2000), para simular, em parte, o efluente oriundo da fabricação de papel e também melhorar sua qualidade. Uma simulação mais próxima do real exigiria que também fossem adicionadas fibras e amido hidrolisado. Comparando-se os valores do início dessa etapa com os do final da etapa anterior, nota-se que a eficiência de remoção de DQO, como era esperado, aumentou de valores em torno de 34% para 50% no reator anaeróbio. Apesar de ter sido registrado aumento na biomassa do reator de lodos ativados, embora insuficiente, de 325 mg.L⁻¹ para 800 mg.L⁻¹, houve queda na eficiência desse reator, de 15% para 2%.

Entretanto, deve ser considerado que após 37 dias de operação do sistema combinado, a temperatura de trabalho ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$) foi aumentada para 30^oC, controlada por meio de termostato.

No reator anaeróbio, a porcentagem de metano no biogás permaneceu em torno de 78% (Figura 5.7, página 102).

Apesar da concentração de ácidos graxos voláteis na água residuária sintética ter aumentado de 138 mg.L⁻¹ para 188 mg.L⁻¹, no efluente do reator UASB não houve alteração significativa, variando de 40 mg.L⁻¹ a 47 mg.L⁻¹. Deve-se considerar entretanto, que houve consumo da alcalinidade parcial, após a adição do etanol, reduzida de concentrações em torno de 360 mg.L⁻¹ para 205 mg.L⁻¹. Contudo, o pH foi mantido em torno de 7,5. A concentração média da alcalinidade e AGV nos reatores, bem como a variação do pH são apresentados na Figura 5.8 (página 103).

A eficiência de remoção de DQO do sistema combinado nessa etapa foi em torno de 55%, sendo a maior parte devida ao reator UASB. Deve-se ressaltar,

entretanto, que foi um período curto, devido às mudanças na temperatura e na água residuária sintética, sendo feitas apenas duas amostragens.

Na Tabela 5.5 estão apresentados os resultados obtidos nessa etapa.

TABELA 5.5 – Faixa de variação dos parâmetros monitorados na quinta etapa (147^o ao 158^o dia).

Parâmetros	ARS	Efluente UASB	Efluente LA
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	1030-1270 (2)	515-620 (2)	485-605 (2)
Eficiência de remoção (%)	-	50-51 (2)	2-6 (2)
DQO _{filtrada} (mg.L ⁻¹)	1020-1290 (2)	460-565 (2)	440-545 (2)
Eficiência de remoção (%)	-	55-56 (2)	3-4 (2)
pH	7,2-7,4	7,4-7,6	7,6-7,8
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	56-77 (2)	206-225 (2)	112-244 (2)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	166-188 (2)	45-47 (2)	35-50 (2)
ST (mg.L ⁻¹)	929-993 (2)	767-928 (2)	771-1208 (2)
STV (mg.L ⁻¹)	575-598	378-560	360-837
STF (mg.L ⁻¹)	354-395	368-389	371-411
SST (mg.L ⁻¹)	52 (1)	70 (1)	80 (1)
SSV (mg.L ⁻¹)	14	65	30
CH ₄ (%)	-	78-79 (2)	-

Obs.: Os valores entre parênteses (n) se referem ao número de observações.

5.2.1.6. Sexta etapa mesofílica

A temperatura foi ajustada para 32,5^oC e os reatores permaneceram nessa condição por cerca de dez dias, quando ainda estavam sendo feitas pequenas alterações na água residuária sintética.

A DQO afluente oscilou de 1135 mg.L⁻¹ a 1420 mg.L⁻¹, tendo sua eficiência de remoção no reator anaeróbio variado levemente em torno de 51%, entretanto, no reator aeróbio a eficiência aumentou de 19% para 33%, apesar de ter sido registrada queda nos SSV do licor misto de 800 mg.L⁻¹ para 430 mg.L⁻¹ (Figuras 5.5 e 5.6, páginas 101 e 102 e Figura 5.9 e 5.10, páginas 103 e 104).

Com o aumento da concentração em 244 mg.L⁻¹ considerando a DQO inicial e final da etapa, acúmulo de AGV em ambos os reatores, de 45 mg.L⁻¹ para 110 mg.L⁻¹ no reator UASB e de 40 mg.L⁻¹ para 90 mg.L⁻¹ no reator aeróbio. A alcalinidade parcial, entretanto, não sofreu alteração significativa, permanecendo com valores em torno de 200 mg.L⁻¹ no reator UASB, sofrendo maior variação no reator de lodos ativados, oscilando de 110 mg.L⁻¹ para 130 mg.L⁻¹ até o final da etapa. O pH se manteve em 7,3 no reator anaeróbio e em aproximadamente 7,8 no reator aeróbio (Figura 5.8, pg. 103).

Apesar de não ter havido nenhuma alteração na água residuária sintética no final dessa etapa, em dois dias os sólidos totais da água residuária sintética aumentaram de 1405 mg.L⁻¹ para 1640 mg.L⁻¹, mas sem perda de sólidos nos reatores. No final desse

período, as concentrações de sólidos voláteis na água residuária sintética e efluente do reator anaeróbio foram quase o dobro dos sólidos fixos, indicativo claro de perda de biomassa. Entretanto, no reator aeróbio as concentrações de sólidos voláteis e fixos foram mais próximas.

A concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio estava alta, cerca de 5 mg.L⁻¹.

A eficiência do sistema combinado nessa etapa aumentou de 61% para 67%, mantida até o final da etapa.

Os resultados dessa etapa encontram-se resumidos na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 – Faixa de variação dos parâmetros monitorados na sexta etapa (159^o ao 168^o dia).

Parâmetros	ARS	Efluente UASB	Efluente LA
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	1155-1422 (3)	563-694 (3)	414-464 (3)
Eficiência de remoção total (%)	-	50-52 (3)	19-33 (3)
DQO _{filtrada} (mg.L ⁻¹)	1414-1134 (3)	524-594 (3)	405-447 (3)
Eficiência de remoção (%)	-	53-58 (3)	21-25 (2)
pH	7,0-7,4	7,3-7,4	7,8-8,0
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	65-66 (3)	202-206 (3)	122-133 (3)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	175-215 (3)	47-110 (3)	34-91 (3)
ST (mg.L ⁻¹)	1405-1637 (2)	530-1237 (2)	1276-728 (2)
STV (mg.L ⁻¹)	851-1096	317-1067	607-746
STF (mg.L ⁻¹)	541-554	213-509	460-530
SST (mg.L ⁻¹)	12-51 (2)	83-106 (2)	22-71 (2)
SSV (mg.L ⁻¹)	10-39	79-88	16-21

Obs.: Os valores entre parênteses (n) se referem ao número de observações.

5.2.1.7. Sétima etapa mesofílica

Nessa etapa foram feitas várias alterações. A temperatura foi ajustada para 35^oC e o monitoramento dos dados foi feito após 4 dias.

Houve queda na eficiência de remoção de DQO do reator UASB, justificada pelo estresse sofrido com novo aumento da temperatura, que sofreu aumento gradativo desde a 5^a etapa (25 para 30^oC na 5^a etapa; 32,5^oC na 6^a etapa) e com choque orgânico causado por variação na DQO da água residuária sintética. Não foi possível identificar a alteração no licor negro que permitiu o aumento da concentração orgânica, de valores em torno de 1400 mg.L⁻¹ para 1780 mg.L⁻¹.

Também foi verificada perda de SSV no efluente do reator anaeróbio nesse período inicial, a maior registrada na fase mesofílica (1139±296 mg.d⁻¹) e leve queda na porcentagem de metano no biogás (79% para 74%). No trabalho de Grover *et al.* (1999) ocorreram baixa concentração de metano no biogás e grande lavagem da

biomassa (SSV em cerca de $1,7 \text{ g.L}^{-1}$) quando as taxas de carregamento orgânico foram aumentadas. Segundo os autores, o aumento na DQO afluente resultou em um aumento na concentração de lignina e, conseqüentemente, inibição do consórcio microbiano anaeróbio pelo efeito tóxico do licor negro na metanogênese.

Foi feita alteração na água residuária sintética, diminuindo-se a concentração de licor, para reduzir-se a concentração orgânica e permitir a recuperação do reator, evitando perda de sólidos. Entretanto, com a concentração da DQO na água residuária sintética reduzida para 903 mg.L^{-1} foi verificado aumento em sua concentração de sólidos totais, de 1645 mg.L^{-1} para 2985 mg.L^{-1} , sendo a maior parte, sólidos voláteis.

Não houve melhora imediata na eficiência de remoção do reator anaeróbio. A eficiência de remoção que havia caído de valores em torno de 50% para 33% e mesmo com a diminuição da DQO, continuou caindo até 13%. O reator de lodos ativados, apresentou o maior pico de remoção (73%). Posteriormente a este resultado, eficiência de remoção caiu para 27%, sendo sucedida por uma eficiência de 69%. Foi verificado que com o choque orgânico, houve aumento de sólidos voláteis no efluente do reator aeróbio, atingindo perda de sólidos suspensos de 3360 mg.d^{-1} . Essa alta quantidade de SS no efluente do reator de lodos ativados provavelmente contribuiu para o aumento da DQO no efluente, reduzindo a qualidade. Isto justificaria também o valor imediatamente posterior de 69%.

A concentração de ácidos foi instável no início dessa etapa, oscilando entre 128 mg.L^{-1} e 406 mg.L^{-1} , havendo consumo da alcalinidade parcial, ocasionando, redução do pH efluente para 5,23 no início desse período.

O controle do pH foi feito pelo aumento do pH afluente para valores em torno de 8 e adição de bicarbonato de sódio dentro do reator por meio de seringa (0,6 gramas de bicarbonato de sódio por litro do reator UASB), no início desta etapa.

Após aproximadamente uma semana, a temperatura foi aumentada para $37,5^{\circ}\text{C}$. O pH sofreu ligeira alteração e novamente foi adicionado bicarbonato de sódio pontualmente. Somando-se a esse problema de acidificação, a bomba de alimentação também teve problemas e foi necessário manter os reatores em batelada por um dia.

Como a recuperação do reator anaeróbio estava lenta, houve preocupação com a alimentação do reator aeróbio com o efluente ácido do reator anaeróbio e optou-se pela separação dos reatores. A alimentação do reator de lodos ativados passou a ser feita como a do reator anaeróbio, diretamente do tanque da água residuária sintética.

Entretanto, por não ser considerado que o reator aeróbio, recebia um afluente já modificado. Assim, houve queda na eficiência do reator aeróbio, de 69% para 36%. Também foi verificada uma visível variação no licor misto e grande perda de sólidos.

As concentrações dos ácidos graxos voláteis no efluente do reator anaeróbio foram consumidas (337 mg.L^{-1} para 180 mg.L^{-1}) enquanto no efluente do reator aeróbio houve acúmulo de AGV, de 33 mg.L^{-1} para 102 mg.L^{-1} . A alcalinidade parcial por sua vez, aumentou de 9 mg.L^{-1} para 87 mg.L^{-1} no reator anaeróbio e foi consumida no reator aeróbio, de 232 mg.L^{-1} para 96 mg.L^{-1} .

Por microscopia óptica dos reatores, nesse período de oscilações, foram observadas a má formação e dispersão do floco aeróbio, entretanto o lodo mostrava-se estabilizado, com presença de aspidiscas e rotíferos. O reator UASB apresentou a presença de muitos bacilos e sarcinas com boa fluorescência. De posse de todos os resultados do monitoramento dos reatores foi concluído que a separação dos reatores foi uma atitude precipitada e ainda agravada pela diminuição do tempo de detenção do reator aeróbio para 7 horas. Assim, imediatamente após a análise microscópica, a alimentação dos reatores voltou a ser contínua e o tempo de detenção do reator de lodos ativados passou a ser de 12 horas.

No final desse período de operação, na faixa de temperatura de 35°C a $37,5^{\circ}\text{C}$, as eficiências de remoção de DQO do reator anaeróbio e as do reator aeróbio variaram de 42% a 61% e de 22% a 44%, respectivamente. A eficiência global do sistema foi de $(68 \pm 3)\%$. As concentrações de AGV nos efluentes de ambos os reatores foram reduzidas, apresentando no final desta etapa valores de 69 mg.L^{-1} para o reator anaeróbio e de 37 mg.L^{-1} para o aeróbio. A alcalinidade parcial gerada pelo reator UASB apresentou um aumento gradual, atingindo 217 mg.L^{-1} no final dessa etapa. A porcentagem de metano no biogás variou de 64% a 78%.

Deve-se considerar que a DQO removida pelo reator aeróbio está abaixo dos valores encontrados no trabalho de Tripathi & Allen (1999). Os autores, operando um reator SBR alimentado com efluente de indústria de polpa Kraft branqueada, no período de aclimação, a 35°C , obtiveram eficiência de remoção de DQO variando de 42% a 72%, com média de 60%. Esses autores consideraram a eficiência baixa e justificaram-na pelas baixas características de sedimentação do lodo durante o período de aclimação. No presente trabalho, a maior perda de sólidos voláteis no reator aeróbio registrada foi nesta etapa, além das várias mudanças a que os reatores foram submetidos.

Nolasco (1998) também obteve eficiência de remoção de DQO superior à do presente trabalho. O autor, operando reator de lodos ativados de 6,5 L com tempo de detenção de 8,7 horas, alimentado com água residuária sintética simulando o efluente da indústria de papel, tendo como base o licor negro (DQO = 370 mg.L⁻¹) em temperatura similar, obteve eficiência de remoção de DQO de 65%, bem como maiores concentrações de SST e de SSV no licor misto (1424 mg. L⁻¹ e 1217 mg. L⁻¹, respectivamente). Além disso, de acordo com Nolasco (1998) as variações nos valores de DQO efluentes foram pequenas mesmo em períodos onde houve aumento da DQO afluente.

Na Tabela 5.7 e Figuras 5.5 a 5.9 (páginas 101 a 104) são apresentadas as faixas de variação dos valores obtidos no monitoramento dos reatores.

TABELA 5.7– Faixa de variação dos parâmetros monitorados na sétima etapa (169^o ao 210^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio.

Parâmetros	ARS	UASB	Lodos ativados
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	903-1780 (7)	636-1406 (7)	326-894 (7)
Eficiência de remoção (%)	-	13-61 (7)	22-73 (7)
DQO _{filtrada} (mg.L ⁻¹)	722-1725 (6)	508-1128 (6)	262-818 (6)
Eficiência de remoção (%)	-	11-62 (6)	6-77 (6)
pH	7,2-8,7 (14)	5,2-7,6 (14)	7,1-7,9 (10)
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	154-215 (7)	192-290 (7)	105-314 (7)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	89-214 (7)	65-406 (7)	33-102 (7)
ST (mg.L ⁻¹)	512-2985(6)	99-2363(6)	417-1241(6)
STV (mg.L ⁻¹)	353-2596(6)	49-1988(6)	221-829
STF (mg.L ⁻¹)	159-579(6)	51-417(6)	154-571(6)
SST (mg.L ⁻¹)	41-388 (7)	61-162 (7)	79-490
SSV (mg.L ⁻¹)	13-374 (7)	28-108 (7)	48-452 (7)
CH ₄ (%)	-	64-78 (9)	-

Obs.: Os valores entre parênteses (n) se referem ao número de observações.

5.2.1.8. Oitava etapa mesofílica

A temperatura foi aumentada para 42,5^oC e o sistema foi operado sob essas condições por 35 dias.

Os reatores que apresentaram resultados de visível recuperação no final da etapa anterior, continuaram apresentando bom desempenho. A eficiência de remoção registrada no UASB foi de (57±6)%; a alcalinidade parcial de (239±34) mg.L⁻¹, porcentagem de metano no biogás de variou de 61% a 77%, sendo que a concentração de ácidos oscilou de 37 mg.L⁻¹ a 140 mg.L⁻¹.

Entretanto, no reator aeróbio, a eficiência de remoção em torno de 33%, sofreu uma queda para 4% com 17 dias de operação, na temperatura de 42,5^oC, voltando a

aumentar posteriormente atingindo valores em torno de 30% no final dessa etapa.

Nesse período de baixa eficiência de remoção de DQO, as concentrações de SSV no licor misto e no lodo de retorno, diminuíram de 303 mg.L⁻¹ para 47 mg.L⁻¹ e de 268 mg.L⁻¹ para 69 mg.L⁻¹, respectivamente. As concentrações de AGV no efluente aeróbio, entretanto, apresentaram pouca variação, (39±6) mg.L⁻¹.

A eficiência global do sistema nessa fase final mesofílica ficou em (70±3)%. Os resultados da oitava etapa estão apresentados na Tabela 5.8 e Figuras 5.5 a 5.10 (páginas 101 a 104).

TABELA 5.8– Parâmetros monitorados na oitava etapa (211^o ao 245^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente.

Parâmetros	ARS		UASB		Lodos ativados	
	Faixa de variação (n)	Média±DP	Faixa de variação (n)	Média±DP	Faixa de variação (n)	Média±DP
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	1130-1478 (9)	1360±130	485-680 (9)	575±65	360-495 (9)	405±45
Eficiência de remoção (%)	-	-	47-66 (9)	57±6	4-38	29±10
DQO _{filtrada} (mg.L ⁻¹)	1010-1445 (9)	1295±165	425-595 (9)	510±55	360-460 (9)	400±40
Eficiência de remoção (%)	-	-	50-70 (9)	60±7	8-32 (9)	25±10
pH	7,4-8,2	-	7,8-8,1	-	8,1-7,5	-
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	98-148 (9)	122±18	189-284 (9)	239±34	104-155 (9)	131±17
Ácidos (mg.L ⁻¹)	134-191 (9)	151±16	37-140 (9)	72±34	31-51 (9)	39±6
ST (mg.L ⁻¹)	847-1057 (5)	-	732-942 (5)	-	751-921 (5)	-
STV (mg.L ⁻¹)	413-843		280-574		420-487	
STF (mg.L ⁻¹)	308-433		303-471		297-496	
SST (mg.L ⁻¹)	43-140 (5)	-	66-126 (5)	-	35-99 (5)	-
SSV (mg.L ⁻¹)	25-109		50-87		21-62	
CH ₄ (%)	-	-	61-77	-	-	-

Obs.: (n): número de observações feitas; DP: desvio padrão.

5.2.1.9. Avaliação do desempenho dos reatores na fase mesofílica

Esperava-se, nessa primeira fase, bom desempenho do sistema, visto que bons resultados já haviam sido obtidos na operação do reator anaeróbio UASB (Buzzini, 2000) e com o reator aeróbio de lodos ativados (Nolasco, 1998), alimentados por água residuária sintética com características semelhantes.

Entretanto, ambos os reatores operaram aquém das potencialidades individuais.

O melhor desempenho do reator UASB na fase mesofílica, com boa estabilidade, foi obtido na última etapa (temperatura de 42,5^oC) provavelmente devido ao tempo de aclimação. O reator aeróbio apresentou a melhor eficiência de remoção de DQO na sétima etapa (temperatura de 35^oC), mas houve flutuação nos resultados obtidos.

Acreditava-se, no início desse experimento, que aumento súbito da temperatura sobrecarregaria o reator aeróbio e que o ideal seriam aumentos graduais. Esperava-se que o reator UASB permanecesse estável com essa operação.

De modo geral, na fase mesofílica, o reator anaeróbio apresentou o melhor desempenho, no entanto, ambos os reatores mostraram-se bastante instáveis às alterações feitas.

De acordo com trabalho de Schmidt & Ahring (1994)³⁸ citados por Speece (1996) foi verificado que aumentos graduais na temperatura de um reator UASB não foram benéficos quando comparados a aumento súbito para a temperatura desejada. Além disso, segundo Speece (1996), a sensibilidade à temperatura aumenta com a taxa de carregamento. Esse foi outro problema encontrado na primeira fase: as variações da DQO da água residuária sintética, que ocorreram por vezes, simultaneamente à mudança na temperatura.

Vários estudos sugerem que partidas bem sucedidas são necessárias para o estabelecimento de comunidades microbianas adequadas, ajustando-se às funções fisiológicas desejadas (LIU *et al.*, 2002).

De acordo com Liu *et al.* (2002), baseado em trabalhos de Griffin *et al.* (1998) e Leclerc *et al.* (2001), para digestores de resíduos sólidos municipais e matérias orgânicas simples, a fonte de inóculo pode exercer um papel menos significativo que as condições operacionais (por exemplo, temperatura do reator) e além disso, a dinâmica da composição metanogênica é relacionada aos tipos e concentrações de AGV nos reatores. O desempenho provavelmente seria melhor se o tempo de adaptação do lodo tivesse sido maior.

Os resultados obtidos no reator aeróbio também não foram satisfatórios. A qualidade do inóculo utilizado não foi boa, entretanto, na época da inoculação não havia bons inóculos disponíveis. Contudo, no trabalho de Barr *et al.* (1996) operando reatores de lodos ativados de 5 L por dois meses a 35^oC para aclimação, alimentados com efluente da indústria de polpa Kraft, a eficiência de remoção de DQO foi similar à obtida no presente trabalho, entretanto, com menor faixa de variação (32,4±8,0)%. O

³⁸SCHMIDT, J.; AHRING, B. K. (1994). "Granules from thermophilic upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors". Proc. 7th International Symposium on Anaerobic digestion - South Africa. n. 35.



tempo de detenção utilizado também era similar ao do presente trabalho, sofrendo variação de 10 para 12 horas. Os autores atribuíram a baixa eficiência de remoção de DQO às baixas concentrações de SSV no licor misto nos reatores, fato também verificado neste trabalho.

Nas Figuras de 5.5 a 5.10 são apresentados os gráficos das oito etapas mesofílicas considerando o monitoramento físico-químico dos reatores: DQO total e filtrada (5.5); eficiência de remoção de DQO total e filtrada (5.6), composição do biogás (5.7); pH (5.8), AGV (5.8), alcalinidade total (5.8) e concentração de sólidos (5.9 e 5.10).

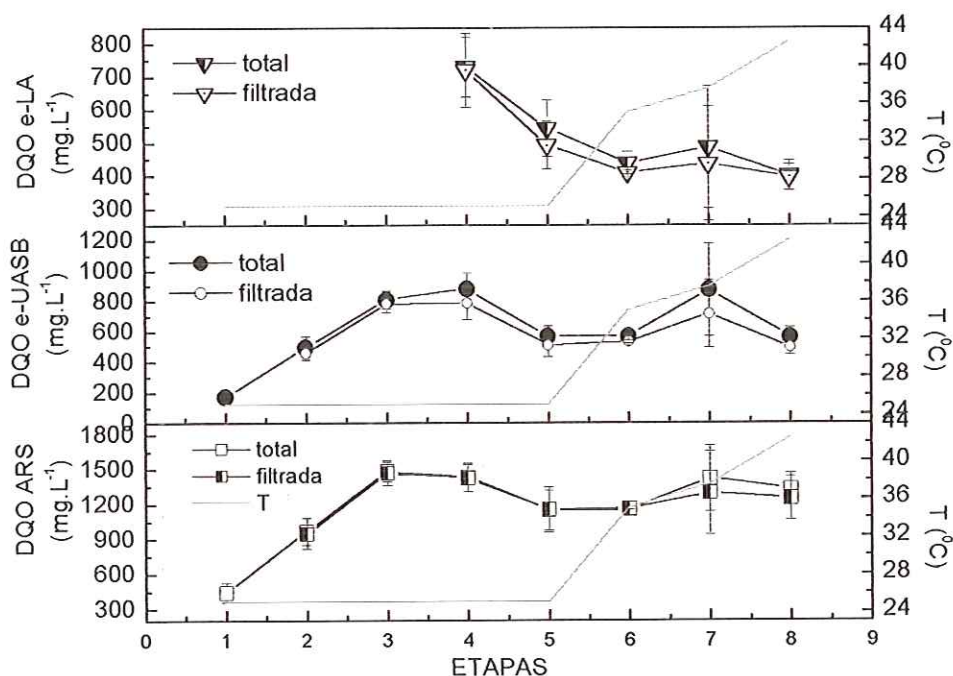
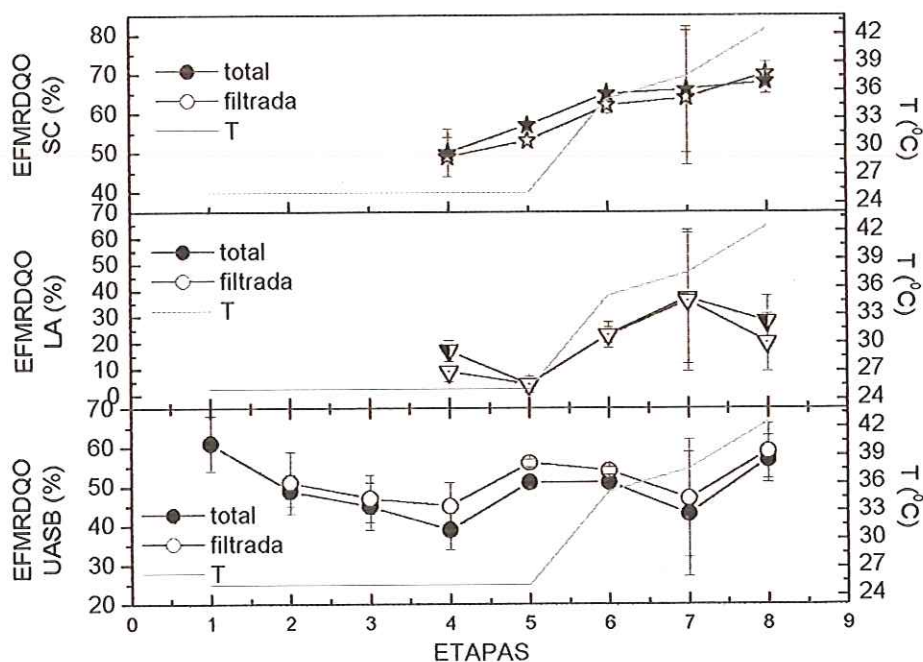


FIGURA 5.5 – Médias da DQO total e filtrada da água residuária sintética (ARS), do efluente do reator UASB (e-UASB) e do efluente do reator de lodos ativados (e-LA) nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação.



Siglas: EFMRDQO: média da eficiência de remoção de DQO; SC: sistema combinado; T – temperatura.

FIGURA 5.6 – Médias da eficiência de remoção de DQO total e filtrada da água residuária sintética (ARS), do efluente do reator UASB (e-UASB) e do efluente do reator de lodos ativados (e-LA) nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação.

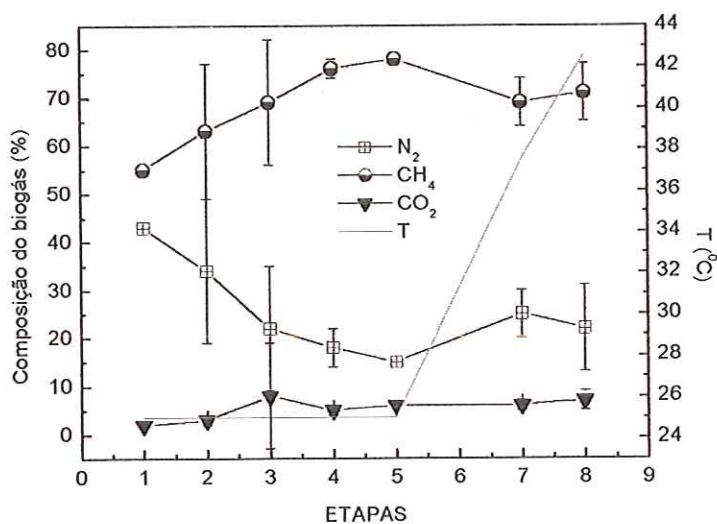


FIGURA 5.7 – Médias das concentrações de nitrogênio (N₂), Metano (CH₄) e Gás carbônico (CO₂) na composição do biogás do reator UASB nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).

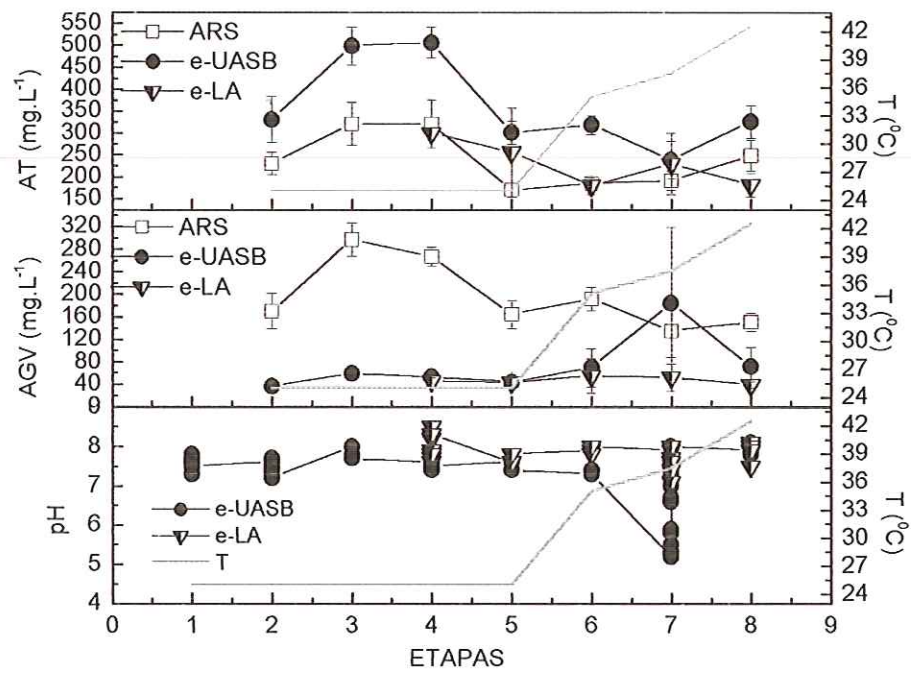


FIGURA 5.8 – Valores de pH e médias das concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV) e alcalinidade total (AT) na água residuária sintética (ARS) e efluentes do reator UASB (e-UASB) e do reator de lodos ativados (e-LA) nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).

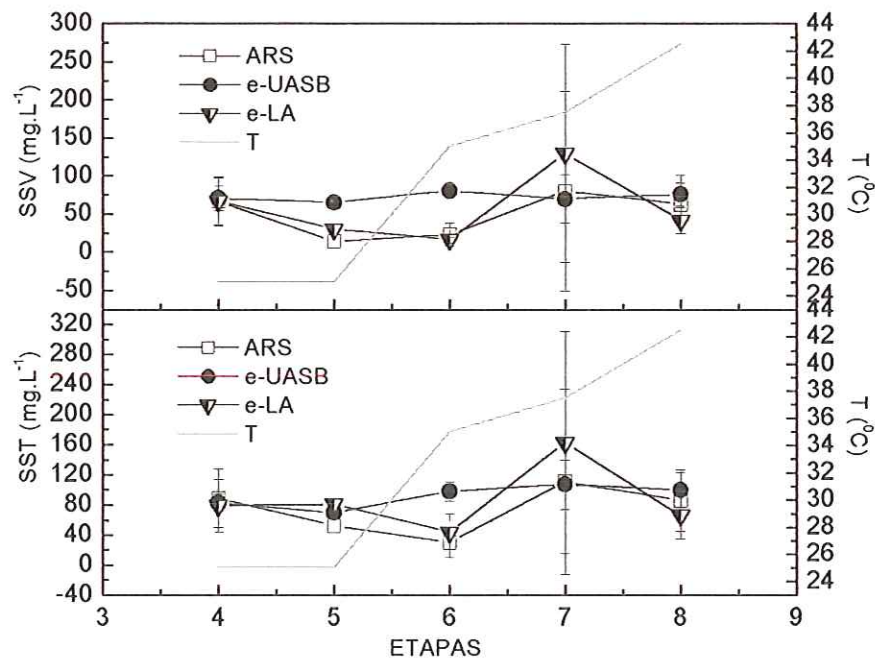


FIGURA 5.9 – Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV): na água residuária sintética (ARS) e efluentes do reator UASB (e-UASB) e do reator de lodos ativados (e-LA), nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).

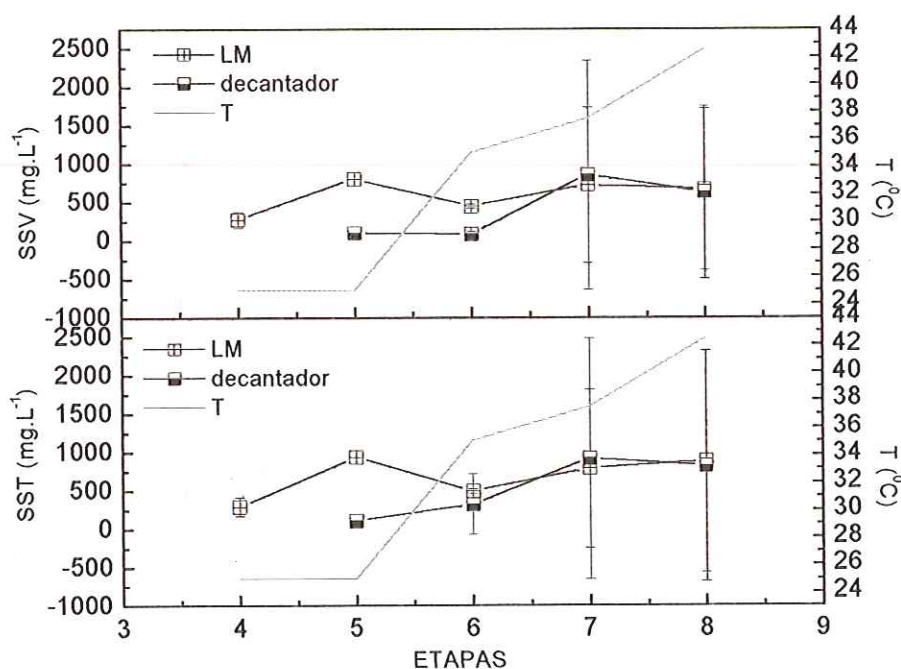


FIGURA 5.10 – Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto (LM) e decantador do reator aeróbio, nas 8 etapas da fase mesofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).

5.2.2. Segunda Fase: Termofílica

A segunda fase contempla a operação dos reatores em temperatura termofílica, considerando a faixa de $(45,0 \pm 2,0)^{\circ}\text{C}$ a $(57,0 \pm 2,0)^{\circ}\text{C}$. Nessa fase, a subdivisão em cinco etapas foi devida a alterações feitas na temperatura e no tempo de detenção hidráulica, de acordo com a Figura 5.11.

Termofílica	UASB		Lodos Ativos	
T ($^{\circ}\text{C}$)	DQO	θH	DQO	θH
45,0 $^{\circ}\text{C}$	1390-1480	20	488-662	11
47,5 $^{\circ}\text{C}$	1274-1648	20	480-670	11
52,0 $^{\circ}\text{C}$	1546-1618	20	762-1312	11
52,0 $^{\circ}\text{C}$	1260-1852	24	924-1798	8
57,0 $^{\circ}\text{C}$	1113-1357	24	951-1657	8

FIGURA 5.11 – Fase termofílica (2ª fase): etapas, temperatura considerada ($^{\circ}\text{C}$), DQO (mg.L^{-1}) e tempo de detenção hidráulica.

5.2.2.1. Primeira etapa termofílica

O início da etapa termofílica foi considerado a partir do ajuste da temperatura para 45°C. As considerações sobre tratamento biológico de água residuária sob condições termofílicas normalmente incluem processos operando em temperaturas de 45°C ou maiores (Lapara & Alleman, 1999). Através de medições feitas em laboratório, foi verificado que no licor misto do reator aeróbio a temperatura registrada era a mesma do termostato (45°C), entretanto, no reator anaeróbio a temperatura registrada era de 42°C ou 43°C. Portanto, esta faixa de temperatura foi considerada de transição e etapa inicial da fase termofílica, tendo duração de apenas duas semanas.

Comparada à etapa anterior, a eficiência média de remoção do reator anaeróbio foi maior, (64±9)%, enquanto a do reator aeróbio foi menor (27±14)%, tendo sofrido maior variação (14 a 42)%, como pode ser visto pela Figura 5.13, página 116. No trabalho de Tripathi & Allen (1999) a menor eficiência obtida no reator aeróbio a 45°C, foi a máxima obtida neste trabalho, 42%.

As concentrações de SSV no licor misto foram extremamente baixas (15 mg.L⁻¹ a 89 mg.L⁻¹) enquanto as de SSV no lodo de retorno foram variáveis, atingindo valores bem altos (267 mg.L⁻¹ a 15937 mg.L⁻¹). No efluente do reator aeróbio não foi verificada perda de sólidos como ocorreu no reator anaeróbio, que variou de 716 a 1832 gSSV.d⁻¹.

A alcalinidade parcial manteve-se em torno de 280 mg.L⁻¹. Também as concentrações de AGV no reator UASB foram ligeiramente menores que na etapa anterior (52 mg.L⁻¹ ±12 mg.L⁻¹) enquanto no reator aeróbio permaneceram praticamente constantes (38 mg.L⁻¹ ± 7 mg.L⁻¹).

A porcentagem de metano no biogás apresentou variação sutil, de 76% a 78%.

A variação dos parâmetros monitorados pode ser visualizada nas Figuras de 5.12 a 5.17, página 115 a 118.

Sendo essa uma etapa de transição, outros parâmetros foram usados para caracterizar a água residuária sintética e os efluentes dos reatores anaeróbio e aeróbio, determinando-se além dos habituais, DBO, fósforo, nitrogênio amoniacal e carbono. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 5.9.

Não foi possível determinar-se a DBO no efluente do reator de lodos ativados não sendo possível portanto a determinação da eficiência de remoção de DBO do reator de lodos ativados. Deve-se considerar entretanto que o reator aeróbio estava instável

nessa etapa de transição, entre a fase mesofílica e a termofílica, tendo apresentado a menor eficiência de remoção no dia da coleta das amostras para estas análises.

TABELA 5.9 – Caracterização da água residuária sintética e dos efluentes dos reatores na fase de transição do sistema de mesofílico para termofílico.

Parâmetros	ARS	Efluente UASB	Efluente LA
DDO (mg.L ⁻¹)	1396	478	408
DBO (mg.L ⁻¹)	695	260	-
Fósforo (mg.L ⁻¹)	11,6	13,6	13,3
Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹)	23,1	23,8	5,4
Carbono orgânico total (mg.L ⁻¹)	300,3	115,7	113,3

As faixas de variação dos valores obtidos nos demais parâmetros monitorados durante toda a etapa são apresentados na Tabela 5.10.

TABELA 5.10 – Faixas de variação dos parâmetros monitorados na primeira etapa termofílica (246^o ao 257^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente

Parâmetros	ARS	Efluente UASB	Efluente LA
DQO total (mg.L ⁻¹)	1390-1552 (4)	420-662 (4)	380-422 (4)
Eficiência de remoção (%)	-	52-73 (4)	14-42 (4)
DQO filtrada (mg.L ⁻¹)	1212-1472 (4)	294-442 (4)	350-388 (4)
Eficiência de remoção (%)	-	64-71 (4)	11-21 (4)
pH	7,5-7,8	7,9-8,0	7,9-8,0
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	19-118 (4)	43-262 (4)	21-185 (4)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	171-190 (4)	41-69 (4)	31-48 (4)
ST (mg.L ⁻¹)	1126-2136 (4)	886-2077 (4)	882-1209 (4)
STV (mg.L ⁻¹)	772-1621	515-1580	455-679
STF (mg.L ⁻¹)	297-515	371-497	334-530
SST (mg.L ⁻¹)	72-1005 (4)	73-171 (4)	24-110 (4)
SSV (mg.L ⁻¹)	39-899 (4)	57-147	9-70
CH ₄ (%)	-	76-78 (3)	-

Obs.: Os valores entre parênteses (n) se referem ao número de observações.

5.2.2.2. Segunda etapa termofílica

A temperatura foi ajustada para 47,5^oC, assim permanecendo por 34 dias.

Inicialmente houve aumento na eficiência de ambos reatores, do UASB de 52% para 71% e do lodos ativados, de 42% para 58%. Até o final dessa fase, entretanto, as eficiências de remoção dos reatores UASB e de LA, caíram para 62% e 45%, respectivamente (Figura 5.13, página 116).

As concentrações de AGV acumularam consideravelmente no efluente do reator UASB em relação à etapa anterior (de aproximadamente 41 mg.L⁻¹ para 81 mg.L⁻¹), atingindo, até o fim dessa etapa, 120 mg.L⁻¹. No reator aeróbio as concentrações

sofreram leve decréscimo, mantendo-se em torno de 30 mg.L⁻¹. A alcalinidade parcial foi consumida no reator anaeróbio no início da etapa, queda de 199 mg.L⁻¹ para 127 mg.L⁻¹. Entretanto, no final da etapa a alcalinidade parcial já atingia concentrações de 183 mg.L⁻¹. No reator aeróbio, a alcalinidade parcial oscilou de 67 mg.L⁻¹ a 138 mg.L⁻¹ (Figura 5.15, página 117).

Não estava sendo registrada a presença de metano no biogás quando foram verificados produtos de corrosão na junção com a mangueira na saída do biogás. Feita a desobstrução, a medição de metano no biogás ficou impossibilitada pela necessidade do sistema voltar ao equilíbrio antes que novas análises fossem feitas.

A eficiência de remoção do sistema combinado nessa etapa variou de 76% a 88% (Tabela 5.11).

TABELA 5.11 – Faixas de variação dos parâmetros monitorados na segunda etapa da Fase termofílica (258^o ao 291^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente.

Parâmetros	ARS	Efluente UASB	Efluente LA
DQO total (mg.L ⁻¹)	1274-1648 (3)	480-670 (3)	202-492 (3)
Eficiência de remoção (%)	-	47-71 (3)	45-58 (3)
DQO filtrada (mg.L ⁻¹)	1246-1612 (3)	332-578 (3)	192-300 (3)
Eficiência de remoção (%)	-	54-76 (3)	39-50 (3)
pH	7,2	7,8	7,8
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹)	205-252 (3)	249-320 (3)	89-189 (3)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	154-202 (3)	81-155 (3)	29-37 (3)
ST (mg.L ⁻¹)	1218-1381(3)	901-1259 (3)	907-2373 (3)
STV (mg.L ⁻¹)	798-826	522-688	405-2044
STF (mg.L ⁻¹)	392-560	379-585	330-436
SST (mg.L ⁻¹)	102-316 (3)	80-265 (3)	44-83 (3)
SSV (mg.L ⁻¹)	87-242	61-207	40-52

Obs.: (n): número de observações.

5.2.2.3. Terceira etapa termofílica

A temperatura foi ajustada para 52^oC e por, uma semana, os reatores foram operados nas mesmas condições da etapa anterior. Entretanto, houve variação da DQO de 1546 mg.L⁻¹ para 1618 mg.L⁻¹ e a eficiência de remoção no reator UASB decresceu de 51% para 19%, bem como a porcentagem de metano no biogás, reduzida de 43% para valores abaixo do limite de detecção do aparelho. Também foi registrada perda de SSV no efluente do reator anaeróbio, sendo registrada uma perda de 52 mg.d⁻¹, no início da etapa e uma de 1892 mg.d⁻¹ no fim.

O reator aeróbio apresentou maior estabilidade e a eficiência sofreu pouca variação, de 53% para 47%. Apesar dos baixos valores registrados para os SSV no licor misto, foi registrado aumento de 32 mg.L⁻¹ para 470 mg.L⁻¹.

A alcalinidade parcial no efluente do reator anaeróbio foi consumida, de 153 mg.L⁻¹ para 134 mg.L⁻¹, inversamente ao que ocorreu no reator aeróbio, onde a alcalinidade aumentou de 125 mg.L⁻¹ para 208 mg.L⁻¹.

Houve acúmulo de AGV nos reatores anaeróbio e aeróbio, de 145 mg.L⁻¹ para 199 mg.L⁻¹ e de 30 mg.L⁻¹ para 48 mg.L⁻¹, respectivamente. Pela análise cromatográfica dos AGV no efluente no dia de menor eficiência do reator anaeróbio foram determinados os ácidos propiônico, isobutírico e isovalérico, em concentrações de 48,9 mg.L⁻¹; 0,3 mg.L⁻¹ e 1,4 mg.L⁻¹, respectivamente.

No trabalho de Dinsdale *et al.* (1997a) também foi verificada concentração de ácidos graxos voláteis alta, com valores bem superiores aos do presente trabalho, nas condições mesofílica e termofílica. Reatores UASB tratando água residuária da produção de café instantâneo, sob condições mesofílica e termofílica, produziram concentração de AGV no reator mesofílico de 970 mg.L⁻¹, enquanto no termofílico, 1850 mg.L⁻¹. Segundo Dinsdale *et al.* (1997a), este acúmulo de AGV no processo termofílico foi devido ao processo de conversão do reator de mesofílico para termofílico, feito em um só passo. O controle da acidificação era feito com a adição de bicarbonato de sódio. Como no presente trabalho, foi verificado que o ácido propiônico aparecia em maior concentração.

De acordo com Dinsdale *et al.* (1997b), baseados em vários autores, reatores UASB termofílicos têm a tendência de acumular ácido propiônico e outros intermediários quando, aparentemente, estão operando em condição estável.

No presente trabalho entretanto, pelos resultados obtidos, principalmente de eficiência de remoção de DQO e porcentagem de metano no biogás, o reator UASB estava instável. A porcentagem de metano no biogás no reator anaeróbio caiu de 43% para valores abaixo do limite de detecção do método cromatográfico utilizado.

De acordo com Speece (1996) elevadas concentrações de ácido propiônico podem ter efeito de inibição na produção de metano e a concentração deste ácido, nessa etapa, foi a maior registrada durante todo o experimento.

Apesar das concentrações de ácidos serem consideravelmente diferentes às encontradas por Dinsdale *et al.* (1997a), deve-se considerar que variáveis operacionais

influenciaram os resultados: águas residuárias diferentes, adaptação do lodo mesofílico para termofílico feita subitamente e não gradualmente.

A acidificação, entretanto, parece ser comum em experimentos utilizando reatores anaeróbios termofílicos. No experimento realizado por Lau & Fang (1997) em reatores UASB e faixa de temperatura termofílica, também houve necessidade do controle dos altos níveis de ácidos e bicarbonato de sódio também foi utilizado. Rintala & Lepisto (1997), em reator UASB, operado a 55^oC, tratando água residuária de indústria processadora de vegetais, também verificaram acidificação e conseqüente queda na eficiência de remoção de DQO, de cerca de 50% para 30%, entre o décimo e o vigésimo dia de operação. No experimento de Rintala & Lepisto (1997), além da adição de hidróxido de sódio para o controle do pH, reestabelecendo-o para 6,9, também foi feita reinoculação. Foi verificado que a eficiência começou a aumentar, atingindo valores em torno de 60% dez dias após a reinoculação.

No experimento de Buzzini (2000) operando reatores UASB em faixa mesofílica (30^oC±3^oC), devido a choque térmico a temperatura se manteve por 6 horas a (50±3)^oC resultando em acidificação nos reatores. Com o retorno da temperatura para 30^oC e adição de bicarbonato de sódio os reatores voltaram à estabilidade.

Em relação às concentrações de sólidos totais na água residuária sintética e no efluente do reator anaeróbio foram verificadas reduções de 1665 mg.L⁻¹ para 1308 mg.L⁻¹ e de 1875 mg.L⁻¹ para 746 mg.L⁻¹, respectivamente, do início até o final dessa etapa. Entretanto, no reator aeróbio essas concentrações aumentaram de 1306 mg.L⁻¹ para 1489 mg.L⁻¹.

Nessa etapa, as concentrações de oxigênio dissolvido oscilaram entre 2 mg.L⁻¹ e 5 mg.L⁻¹, sendo necessário controlar a vazão de ar pelo rotâmetro, para manter os valores acima da concentração adequada para tratamentos biológicos (>1,5 mg.L⁻¹). Tripathi & Allen (1999) também verificaram queda na concentração de oxigênio quando a temperatura foi aumentada (4,8 mg.L⁻¹ a 35^oC para 2,5 mg.L⁻¹ a 60^oC).

Como foi verificado que a eficiência de remoção de DQO do reator anaeróbio vinha decrescendo desde o final da segunda etapa, e que na terceira a queda foi drástica (51% para 19%), além de ser registrado também redução da eficiência de remoção no reator aeróbio, foram feitas alterações buscando-se o equilíbrio do reator UASB, dando início dessa forma a uma nova etapa.

As variações dos parâmetros monitorados nesta etapa podem ser visualizadas na Tabela 5.12 e nas Figuras de 5.12 a 5.17, página 115 a 118.

TABELA 5.12 – Faixas de variação dos parâmetros monitorados na terceira etapa da Fase termofílica (292^o ao 298^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente

Parâmetros	ARS	Efluente UASB	Efluente LA
DQO total (mg.L ⁻¹)	1546-1648 (2)	762-1312 (2)	356-700 (2)
Eficiência de remoção (%)	-	19-51	47-53
DQO filtrada (mg.L ⁻¹)	1478-1522 (2)	556-1076 (2)	302-634 (2)
Eficiência de remoção (%)	-	29-62	41-46
pH	7,0-7,3 (2)	7,3-7,5 (2)	7,6-7,9 (2)
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹)	241-250 (2)	283-299 (2)	179-289 (2)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	187-195 (2)	145-199 (2)	30-48 (2)
ST (mg.L ⁻¹)	1308-1665 (2)	746-1875 (2)	1306-1489 (2)
STV (mg.L ⁻¹)	588-671 (2)	477-841 (2)	367-854 (2)
STF (mg.L ⁻¹)	720-994 (2)	269-1034 (2)	635-939 (2)
SST (mg.L ⁻¹)	105-198 (2)	101-265 (2)	102-204 (2)
SSV (mg.L ⁻¹)	55-82 (2)	4-152 (2)	29-94 (2)

Obs.: (n): número de observações.

5.2.2.4. Quarta etapa termofílica

Primeiramente, foram feitos ajustes na diluição do licor utilizado no preparo da água residuária sintética, reduzindo de 45 mL para 30 mL, com conseqüente redução da DQO de concentrações em torno de 1530 mg.L⁻¹ para 1370 mg.L⁻¹. Porém, na primeira análise de monitoramento, foi verificado que a eficiência de remoção continuou caindo em ambos os reatores, atingindo 8% no reator anaeróbio e 20% no reator aeróbio.

Foi feita então alteração no tempo de detenção hidráulica dos reatores. Para o reator UASB o tempo foi aumentado para 24 horas, visando melhor desempenho. Como o reator aeróbio, antes da última análise, apresentava um bom rendimento, foi sugerida a redução do tempo de detenção hidráulica de 11 para 8 horas.

O reator anaeróbio apresentou aumento na eficiência de remoção de DQO nos primeiros dez dias, contudo, posteriormente, nova queda na eficiência e instalação de instabilidade. No reator aeróbio, inicialmente houve queda na eficiência, mas a recuperação ocorreu em menos de uma semana.

De forma geral, o reator anaeróbio apresentou grande oscilação nos parâmetros monitorados. A eficiência de remoção de DQO oscilou de 3% a 35%. A concentração de ácidos variou de 160 mg.L⁻¹ a 340 mg.L⁻¹, sendo o último valor determinado no final da etapa, quando a alcalinidade foi consumida. De modo geral, a alcalinidade parcial variou de 13 mg.L⁻¹ a 278mg.L⁻¹. Conseqüentemente, o pH oscilou entre 6,1 e 7,6 por

todo o período, sendo determinado até 5,1, quando a alcalinidade foi consumida. A porcentagem de metano no biogás oscilou de 0% a 19%, apresentando os maiores resultados no final da quarta etapa.

Os ácidos acético e propiônico foram detectados por cromatografia em altos níveis, principalmente do meio para o fim da etapa, variando de 172,3 mg.L⁻¹ a 424,9 mg.L⁻¹ e de 11,6 mg.L⁻¹ a 33,2 mg.L⁻¹, respectivamente. Em menores quantidades e frequências, foram encontrados os ácidos isobutírico, butírico e isovalérico, em concentrações de 1,5 mg.L⁻¹; 0,1 mg.L⁻¹ a 7,3 mg.L⁻¹ e 0,6 mg.L⁻¹ a 7,6 mg.L⁻¹, respectivamente. De acordo com Speece (1996) sendo o acetato o maior precursor do metano, um sistema anaeróbio em bom funcionamento pode metabolizar eficientemente acetato e removê-lo, resultando em efluente com baixas concentrações.

Correlacionando-se os resultados da análise por cromatografia gasosa, bem como os demais parâmetros monitorados, nota-se o baixo desempenho do reator anaeróbio: a concentração de ácido acético no efluente é alta e a porcentagem de metano no biogás é baixa, bem como a eficiência de remoção de DQO.

Além disso, foi verificada uma perda de sólidos voláteis no efluente do reator anaeróbio que variou de 729 a 3723 mg.d⁻¹. Perda de sólidos em reator anaeróbio também ocorreu no trabalho de Lau & Fang (1997), quando avaliaram o choque que grânulos de um reator UASB, operado a 55°C, poderiam sofrer quando a temperatura fosse aumentada subitamente para 65°C. Pelos resultados, o reator que estava estabilizado com SSV variando de 650 a 850 mg.L⁻¹ no efluente, apresentou valores em torno de 1600 mg.L⁻¹ quando aquecido a 65°C. A situação foi regularizada após oito dias. Os autores acreditaram que a lavagem da biomassa pode ser devida à desintegração dos biogrânulos.

Considerando-se o desempenho do reator de lodos ativados, a oscilação na eficiência de remoção de DQO foi mais tênue, variando de 48% a 68 %, exceto no início da etapa, quando apresentou eficiência de 20%. Tripathi & Allen (1999), obtiveram eficiência semelhante com reatores sequenciais em batelada operados em temperatura de 55°C tratando efluente de polpa branqueada. Os reatores atingiram eficiência de remoção de DQO variando de 44% a 65%.

Foi verificada variação na alcalinidade do reator de lodos ativados de 124 mg.L⁻¹ a 279 mg.L⁻¹. A concentração de ácidos também variou, de 24 mg.L⁻¹ a 54 mg.L⁻¹, tendo um pico de 96 mg.L⁻¹ com 36 dias dessa etapa. Pela análise cromatográfica do efluente

quando houve o pico, apenas o ácido acético foi detectado por cromatografia, em concentração de $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$.

Em relação à perda de sólidos, no efluente do reator de lodos ativados, foi verificada uma variação de 300 a 1602 mg.d^{-1} , com uma média de $(1103 \pm 205) \text{ mg.d}^{-1}$. Esta perda aumentou em relação às etapas anteriores, visto que na primeira etapa, as concentrações de SSV no efluente do reator aeróbio variaram de 65 a 519 mg.d^{-1} ; na segunda, de $(348 \pm 46) \text{ mg.d}^{-1}$ e na terceira, de 217 a 696 mg.d^{-1} .

No trabalho de Jahren *et al.* (2002) tratando licor branco da polpação termomecânica, os valores para SSV no efluente do reator aeróbio foram bem superiores, variando de 220 mg.L^{-1} a 600 mg.L^{-1} .

A eficiência do sistema nessa etapa foi de 70%, devida, em maior parte, ao reator aeróbio. Provavelmente porque com o baixo desempenho do reator anaeróbio sobrou maior fração de matéria orgânica biodegradável para o reator aeróbio.

Apesar da instabilidade do reator anaeróbio, optou-se pela apresentação na Tabela 5.13, das médias e desvios padrão dos valores do monitoramento dos reatores, sendo também apresentadas as faixas de variação. Estes dados também podem ser visualizados nas Figuras 5.12 a 5.17, página 115 a 118.

TABELA 5.13– Parâmetros monitorados na quarta etapa da Fase termofílica (299^o ao 354^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio.

Parâmetros	ARS		Efluente UASB		Efluente Lodos ativados	
	Faixa de variação (n)	Média±D P	Faixa de Variação (n)	Média±D P	Faixa de Variação (n)	Média±D P
DQOtotal (mg.L^{-1})	1260-185 (9)	1388±182	924-1798 (9)	1148±262	395-598 (9)	485±64
Eficiência de remoção (%)	-	-	3-35	18±11	48-68	57±7
DQOfiltrada (mg.L^{-1})	998-1794 (9)	1261±219	718-1420 (9)	984±197	324-498 (9)	390±46
Eficiência de remoção (%)	-	-	13-29	22±5	47-67	60±6
pH	7,2-8,5 (9)	-	5,1-7,6	-	7,6-8,3	-
Alcalinidade (mg.L^{-1})	149-295 (9)	187±44	141-479 (9)	224±113	8163-387 (9)	261±86
Ácidos (mg.L^{-1})	121-219 (9)	139±31	160-340 (9)	235±51	31-96 (9)	47±19
ST (mg.L^{-1})	444-1600 (9)	915±326	821-1630 (9)	1078±262	760-1116 (9)	917±124
STV (mg.L^{-1})	373-1048 (9)	549±227	349-988 (9)	622±209	288-593 (9)	442±113
STF (mg.L^{-1})	71-882 (9)	366±140	275-741 (9)	456±150	381-583 (9)	475±66
SST (mg.L^{-1})	25-161 (9)	88±51	92-384 (9)	173±79	50-149 (9)	101±30
SSV (mg.L^{-1})	21-123 (9)	66±43	69-353 (9)	146±78	24-128 (9)	81±28
CH ₄ (%)	-	-	0-19 (7)	-	-	-

Obs.: DP: desvio padrão; (n): número de observações.

5.2.2.5. Quinta etapa termofílica

A temperatura foi aumentada para 57^oC. Esse último ajuste havia sido planejado e foi efetuado porque o reator aeróbio estava respondendo bem na faixa termofílica, apesar dos resultados abaixo do potencial do reator anaeróbio.

O reator anaeróbio continuou instável, sendo que dos parâmetros monitorados foram observados os seguintes resultados: eficiência de remoção de DQO de (20±3)%, alcalinidade a bicarbonato totalmente consumida na maior parte dessa etapa, entretanto, a concentração de ácidos caiu de 360 mg.L⁻¹ para 237 mg.L⁻¹.

O ácido propiônico foi detectado por cromatografia novamente, em concentrações que variaram de 9,2 mg.L⁻¹ a 47,7 mg.L⁻¹. De acordo com Wiegant *et al.*³⁹ (1986) *apud* Dinsdale *et al.* (1997a) sistemas termofílicos têm tendência a acumular altos níveis de ácido propiônico. Também foram detectados os ácidos butírico e isovalérico, em concentrações que variaram de 4,0 mg.L⁻¹ a 57,7 mg.L⁻¹ e 1,8 mg.L⁻¹ a 3,9 mg.L⁻¹, respectivamente. Entretanto, o ácido encontrado em maior quantidade foi o acético, em concentrações que variaram de 112,5 mg.L⁻¹ a 438,2 mg.L⁻¹, confirmando mais uma vez o baixo desempenho do reator anaeróbio e a incapacidade do consórcio microbiano termofílico em converter a água residuária sintética.

Segundo Fernandez & Forster (1993), organismos anaeróbios termofílicos são mais sensíveis a certos compostos inibitórios que sistemas mesofílicos e, de acordo com Dinsdale *et al.* (1997a), esta poderia ser a explicação dos baixos níveis de remoção de DQO e os altos níveis de ácidos voláteis.

Houve também muita perda de biomassa nessa etapa de operação do reator UASB, considerando os SSV no afluente e efluente do reator anaeróbio (1505±238 mgSSV.d⁻¹ durante 5^a etapa).

Uma das vantagens atribuídas ao reator UASB é justamente sua capacidade em reter biomassa. Segundo Lepisto & Rintala (1999), a retenção de biomassa é alcançada pela formação de lodo granular com boas propriedades de sedimentação.

O lodo com o qual o reator UASB foi inoculado apresentava boa granulação, entretanto foi observado, ao longo do experimento, que muitos grânulos se desfizeram ou ficaram ociosos. Isto ocorreu provavelmente pela baixa qualidade da água residuária sintética e ainda agravada pelo aumento da temperatura, visto que, de acordo com Lepisto & Rintala (1999) em consórcio bacteriano anaeróbio imobilizado com a

³⁹WIEGANT, W. M.; HENNICK, M.; LETTINGA, G. (1986). Separation of propionate degradation to improve the efficiency of anaerobic treatment of acidified wastewaters. *Wat. Res.* 20. 517-524.

formação dos grânulos, a diversidade e a distribuição das bactérias são determinadas por vários fatores físico-químicos e biológicos.

Segundo Speece (1996), três indicadores do processo anaeróbio revelam seu bom ou mau funcionamento: porcentagem de metano no biogás, variação do pH e concentração de AGV. Nessa etapa da fase termofílica, todos os parâmetros atestaram o mau funcionamento do reator. A porcentagem de metano no biogás oscilou muito (1% a 70%), mantendo-se abaixo de 40% na maior parte dessa etapa; a concentração de AGV variou de 234 mg.L⁻¹ a 364 mg.L⁻¹, com alta concentração de ácido acético e o pH esteve sempre abaixo de 7.

O reator aeróbio apresentou eficiência de remoção de 43 a 59 %, com concentrações de ácidos variando de 45 a 90 mg.L⁻¹ e de alcalinidade de 123 a 295 mg.L⁻¹, como pode ser visto na Tabela 5.14.

No início dessa etapa foram detectadas altas concentrações de ácido acético (394,3 mg.L⁻¹) e baixas de outros ácidos: propiônico, butírico e isovalérico, em concentrações de 20 mg.L⁻¹; 0,4 mg.L⁻¹ e 3,22 mg.L⁻¹, respectivamente. Ao final da etapa as concentrações de ácido acético atingiram cerca de 4,7 mg.L⁻¹.

As concentrações de SSV no licor misto e no lodo de retorno foram as maiores obtidas em todo o experimento, variando de 1570 mg.L⁻¹ a 2940 mg.L⁻¹ e de 2529 mg.L⁻¹ a 4120 mg.L⁻¹, respectivamente. Provavelmente, devido à baixa eficiência de remoção de DQO do reator anaeróbio houve maior fração de biodegradáveis para o consórcio microbiano do reator aeróbio permitindo um aumento da biomassa.

Entretanto, no efluente do reator aeróbio, as concentrações de sólidos suspensos voláteis foram as maiores registradas no experimento, variando de 40 mg.L⁻¹ a 144 mg.L⁻¹, porém abaixo dos valores obtidos por Jahren *et al.* (2002), como citado na etapa anterior.

No final dessa etapa panes sucessivas no sistema de aquecimento anteciparam o encerramento da operação com o sistema de reatores. Na temperatura de 57^oC o sistema foi operado por 37 dias.

A variação dos parâmetros monitorados pode ser visualizada na Tabela 5.14 e nas Figuras de 5.12 a 5.17, página 115 a 118.

TABELA 5.14– Faixa de variação dos parâmetros monitorados na quinta etapa da Fase termofílica (355^o ao 390^o dia) nos reatores anaeróbio e aeróbio respectivamente.

Parâmetros	ARS		Efluente UASB		Efluente Lodos ativados	
	Faixa de variação	Média±DP (n)	Faixa de variação	Média±DP (n)	Faixa de variação	Média±DP (n)
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	1113-1357 (6)	1239±83 (6)	951-1657 (6)	1124±274 (6)	416-542 (6)	487±57 (6)
Eficiência de remoção (%)	-	-	13-24 (6)	20±4 (6)	43-75 (6)	55±11 (6)
DQO _{filtrada} (mg.L ⁻¹)	1042-1301 (6)	1142±98 (6)	690-940 (6)	789±87 (6)	248-419 (6)	355±61 (6)
Eficiência de remoção (%)	-	-	22-39 (6)	31±6 (6)	42-69 (6)	54±10 (6)
pH	6,0-7,3 (7)	-	5,0-6,6 (7)	-	7,5-8,1 (7)	-
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	39-79 (7)	63±15 (7)	0-47 (7)	-	123-295 (7)	200±59 (7)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	97-143 (7)	124±17 (7)	234-364 (7)	296±50 (7)	24-90	56±21 (7)
ST (mg.L ⁻¹)	705-1073(7)	-	479-1262(7)	-	855-1132(7)	-
STV (mg.L ⁻¹)	26-576	-	29-742	-	6-499	-
STF (mg.L ⁻¹)	354-1035	-	390-1050	-	394-965	-
SST (mg.L ⁻¹)	38-189(7)	-	140-220(7)	-	67-167(7)	-
SSV (mg.L ⁻¹)	6-170	-	4-172	-	3-144	-
CH ₄ (%)	-	-	4-70 (7)	-	-	-

Obs.: DP: desvio padrão; (n): número de observações.

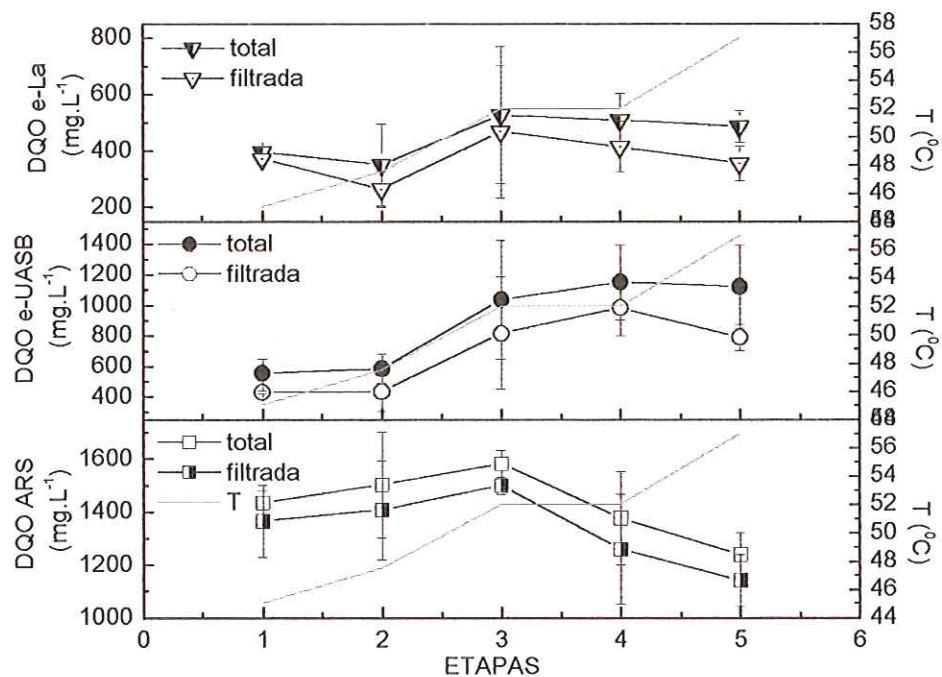
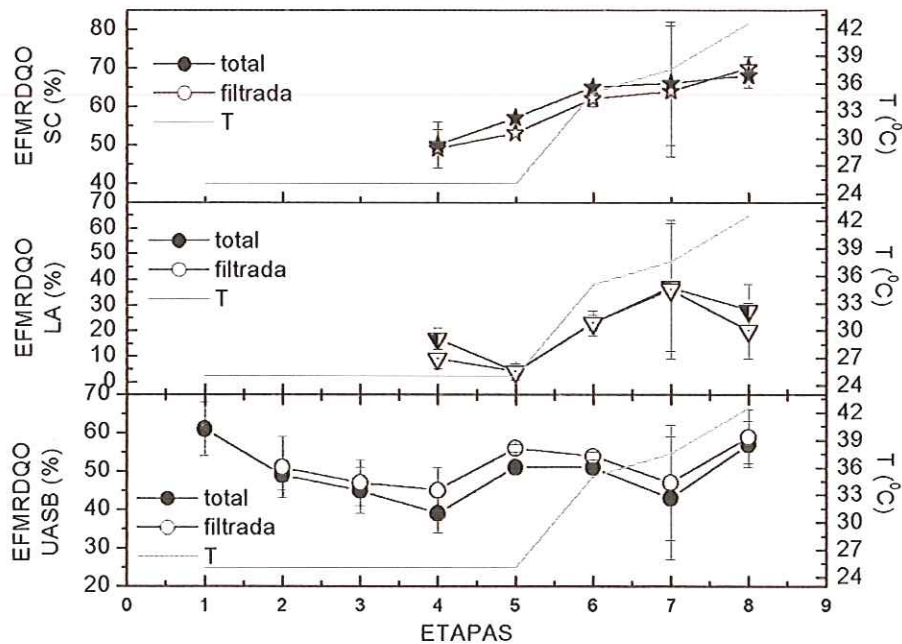


FIGURA 5.12 – Médias da DQO total e filtrada da água residuária sintética (ARS), do efluente do reator UASB (e-UASB) e do efluente do reator de lodos ativados (e-LA) nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação.



Siglas: EFMRDQO: média da eficiência de remoção de DQO; SC: sistema combinado; T – temperatura.

FIGURA 5.13 – Médias da eficiência de remoção de DQO total e filtrada da água residuária sintética (ARS), do efluente do reator UASB (e-UASB) e do efluente do reator de lodos ativados (e-LA) nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação.

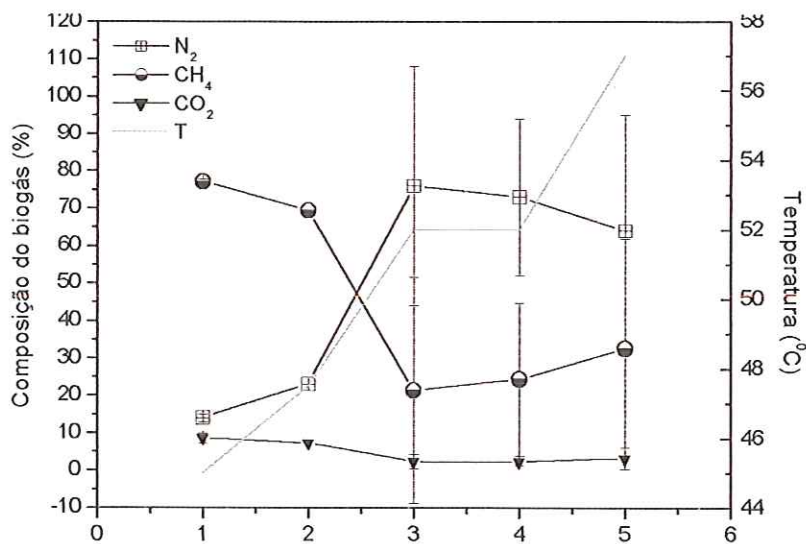


FIGURA 5.14 – Médias das concentrações de nitrogênio (N₂), Metano (CH₄) e Gás carbônico (CO₂) na composição do biogás do reator UASB nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).

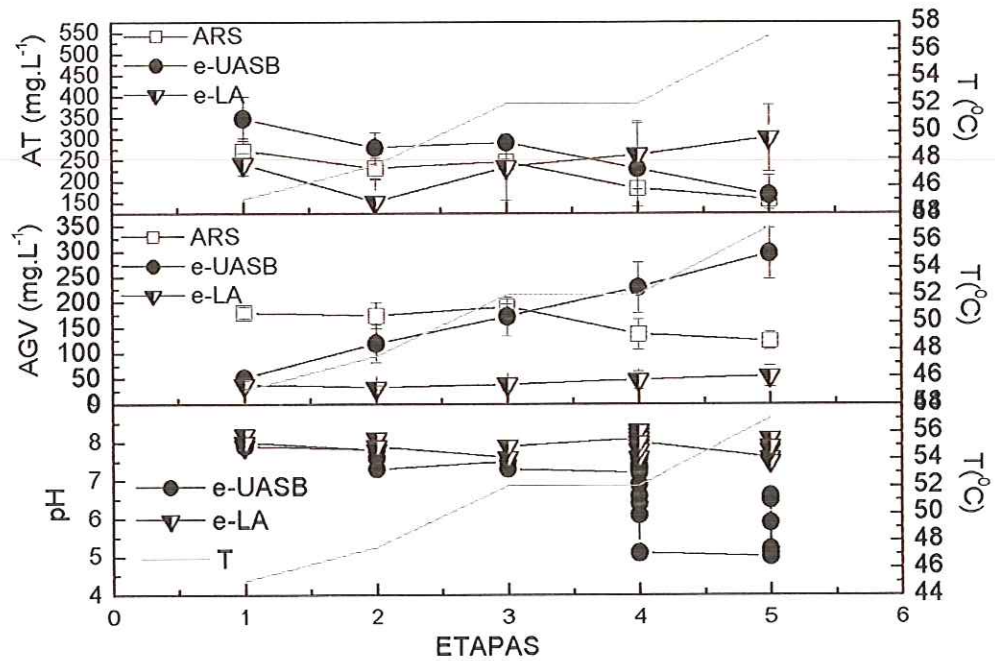


FIGURA 5.15 – Valores de pH e médias das concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV) e alcalinidade total (AT) na água residuária sintética (ARS) e efluentes do reator UASB (e-UASB) e do reator de lodos ativados (e-LA) nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).

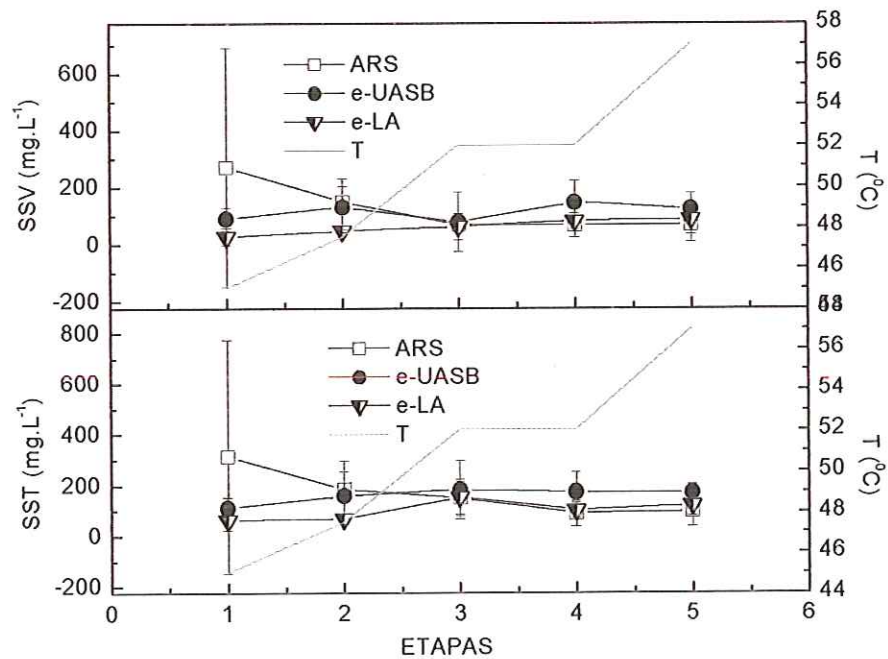


FIGURA 5.16 – Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) na água residuária sintética (ARS) e efluentes do reator UASB (e-UASB) e do reator de lodos ativados (e-LA), nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).

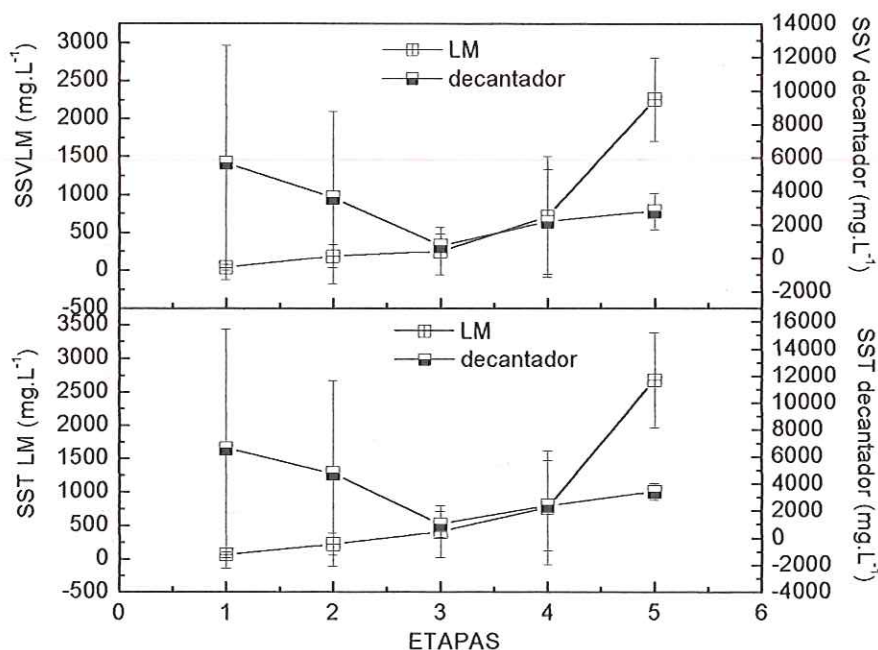


FIGURA 5.17 – Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto (LM) e decantador do reator aeróbio, nas 5 etapas da fase termofílica, considerando as diferentes temperaturas de operação (T).

5.2.2.6. Avaliação do desempenho dos reatores na fase termofílica

Os resultados revelaram que o reator anaeróbio foi mais instável quando operado na faixa de temperatura termofílica. Após o aumento de 47,5°C para 52,0°C o reator UASB não retomou a eficiência inicial, mantendo-se instável por 54 dias, diferentemente do comportamento observado por Lau & Fang (1997), onde o reator UASB com ajuste de temperatura mais drástico, de 55°C para 65°C, retomou a eficiência em aproximadamente 20 dias.

Também foi verificado acúmulo de ácidos em ambos reatores durante a fase termofílica. Essa acidificação pode ser correlacionada a instabilidades na eficiência de remoção de DQO e também na produção de metano. Também foi verificada maior perda de sólidos pelo efluente na fase termofílica.

Lau e Fang (1997) compararam a porcentagem de metano no biogás com a acidificação e com a potencial porcentagem de metano durante a operação de reator anaeróbio a 55°C e a 65°C. Segundo os autores, a leve acidificação a 65°C e os valores muito similares encontrados para a potencial porcentagem de metano no biogás,

indicam que a baixa porcentagem de metano no biogás a 65°C foi resultado da incapacidade do consórcio metanogênico converter os ácidos eficientemente em alta temperatura. Além disso, o acúmulo de AGV pode reduzir o pH e inibir a reação metanogênica, levando ao fracasso do sistema.

No presente trabalho, como pôde ser visto, ácido propiônico foi detectado em três das quatro etapas termofílicas. De acordo com Speece (1996), baixas concentrações de propionato são indicativos de bom funcionamento do processo anaeróbio, altas, dificuldades em um ou mais passos do metabolismo anaeróbio. Apesar das análises cromatográficas estarem sendo feitas desde a última etapa mesofílica, apenas no final da terceira etapa termofílica é que ácido propiônico passou a ser detectado, coincidindo com o desempenho decrescente do reator.

Nas quarta e quinta etapas termofílicas, ácido acético foi o ácido encontrado em maior concentração. Nessas duas etapas também foi encontrado ácido butírico. De acordo com Ahring *et al.* (2001), a degradação de butirato parece ser afetada pela concentração de acetato. Em seu experimento foi verificado que durante o período de transição, aumento e decréscimo da concentração de butirato foram acompanhados por acúmulo e conversão de acetato, respectivamente.

Sob condições anaeróbias os carboidratos são primeiramente convertidos pelas acidogênicas em AGV como ácido propiônico e butírico. Estes intermediários são então convertidos pelas acetogênicas em ácido acético e hidrogênio. Finalmente, acetato é convertido pelas metanogênicas acetotróficas em metano. As metanogênicas hidrogenotróficas fazem a conversão a H₂ e CO₂. O acúmulo de AGV pode reduzir o pH e inibir a reação metanogênica, levando ao fracasso do sistema. (LAU & FANG, 1997). Segundo Lau & Fang (1997), as metanogênicas acetotróficas não foram tão sensíveis à temperatura de choque como as outras bactérias

No reator anaeróbio houve grande perda de sólidos voláteis e instabilidade operacional na fase termofílica.

No início da fase termofílica foi observado um acúmulo de gás na parte inferior do reator UASB, que permaneceu durante toda esta fase do experimento. Todas estas observações correlacionadas podem ser justificadas por Samson *et al.* (1990). De acordo com os autores, a pressão hidrodinâmica em reatores UASB pode funcionar como seletora de grânulos. Esta pressão de seleção é definida como a soma da carga hidráulica aplicada e velocidade de produção de gás. O aumento na velocidade

ascensional do líquido e o volume do gás gerado levam à seleção das partículas componentes do lodo com diferentes propriedades de sedimentação. Logo, partículas mais densas são retidas no reator, enquanto o lodo disperso ou pouco flocoflutuante é arrastado para fora. A flotação do lodo pode levar à perda de biomassa e, conseqüentemente, instabilidade no funcionamento de reatores do tipo UASB.

Kosaric *et al.* (1990) relataram que a flotação é causada pela formação de espaços ocupados por gases no centro do grânulo, criados, provavelmente, pelo decaimento e lise dos microrganismos situados no centro dos grânulos maiores, devido à falta de substrato. Entretanto, de acordo com Speece, (1996) a taxa de decaimento da biomassa termofílica é duas vezes maior que a da mesofílica pela tendência de lise da célula sob condições termofílicas, o que justificaria a presença de gases no interior do grânulo termofílico e sua flotação.

De maneira geral, os resultados obtidos para o reator anaeróbico confirmaram Speece (1996). De acordo com esse autor, a qualidade do efluente de reatores convencionais anaeróbios tratando água residuária das indústrias de polpa e papel foi pior em reatores termofílicos do que nos mesofílicos.

Van Lier *et al.* (1996) encontraram resultados mais estáveis para reatores UASB termofílicos quando operados com taxa de carregamento moderada (20 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ a 40 kgDQO.m⁻³.d⁻¹). Neste trabalho, os valores da taxa de carregamento orgânico estiveram bem abaixo dos citados pelos autores (0,2 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ a 2,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Considerando-se o reator aeróbico, em relação à concentração de SSV na fase termofílica, foi verificado aumento considerável da biomassa quando comparado à fase mesofílica provavelmente pela maior fração de alimento disponível devido à baixa eficiência de remoção de DQO do reator anaeróbico. Entretanto, também aumentaram as perdas no efluente. Perdas de SSV em efluentes também foram verificadas por JAHREN *et al.* (2002) e Barr *et al.* (1996). No presente trabalho, as perdas de SSV não se concentraram em uma única etapa, tendo apresentado como valores mínimo e máximo, 65 mg.d⁻¹ e 1795 mg.d⁻¹, sendo os maiores valores obtidos na quarta etapa e início da quinta. Esses valores ficaram bem abaixo dos encontrados por Jahren *et al.* (2002) e acima dos obtidos por Barr *et al.* (1996).

No trabalho de Barr *et al.* (1996) a concentração de SSV no efluente tratado ficou abaixo de 54 mg.L⁻¹ (42,4 mg.L⁻¹ ± 8,4 mg.L⁻¹), indicando boas características de

sedimentação. Os valores foram comparáveis aos obtidos na fase mesofílica de operação ($45,5 \text{ mg.L}^{-1} \pm 11,2 \text{ mg.L}^{-1}$). Tendo operado em temperaturas nas faixas mesofílica e termofílica, os autores não identificaram turbidez no efluente, nas temperaturas estudadas. Barr *et al.* (1996) correlacionam a baixa sedimentação e turbidez efluente em muitos trabalhos termofílicos, à pequena idade do lodo (5 a 8 dias) e à configuração de reatores sem retorno dos sólidos do clarificado.

Considerando os resultados obtidos para a concentração de sólidos voláteis no licor misto na faixa termofílica deste trabalho, os valores encontrados foram baixos desde a primeira etapa até a metade da terceira ($47,5^{\circ}\text{C}$ a $52,0^{\circ}\text{C}$). A partir daí, os resultados foram satisfatórios, variando de 1570 a 2940 mg.L^{-1} . Concentrações de SSV no licor misto de 1400 a 1700 mg.L^{-1} foram encontradas por Jahren *et al.* (2002) e consideradas baixas. Os autores obtiveram esses resultados em reator aeróbio com biofilme e leito móvel, a 55°C , tratando licor branco de polpação termomecânica. A pequena formação de biomassa poderia ser justificada por duas hipóteses: baixas taxas de carregamento ($2,5 \text{ kg.DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ a $3,5 \text{ kg.DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$) ou limitação de nutrientes.

De acordo com os autores, a relação DQO:N:P de 100:2,2:0,5 indicou possibilidade de deficiência em nitrogênio ou fósforo no reator, causando baixa produção de lodo e redução na eficiência de remoção. No presente trabalho, não houve adição de nutrientes entre o reator anaeróbio e o aeróbio, sendo o afluente do reator de lodos ativados dependente do desempenho do reator UASB.

Estes resultados se contrapõem aos obtidos por Barr *et al.* (1996), que verificaram, em elevadas temperaturas, concentração média de SSV_{LM} de $(1610 \pm 191) \text{ mg.L}^{-1}$, valores comparáveis aos observados neste trabalho, em menores temperaturas, $(1675 \pm 191) \text{ mg.L}^{-1}$.

Considerando-se a análise da concentração de oxigênio dissolvido, esta foi limitada pelo medidor de oxigênio. Barr *et al.* (1996) também encontraram essa limitação e sugeriram que as análises deveriam ser realizadas a 45°C .

Zinder (1986) citou que Salkinoja-Salonen *et al.* (1983)⁴⁰ atingiram bons resultados na operação de reator de leito fluidizado, termofílico (40°C a 60°C), em escala piloto, alimentado com água residuária da indústria de papel branqueado ou seja, contendo compostos aromáticos clorados.

⁴⁰SALKINOJA-SALONEN, M.; VALO, R.; APAJALAHTI, J. (1983). In: Third International Symposium on Anaerobic Digestion: Proceedings. Boston, 1983, p. 107.

5.3. Efeito da temperatura na comunidade microbiana dos reatores

5.3.1. Fase mesofílica

O monitoramento microbiológico foi feito após cada alteração na temperatura, utilizando microscopia óptica.

5.3.1.1. Faixa de temperatura entre 25,0 e 32,5°C (etapas 1 a 6)

Inicialmente não havia o controle de temperatura na cabine de madeira onde o reator foi montado, entretanto, na sala o controle era feito por meio de ar condicionado, ajustado para 25°C.

O trabalho experimental foi iniciado com a inoculação apenas do reator anaeróbio. O lodo utilizado como inóculo era granulado, com morfologias celulares diversificadas, com predomínio aparente de *Methanosaeta* sp. e *Methanosarcina* sp. (Figura 5.18).

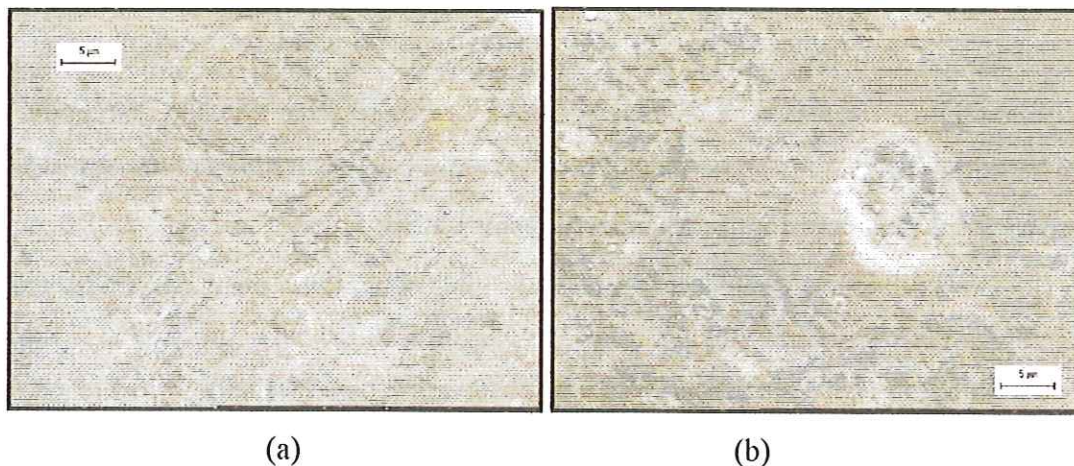


FIGURA 5.18. Inóculo do reator UASB: *Methanosaeta* sp. (a) e *Methanosarcina* sp. (b).

Na segunda etapa da fase mesofílica, após 50 dias do início do trabalho experimental foi feita microscopia para avaliar a adaptação da microbiota anaeróbia ao substrato e às condições operacionais. Nesta etapa o reator UASB estava sendo operado em temperatura ambiente com tempo de detenção de 30 horas. Tal exame revelou a presença de bacilos e sarcinas com fluorescência tênue (Figura 5.19a).

O inóculo do reator de lodos ativados também foi caracterizado. Este inóculo havia sido coletado em reator de lodos ativados mesofílico na estação de tratamento da indústria de papel e celulose VCP – unidade de Luís Antônio/SP. O tanque de aeração

da VCP era de 330 m³ e o reator operava com tempo de detenção de 3,3 h e segundo técnicos com eficiência de remoção de DBO superior a 90%. O objetivo da utilização do inóculo da estação desta indústria foi visando otimizar a adaptação do lodo ao efluente do reator anaeróbio.

O reator inoculado foi mantido em batelada alimentada por aproximadamente quinze dias, visto que a qualidade do inóculo utilizado não era boa, por ter sido coletado na época em que a indústria fazia uma parada em seu processo de produção e limpeza de equipamentos, ocasionando portanto, possíveis alterações da microbiota. Deve ser ressaltado que quando foi feita a inoculação deste reator não havia disponibilidade de bons inóculos aeróbios na região.

No inóculo do reator de lodos ativados foram observados protozoários semelhantes a *Vorticella* sp., filamentos semelhantes a *Thiothrix* sp., livres natantes e bactérias. Deve-se considerar que, de acordo com Jenkins *et al.* (1993), flocos de lodos ativados desenvolvidos em águas residuárias industriais freqüentemente exibem uma variedade mais limitada de tipos morfológicos de bactérias, dependendo da composição do resíduo (Figura 5.19b).

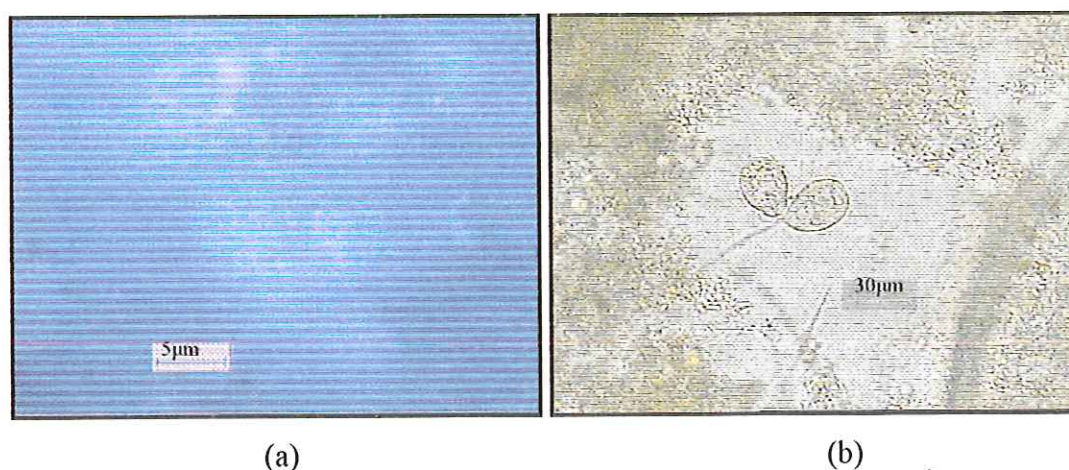


FIGURA 5.19. Microorganismos visualizados na 2ª etapa mesofílica (25⁰C): Bacilos e sarcinas com fluorescência tênue no reator UASB (a) e protozoário semelhante a *Vorticella* sp., um dos organismos com predomínio aparente no inóculo do reator aeróbio (b).

Os reatores começaram a ser operados em sistema contínuo na quarta etapa mesofílica. Inicialmente, a eficiência de remoção de DQO do reator aeróbio manteve-se baixa mas estável, em torno de 22%. Porém, dez dias após o início da operação do sistema, estes valores começaram a decrescer. Foi verificada uma baixa concentração de biomassa no licor misto do reator, em torno de 340 mg.SSV.L⁻¹, optou-se por fazer uma

adição de lodo, obtido da estação de tratamento aeróbio por lodos ativados da indústria de corantes Faber-Castell (São Carlos). O reator não foi mantido em batelada, apenas foi adicionado 1,0L do lodo no tanque de aeração. A qualidade deste lodo também não era a desejada, visto que a diversidade era baixa e havia muita bactéria em suspensão. Também havia ciliados pedunculados semelhantes a *Opercularia* sp. (Figura 5.20d). A adição deste lodo entretanto, aumentaria a massa microbiana no reator aeróbio antes do ajuste gradual da temperatura. Assim, exames microscópicos para caracterização da microbiota foram feitos nos reatores.

No reator UASB haviam células semelhantes a *Methanosaetas* sp., que predominavam, poucas sarcinas com fluorescência tênue e bacilos (Figura 5.20a). No trabalho de Buzzini (2000), operando em condições semelhantes, também foram verificadas a presença de bactérias semelhantes às redutoras de sulfato e bacilos fluorescentes.

No reator de lodos ativados foram observados protozoários semelhantes a *Euglypha* sp. e predominância de flagelados, indicando a presença de alta concentração de matéria orgânica dissolvida. Também foram visualizados alguns ciliados e rotíferos (Figura 5.20b). No inóculo aeróbio havia pouca diversidade com muita bactéria em suspensão e ciliados pedunculados (Figura 5.20c).

Nolasco (1998), operando um reator de lodos ativados alimentado com substrato que tinha como base o licor negro também observou rotíferos e ciliados fixos. Deve-se ressaltar que o autor operou em temperatura de $(22\pm 2)^{\circ}\text{C}$ com tempo de detenção hidráulica de 8,7 horas e no presente trabalho, na quarta etapa, o reator de lodos ativados foi operado em temperatura ambiente (25°C) e tempo de detenção hidráulica de 20 horas.

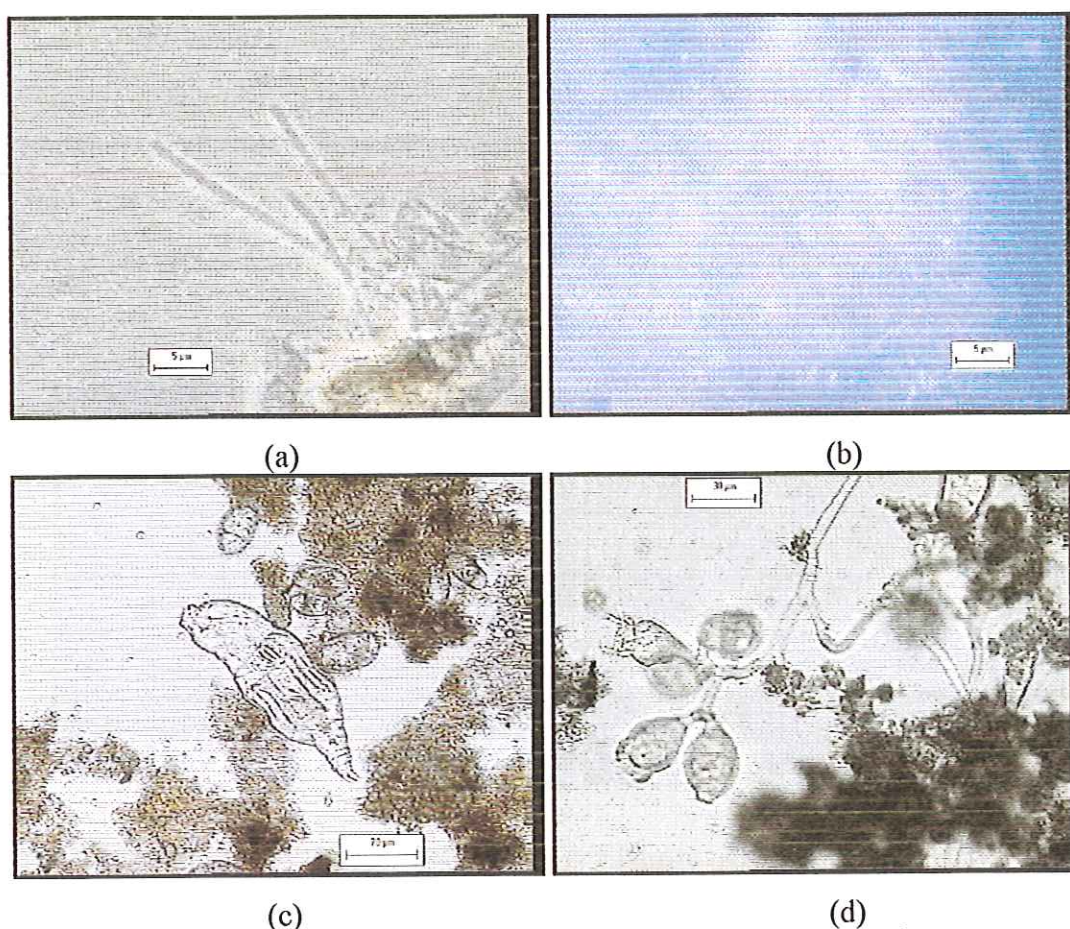


FIGURA 5.20. Microorganismos visualizados na 4ª etapa mesofílica (25°C): semelhantes a *Methanosaeta* sp. (a) e bacilos fluorescentes (b) presentes no reator UASB; Rotífero presente no reator de lodos ativados (c) e ciliados fixos semelhantes a *Opercularia* sp. no inóculo aeróbio da Faber (d).

5.3.1.2. Faixa de temperatura entre 32,5°C e 42,5°C (etapas 6 a 8)

No fim da 5ª etapa, com 37 dias de operação do sistema, a temperatura da cabine foi ajustada para 30°C. Aproximadamente uma semana após, a temperatura foi aumentada para 32,5°C, sendo os reatores operados por mais 10 dias.

Quatro dias após a alteração na temperatura para 35°C houve acidificação no reator anaeróbio (7ª etapa), provocada por aumento súbito na DQO afluente, provavelmente devido a variação nas características do licor negro utilizado no preparo do substrato, além do estresse provocado pelo aumento da temperatura.

Nova microscopia foi feita aproximadamente 20 dias após ajuste na temperatura para 35°C. No reator UASB foi revelada a presença de bacilos de diferentes morfologias, e semelhantes aos gêneros *Methanosarcina* sp. e *Methanosaeta* sp., com predomínio de bacilos delgados fluorescentes (Figura 5.21).

No reator de lodos ativados estavam presentes rotíferos e ciliados livres natantes semelhantes a *Aspidisca* sp. e *Paramecium* sp. Os ciliados usualmente ocorrem sob

condições de boa formação do floco e geralmente indicam boa atividade operacional dos reatores de lodos ativados (JENKIN *et al.*, 1993). No período inicial desta 7ª etapa, apesar das alterações feitas no substrato e temperatura, além da eficiência de remoção do reator UASB ter atingido 13%, o reator de lodos ativados apresentou bom desempenho com eficiência de remoção variando de 69 a 73%. Na Figura 5.22 é apresentada a forma do floco nesta fase de operação.

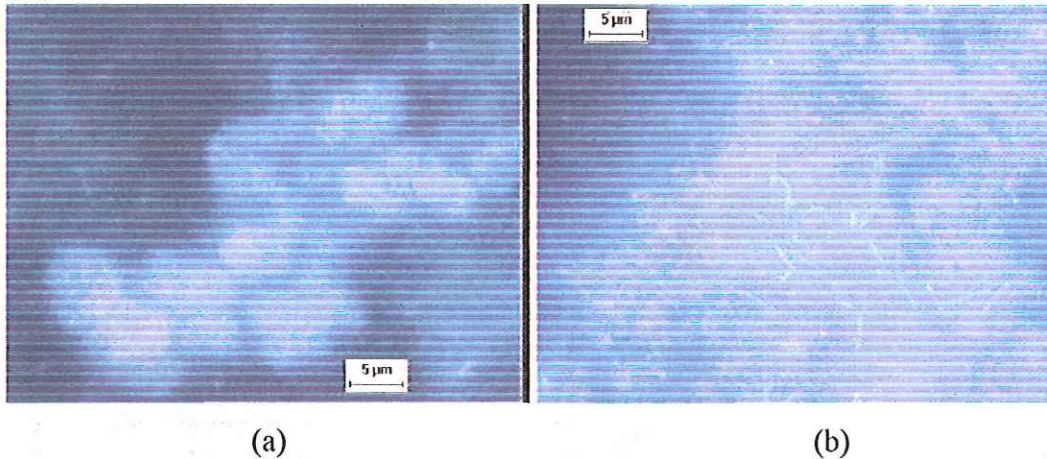


FIGURA 5.21. Microrganismos visualizados no reator UASB na 7ª etapa (35°C): semelhantes ao gênero *Methanosarcina sp.* (a) e bacilos delgados fluorescentes (b).

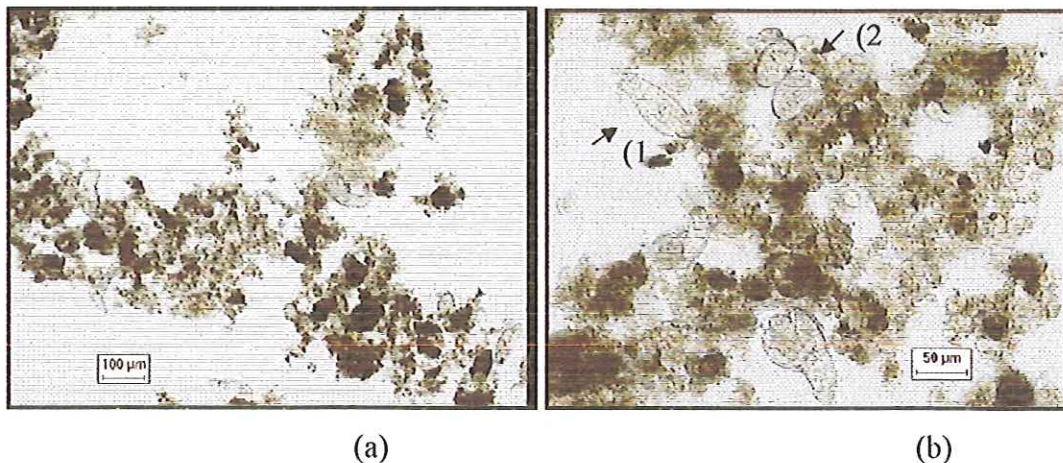


FIGURA 5.22 . Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 7ª etapa (35°C): aspecto geral do floco (a); rotíferos (1) e ciliado livre natante semelhante a *Aspidisca sp.* (2), (b).

Como o reator UASB permaneceu por um período, em torno de 20 dias, com oscilação do pH efluente e foi registrado um aumento na perda de biomassa no reator aeróbio, optou-se pela separação dos reatores, feita aproximadamente 70 dias após o início da operação do sistema em escoamento contínuo. A intenção era alimentar os reatores com o mesmo substrato, diminuindo-se a DQO afluente. Entretanto, como o

lote de licor utilizado no preparo do substrato apresentou variação nas características, a carga orgânica não foi a desejada e foi observada quebra do floco aeróbio e perda de biomassa no efluente do reator de lodos ativados (395 mgSSV.L⁻¹).

Esta má formação do floco foi comprovada por microscopia, não documentada. Para uma ação imediata visando a recuperação do reator aeróbio, a operação dos reatores voltou a ser contínua e a vazão de recirculação do reator de lodos ativados foi dobrada.

Após dez dias foi feito exame microscópico do lodo dos reatores para verificar como a microbiota reagiu às alterações e ao ajuste da temperatura para 37,5^oC.

No reator anaeróbio foram verificadas a presença de bacilos, cocos e *Methanosaeta* sp. (Figura 5.23), enquanto no reator aeróbio a diversidade encontrada foi pequena, destacando-se as da Figura 5.24.

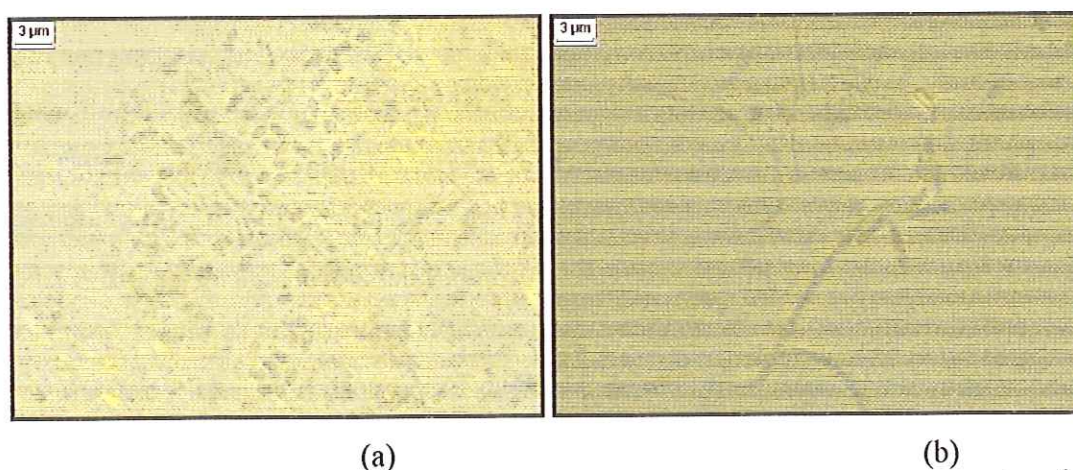


FIGURA 5.23. Microrganismos visualizados no reator UASB na 7^a etapa (37,5^oC): bacilos curvos (a), *Methanosaeta* sp. (b).

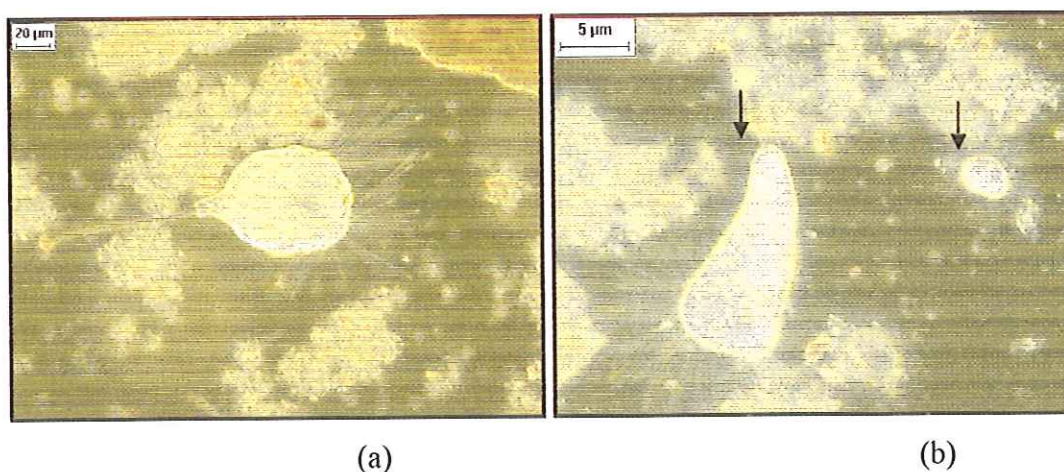


FIGURA 5.24. Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 7^a etapa (37,5^oC): ciliado pedunculado semelhante a *Acineta* sp. (a), protozoário semelhante a *Podophrya* sp. e *Periacineta* sp. (b)

A temperatura foi então ajustada para 42,5^oC e nova microscopia foi feita após 10 dias de operação. Para o reator UASB este aumento não provocou alteração significativa da microbiota presente, sendo identificados *Methanosaeta* sp., *Methanosarcina* sp., bactérias semelhantes às redutoras de sulfato e bacilos de diversas dimensões (Figura 5.25).

Para o reator de lodos ativados entretanto, a mudança provocou alteração nas morfologias microbianas. Foram identificados poucos rotíferos, os protozoários apresentavam-se encistados e os flagelados visualizados apresentam-se ainda com motilidade, mas com a estrutura celular bastante vulnerável.

Segundo Jenkins *et al.* (1993), alguns organismos, particularmente os ciliados e rotíferos são geralmente os primeiros a ser afetados por materiais tóxicos ou por outros fatores adversos no processo de lodos ativados, como baixas concentrações de oxigênio dissolvido, pH (fora da média de 6 a 8) e alta temperatura. O primeiro sinal visível da toxicidade ou do estresse sofrido é usualmente a diminuição ou cessamento do movimento dos cílios nos organismos ciliados. Protozoários e metazoários geralmente estão ausentes em sistemas de lodos ativados operados em temperatura acima de 40^oC.

No reator aeróbio foram visualizados predominantemente bactérias: cocos, estreptococos e cocobacilos, fundamentando a hipótese de decomposição saprofítica no reator aeróbio. Predominavam nesta etapa os cocos e filamentos semelhantes a *Thiothrix* sp. e havia pouco material em suspensão. Também foram encontradas *Methanosarcina* sp., provavelmente provenientes do reator anaeróbio e algumas hifas de fungo. Os flocos encontravam-se abertos e havia pouco material em suspensão (Figura 5.26).

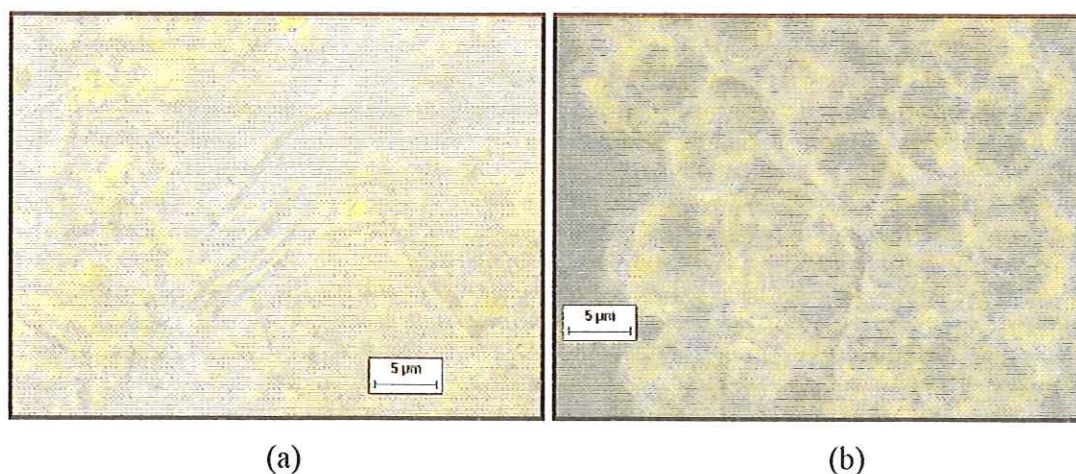
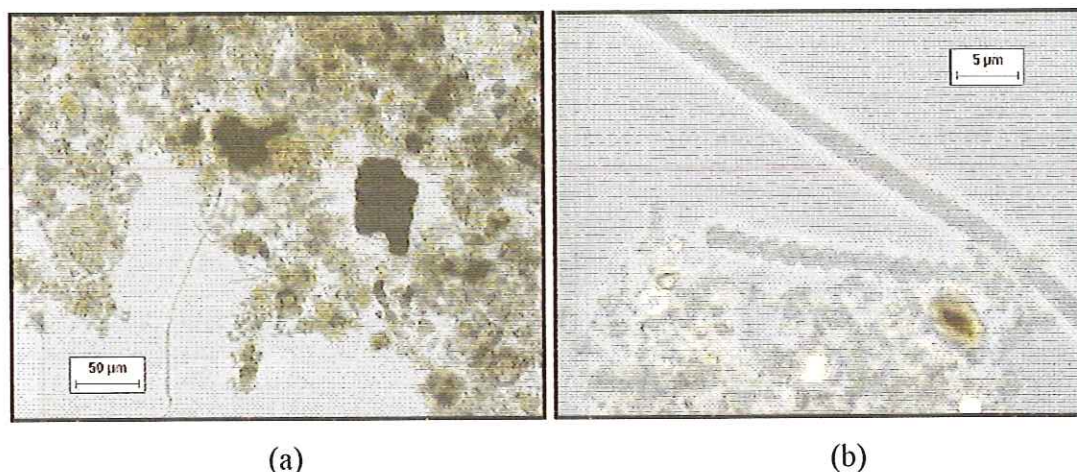


FIGURA 5.25. Microrganismos visualizados no reator UASB na 8^a etapa (42,5^oC): semelhantes aos gêneros *Methanosaeta* sp. (a) e *Methanosarcina* sp. (b).



(a) (b)
FIGURA 5.26. Microorganismos visualizados no reator de lodos ativados na 8ª etapa (42,5°C): aspecto geral do floco (a), estreptococos e filamentos semelhantes a *Thiothrix* sp. (b).

5.3.2. Fase Termofílica

5.3.2.1. Faixa de temperatura entre 45 e 57,0°C (etapas 1 a 5)

A temperatura foi ajustada para 45°C e nova microscopia foi feita aproximadamente duas semanas após.

No reator UASB haviam bacilos, grumos semelhantes ao gênero *Methanosarcina* sp. e *Methanosaeta* sp., com predomínio dos primeiros. A maioria dos bacilos e Sarcinas encontrados não apresentava boa fluorescência. As células semelhantes ao gênero *Methanosaeta* sp. agrupavam-se em formas de feixes com vacúolos (Figura 5.27).

Em relação ao exame microscópico anterior, no reator de lodos ativados não houve alteração das morfologias encontradas, apenas um aumento no número de protozoários ciliados. Também havia, aparentemente, maior quantidade de bactérias em suspensão. Além disso, estavam presentes flagelados, tecamebas semelhantes a *Euglypha* sp., ameba sem carapaça semelhante a *Amoeba* sp. (Figura 5.28), algumas filamentosas e hifas de fungo.

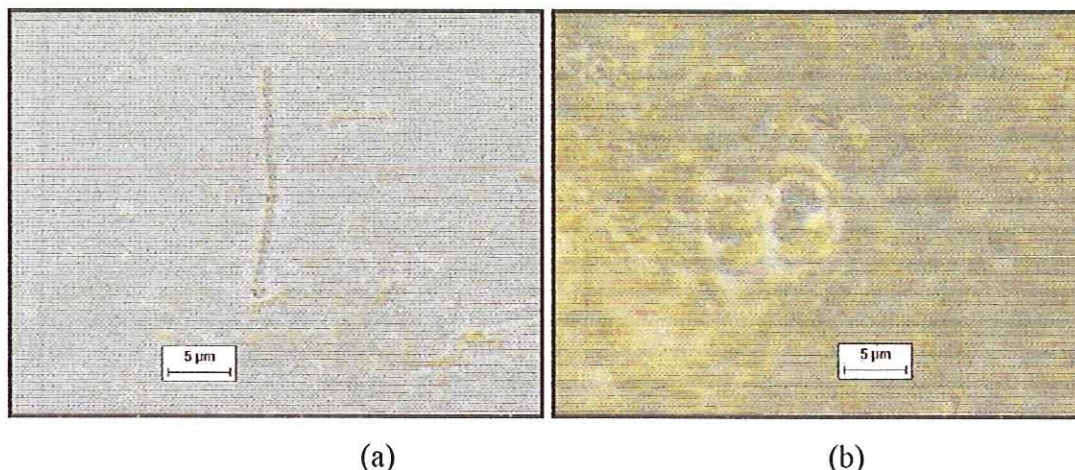


FIGURA 5.27. Microrganismos visualizados no reator UASB na 1ª etapa termofílica (45°C): semelhantes aos gêneros *Methanosaeta* sp. (a), *Methanosarcina* sp. (b).

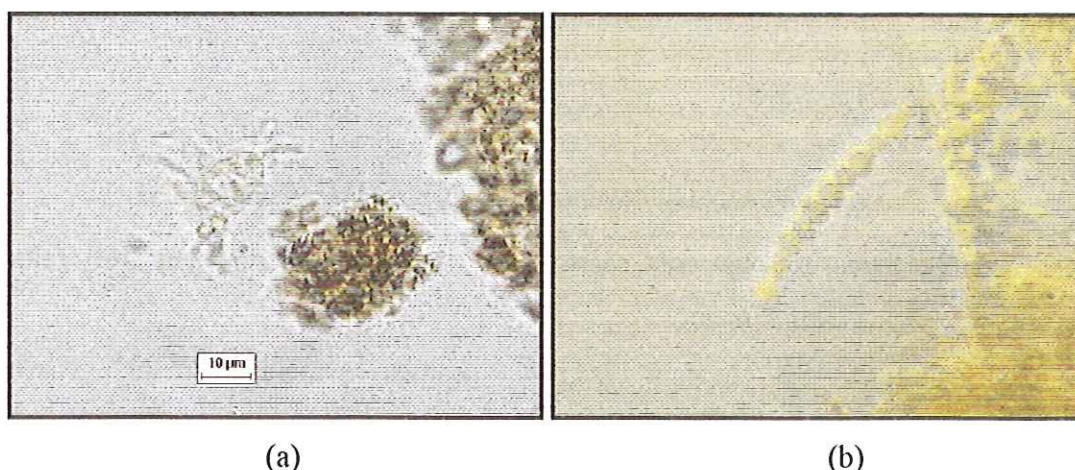


FIGURA 5.28. Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 1ª etapa termofílica (45°C): ameba semelhante ao gênero *Amoeba* sp. (a) e estreptococos (b).

A temperatura foi aumentada para 52°C com 175 dias de operação do sistema. Com 56 dias de operação nesta faixa de temperatura, houve um problema operacional e o reator aeróbio ficou sem aeração por aproximadamente 48 horas. Foi feita uma microscopia para avaliar as condições do reator após este choque. Paralelamente foi avaliada a microbiota do reator UASB.

No reator anaeróbio, aparentemente, predominavam filamentos semelhantes a *Methanosaeta* sp., porém não havia integridade das células, com morfologia diferente das normalmente encontradas em sistemas anaeróbios (Figura 5.29).

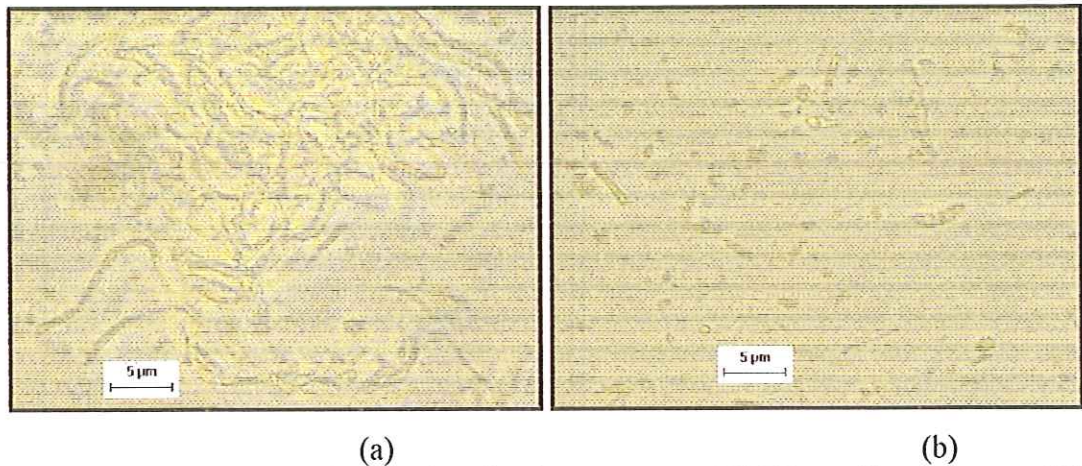


FIGURA 5.29. Microrganismos visualizados no reator UASB na 4ª etapa termofílica (52°C): semelhantes ao gênero *Methanosaeta* sp. (a) e bacilos diversos (b).

No reator de lodos ativados houve ocorrência de organismos filamentosos, que foi resolvido apenas com o aumento da taxa de aeração de 60 para 90 L/min. Foram observados, a olho nu, polímeros no reator aeróbico, provavelmente uma forma de reação e proteção dos organismos à ausência de oxigênio.

Nas Figuras 5.30 e 5.31 são apresentadas imagens de amostras do reator onde visualiza-se o floco após a ausência de suprimento de oxigênio e as morfologias presentes e a melhora ocorrida apenas com o aumento da taxa de aeração. É interessante salientar que havia o predomínio de duas morfologias de filamentosas.

De acordo com Jenkins *et al.* (1993) é raro que uma amostra de um reator de lodos ativados com “*bulking*” contenha somente um tipo de organismo filamentoso, normalmente são vistos três ou mais tipos.

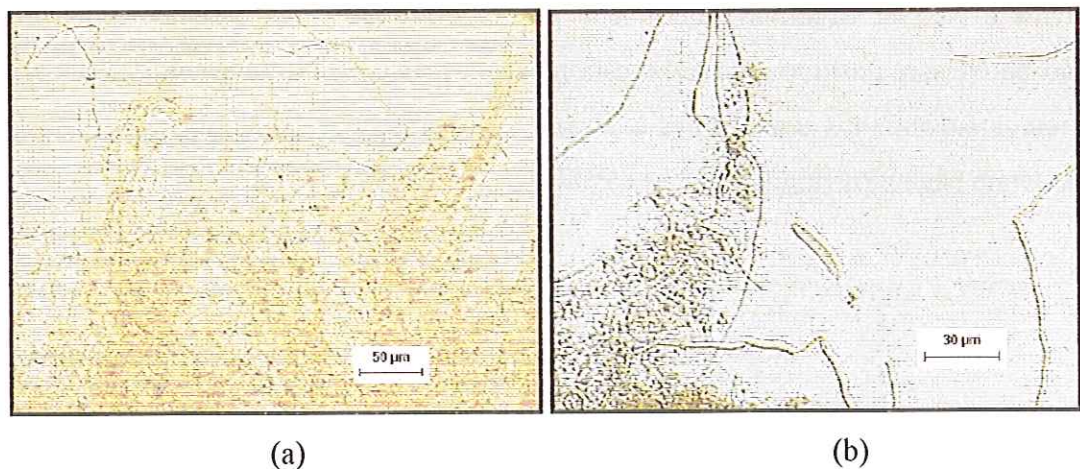


FIGURA 5.30. Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 4ª etapa termofílica (52°C): aspecto geral do floco (a), filamentosas e ciliado (b).

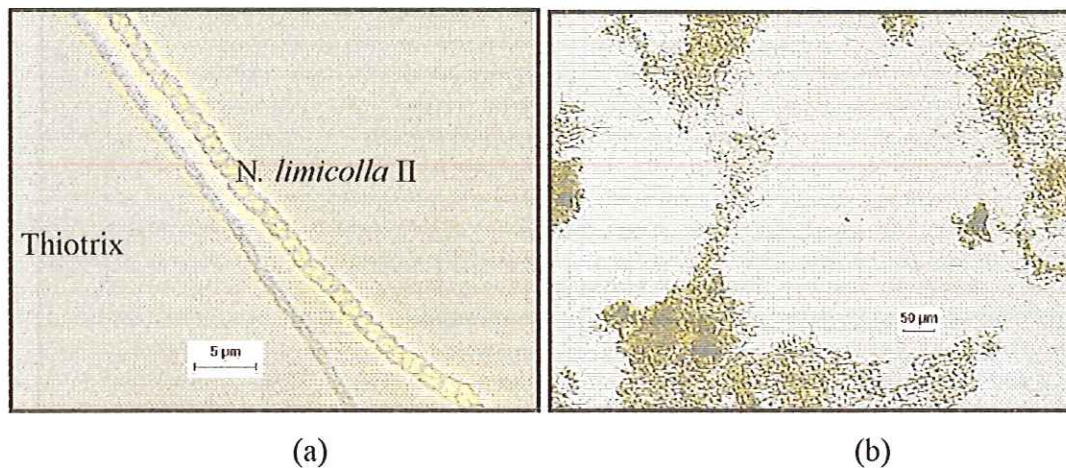
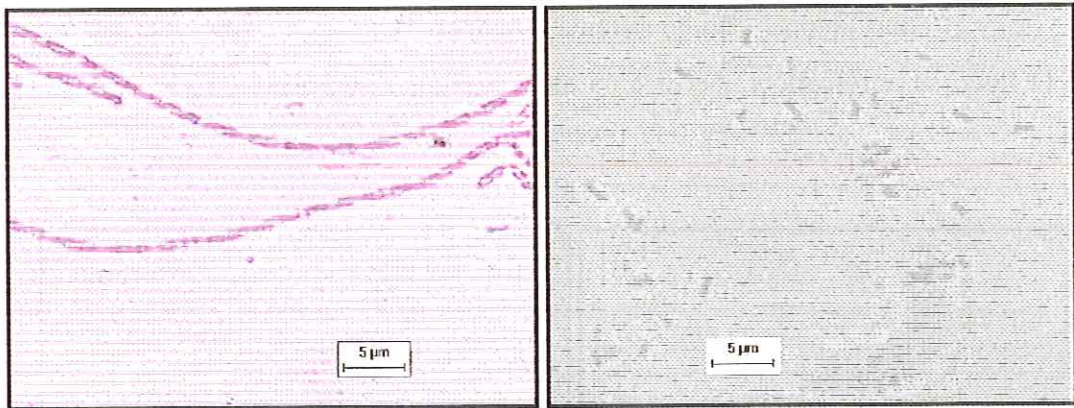


FIGURA 5.31. Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 4ª etapa termofílica (52°C): duas morfologias predominantes após o “bulking”, semelhantes a *Thiothrix I* e *N. limicola II* (a), aspecto geral do floco após aumento da taxa de aeração (b).

Amostras de lodo foram coletadas para exames de coloração de bainha, Neisser, Gram e PHB, com o objetivo de identificação das estruturas filamentosas. Entretanto, esta análise só pôde ser efetuada uma semana após a coleta e as amostras ficaram estocadas em geladeira (Figuras 5.32, 5.33 e 5.34). Alguns dos filamentos corados não ficaram característicos gerando dúvidas na identificação. Possivelmente os filamentos presentes eram *Nostocoida limicola II* e *Thiothrix*.

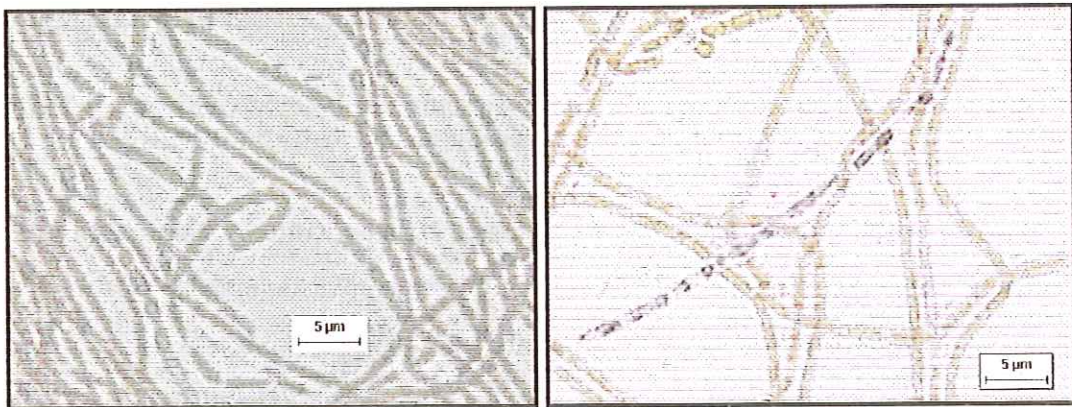
As células da *Nostocoida limicola II* são claramente septadas, sem bainha e sem grânulos de enxofre, entretanto, grânulos de PHB são comumente observados. Quanto a Neisser e Gram, os resultados são variáveis, a maioria entretanto é Gram negativa. O filamento *Thiothrix II* apresenta células septadas e retangulares, Gram negativas, PHB positivas e Neisser negativas, sendo que podem estar presentes grânulos indicando reação de Neisser positivo. A bainha está presente mas é difícil de ser observada. Os filamentos encontrados semelhantes a *Thiothrix II* apresentam bainha (Figura 5.32 a), sendo Gram negativos (Figura 5.33 a) e PHB positivo (Figura 5.34 a).



(a)

(b)

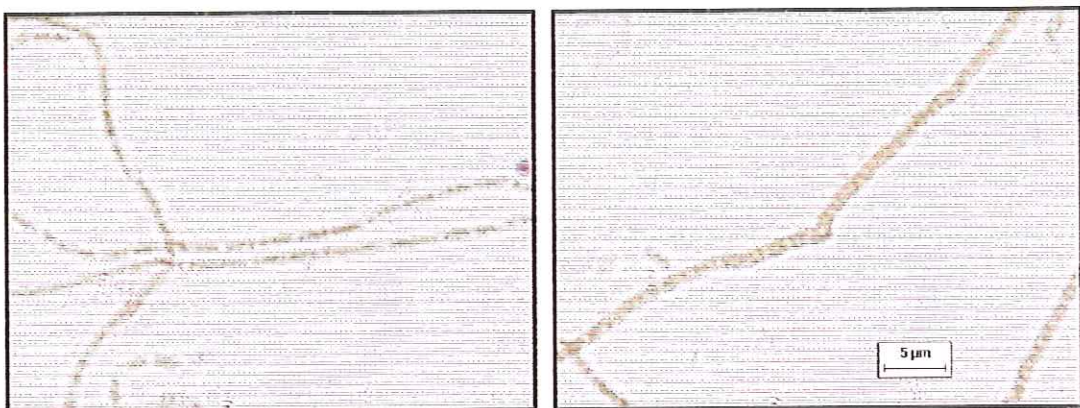
FIGURA 5.32. Coloração dos organismos filamentosos visualizados no reator de lodos ativados na 4ª etapa termofílica (52⁰C): presença de bainha (a), bacilos Gram negativos (b).



(a)

(b)

FIGURA 5.33. Coloração dos organismos filamentosos visualizados no reator de lodos ativados na 4ª etapa termofílica (52⁰C): filamentos Gram negativos (a), filamentos Neisser positivo e negativo (b).



(a)

(b)

FIGURA 5.34. Coloração dos organismos filamentosos visualizados no reator de lodos ativados na 4ª etapa termofílica (52⁰C): filamento PHB positivo (a) e filamento PHB negativo (b).

Com 236 dias de operação do sistema a temperatura sofreu o último ajuste, para 57°C. O floco se apresentava aberto e os bacilos eram comuns nas amostras (Figura 5.35).

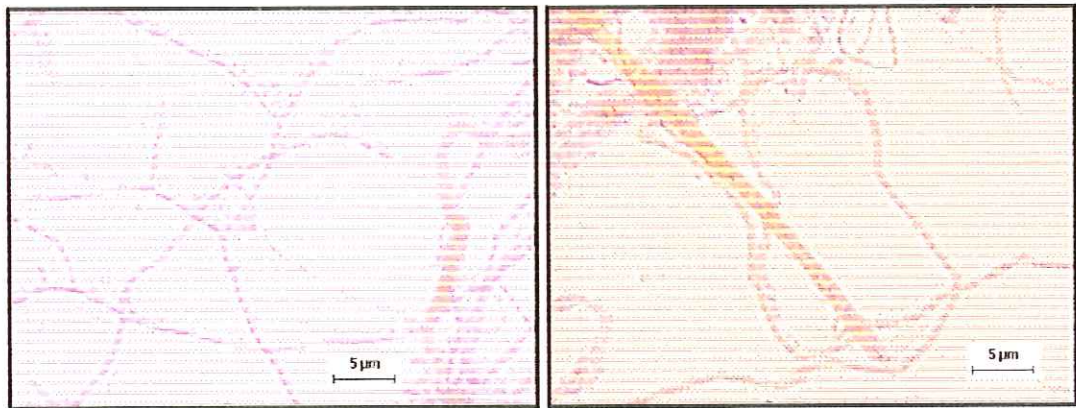


FIGURA 5.35. Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C): aspecto geral do floco (a), morfologias variadas de bacilos (b).

Apenas pela microscopia, sem coloração ficava difícil caracterizar os filamentosas. Para identificação dos filamentos foi feita nova coloração logo após a coleta no reator. Esta coloração foi feita duas semanas após a primeira.

Considerando as colorações para bainha, Neisser, Gram, PHB e enxofre, notou-se que entre os filamentos havia predomínio de morfologia semelhante a *Nocardia* sp. A *Nocardia* sp. é encontrada principalmente dentro do floco, com ramificações freqüentemente presentes, não apresenta bainha (Figura 5.39a), não ocorre em feixes, sendo Gram positiva (Figura 5.36a), Neisser negativa, sendo que apresenta grânulos Neisser positivos (Figura 5.37b) e PHB (Figura 5.38b) são comumente observados (JENKINS *et al.*, 1993). É um microrganismo saprofítico, que pode crescer em diferentes compostos orgânicos, incluindo substratos recalcitrantes, bem como compostos de prontamente degradáveis. A presença de *Nocardia* sp. é comum em efluentes das indústrias de papel e celulose (TASK FORCE ON WASTEWATER BIOLOGY, 1990).

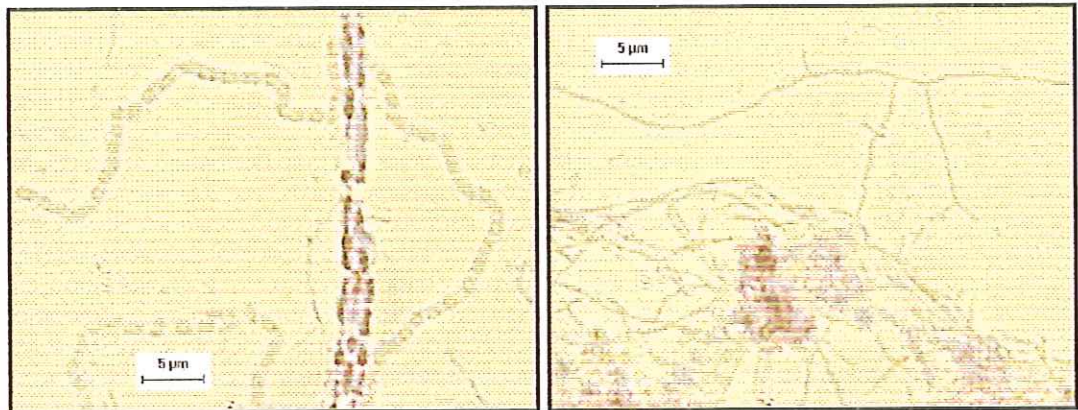
Foi verificada também a presença significativa de morfologias semelhantes a *Thiothrix* sp. e *N. limicola* II. Vários organismos filamentosos, como a *Thiothrix* sp., tipo 021N, *Beggiatoa* sp. e tipo 0914, podem utilizar o enxofre como uma fonte de energia. O enxofre está presente no licor negro na forma de sulfeto, como pode ser visto na caracterização apresentada na seção 4.4. de material e métodos.



(a)

(b)

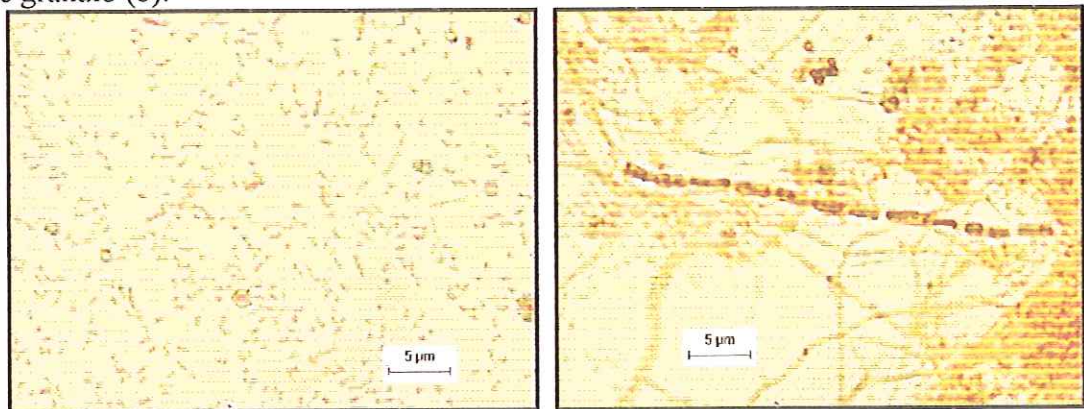
FIGURA 5.36. Coloração de Gram dos organismos filamentosos presentes no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C): presença abundante de filamento semelhante a *Nocardia* sp., Gram positiva e de *N. limicola* II, Gram negativa (a) *N. limicola* I e *N. limicola* II, ambas Gram negativas (b).



(a)

(b)

FIGURA 5.37. Coloração de Neisser dos organismos filamentosos presentes no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C): semelhantes a: *Thiothrix* I em feixe, Neisser positiva e *N. Limicola* II, Neisser negativa (a) e *Nocardia* sp., Neisser positiva de grânulo (b).



(a)

(b)

FIGURA 5.38. Coloração de PHB dos organismos filamentosos presentes no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C): semelhantes a: Bacilos, PHB negativo (a) *Nocardia* sp. ao fundo, PHB negativa e *Thiothrix* sp., PHB positiva (b).

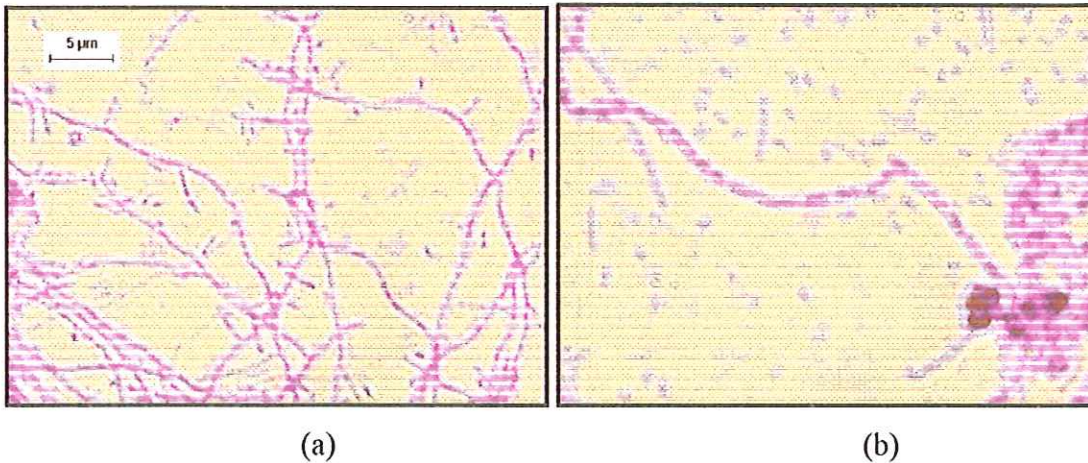


FIGURA 5.39. Coloração de bainha dos organismos filamentosos presentes no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C): semelhantes a: *Nocardia* sp., ausência de bainha (a), *N. Limicola* II, ausência de bainha (b).

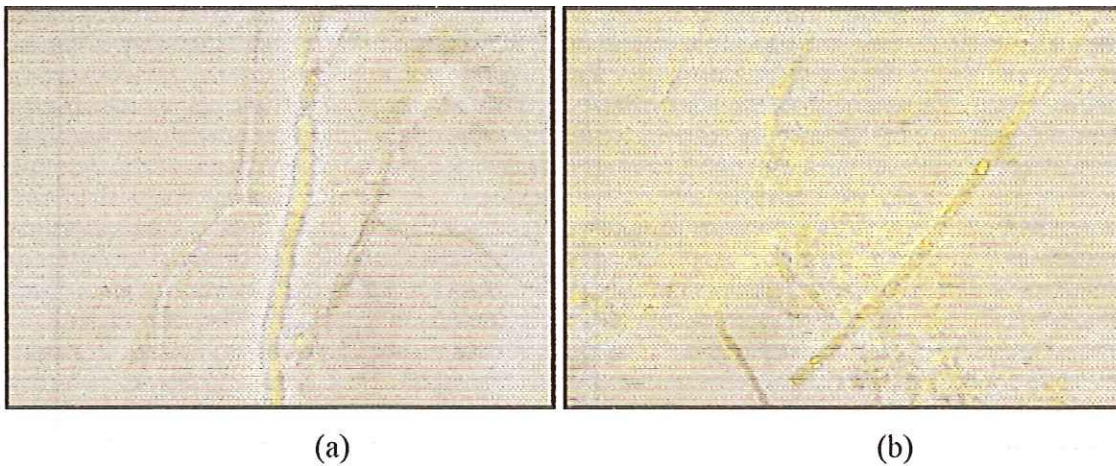


FIGURA 5.40. Coloração de enxofre dos organismos filamentosos presentes no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C): semelhantes a: *N. limicola* II e *Nocardia* sp. (a) e *Thiothrix* sp. (b), ambos filamentos enxofre positivo.

Os reatores operavam nesta temperatura por 31 dias quando foi alterado o suprimento de energia elétrica, sendo utilizado um gerador por cinco dias. Assim, foi feita uma coleta para amostrar os reatores caso houvesse algum problema devido ao corte de energia e suprimento por gerador. Entretanto, como a amostra coletada do reator de lodos ativados não foi imediatamente analisada, somente foi possível caracterizar o floco e algumas morfologias que resistiram à falta de aeração (Figura 5.41).

No exame microscópico da amostra do reator UASB foram verificadas células semelhantes a *Methanosarcina* sp., *Methanosaeta* sp. e bacilos. A fluorescência estava mais definida (Figuras 5.42 e 5.43).

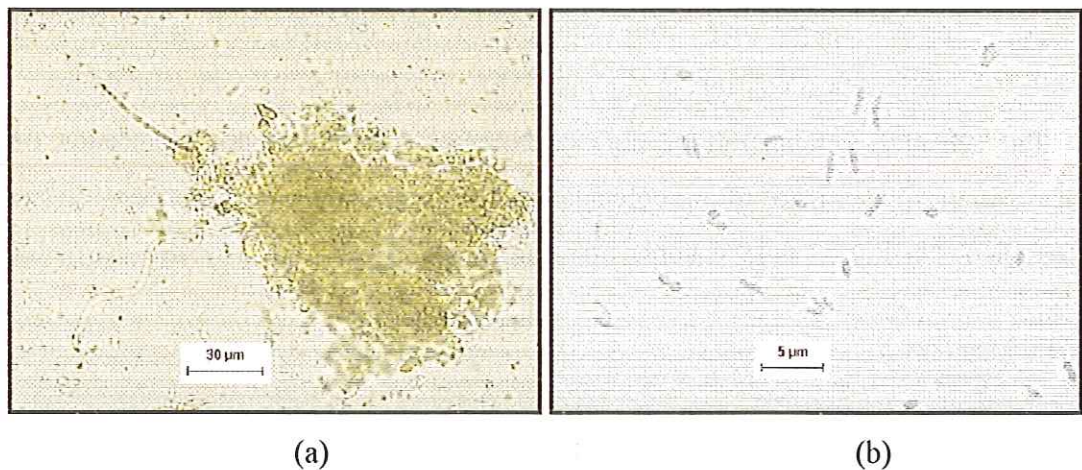


FIGURA 5.41. Microrganismos visualizados no reator de lodos ativados na 5ª etapa termofílica (57°C): aspecto geral do floco (a), predominância de bacilos (b).

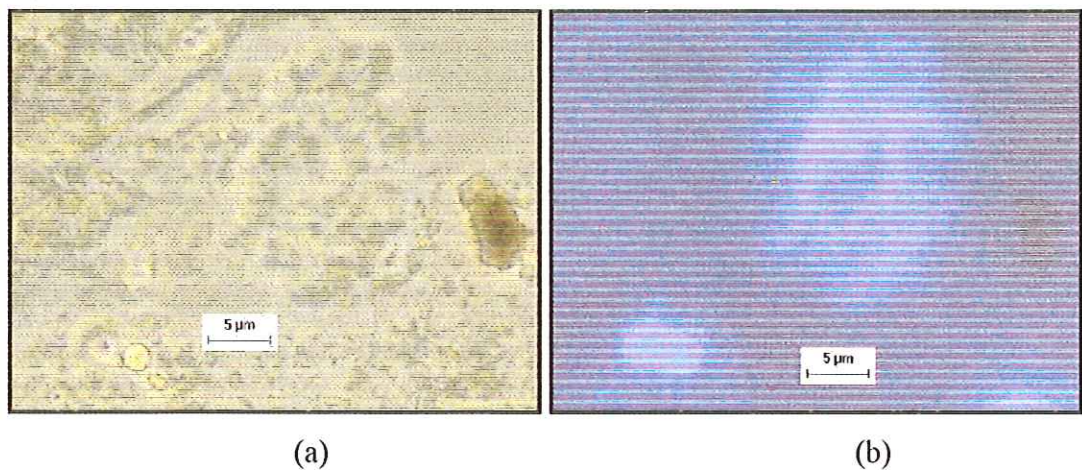


FIGURA 5.42. Microrganismos visualizados no reator UASB na 5ª etapa termofílica (57°C): *Methanosarcina* sp. e respectiva fluorescência (a e b).

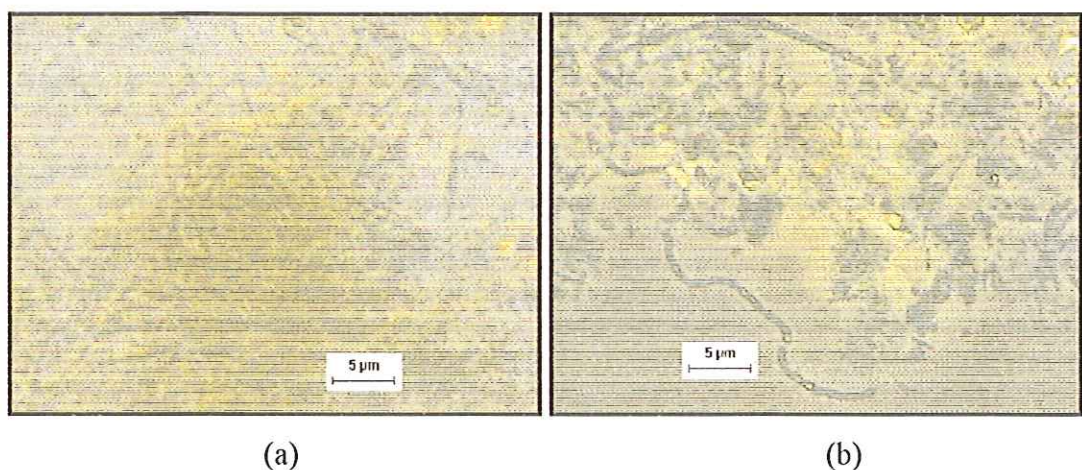


FIGURA 5.43. Microrganismos visualizados no reator UASB na 5ª etapa termofílica (57°C): feixe de *Methanosaeta* sp. (a), filamentos e *Methanosaeta* sp. (b).

Após estes quatro dias com suprimento de energia por gerador com conseqüentes oscilações, a resistência que mantinha a temperatura na cabine queimou.

Para manter a temperatura, por 20 horas, foi utilizado um aquecedor de ambientes doméstico. Então, foram coletadas novas amostras dos reatores para exame microscópico. Na Figura 5.44 é apresentada uma das imagens de amostra do reator UASB.

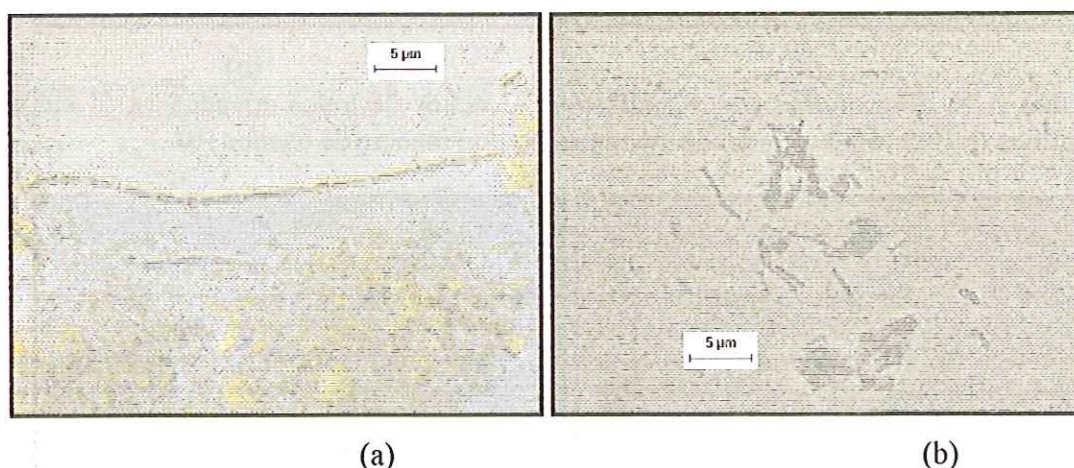


FIGURA 5.44. Microrganismos visualizados no reator UASB após o choque térmico na 5ª etapa termofílica (57°C): *Methanosaeta* sp. (a), bacilos (b).

Na amostra do reator de lodos ativados foi visualizado um aumento no número de filamentos (Figura 5.45). No floco estavam presentes filamentos semelhantes a *Thiothrix* e *N. limicola* II e *Nocardia* sp., com predomínio dos últimos. O crescimento destes organismos filamentosos, de acordo com Jenkins *et al.* (1993), é geralmente estimulado pelo uso de aeração uniforme, em reatores de mistura completa, com tanque de aeração alimentado continuamente.

Neste trabalho não foram encontradas algumas bactérias filamentosas que são associadas a baixa concentração de oxigênio dissolvido: tipo 1701, *S. natans*, *H. hydrossis* e *M. parvicella* (JENKINS *et al.*, 1993).

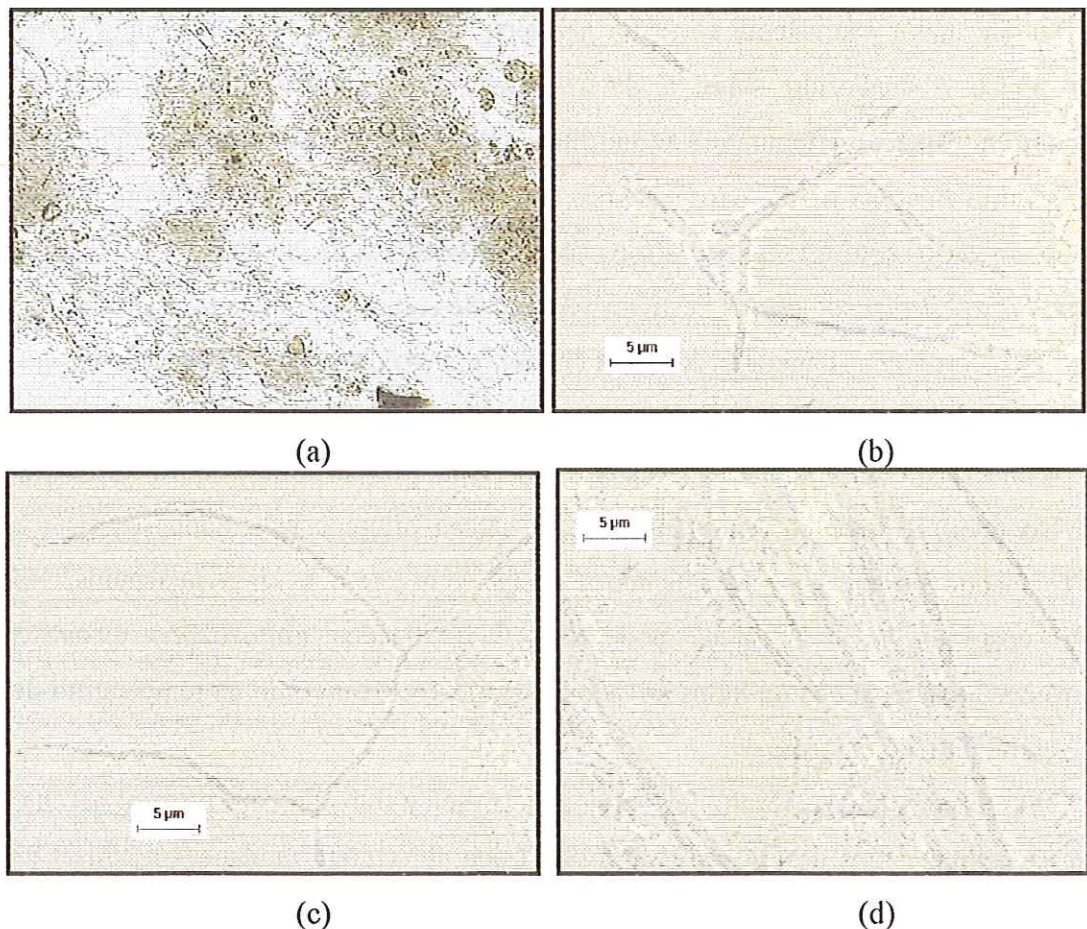


FIGURA 5.45. Microorganismos visualizados no reator de lodos ativados após choque térmico na 5ª etapa termofílica (57°C): aspecto geral do floco (a), presença de filamento semelhante a *N. Limicola II* (b), presença de *Nocardia* sp. e bacilos (c), feixes de *Thiothrix* sp. (d).

Com 37 dias de operação do sistema a 57°C e dois dias após ter sido resolvido o problema da avaria elétrica, houve uma pane no termostato que efetuava o controle da temperatura na cabine. A temperatura ficou abaixo de 57°C, em torno de 30°C graus, por aproximadamente 12 horas e não haveria possibilidade de reajuste da temperatura por aproximadamente 72 horas. Assim foi impossível continuar a operação do sistema, visto que a microbiota de ambos reatores seria submetida a novo choque na temperatura, encerrando-se o experimento.

5.3.3. Comparação entre as microscopias realizadas nas fases mesofílica e termofílica

Como pôde ser visto na apresentação dos resultados dos exames microbiológicos na fase termofílica, os bacilos, cocos e filamentos foram os organismos que

apresentaram maior abundância no reator aeróbio. Segundo Lapara & Alleman (1999) muito pouco é conhecido sobre a diversidade microbiana dos reatores aeróbios operando em faixa de temperatura termofílica, sendo que apenas foram isolados por pesquisadores *Bacillus* sp. e microrganismos semelhantes aos bacilos. Suvilampi (2003) baseado em vários autores, também afirma sobre a frequência de isolamento de espécies de *Bacillus* e β -*Proteobacteria* em estudos recentes de reatores aeróbios termofílicos.

De acordo com Lapara & Alleman (1999), a microbiota dos reatores biológicos aeróbios termofílicos diferencia-se dos lodos ativados convencionais pela ausência de bactérias nitrificantes, organismos formadores de floco, protozoários e outras formas de vida. No presente trabalho, entretanto, uma pequena diferenciação pôde ser vista a 42,5^oC quando organismos semelhantes a cocos começaram a ser visualizados. No exame posterior, a 45^oC, ainda podiam ser visualizados protozoários e outros organismos característicos de lodos ativados mesofílicos, bem como na temperatura de 52^oC, entretanto, eram raros.

De forma geral, os resultados obtidos no presente trabalho para o reator aeróbio foram semelhantes aos de Lapara *et al.* (2001) que detectaram mudanças graduais na estrutura da comunidade bacteriana com o aumento de temperatura, incluindo uma concomitante redução no número de diferentes populações bacterianas.

Tripathi & Allen (1999) ao avaliarem comunidades microbianas em reatores seqüências em batelada operados em diferentes temperaturas (35, 45, 55 e 60^oC) utilizaram técnicas de biologia molecular (método de Victoria *et al.*, 1996⁴¹) e verificaram que a comunidade microbiana no lodo do SBR operado a 35^oC era distinta da comunidade do SBR operado a 60^oC. O reator a 60^oC por sua vez, apresentava uma estrutura da comunidade microbiana muito próxima ou similar a dos reatores operados a 55^oC. De acordo com Tripathi & Allen (1999) as comunidades microbianas nos reatores operados em altas temperaturas eram mais seletivas e usavam uma limitada faixa dos nutrientes disponíveis, expressos como DQO. No presente trabalho, de modo geral, foi observado no reator aeróbio um aumento da biomassa e uma maior eficiência de remoção de DQO na fase termofílica.

Apesar da bactéria filamentosa tipo 0675 ter sido citada no trabalho de Jenkins *et al.* (1993) como sendo quase sempre encontrada em lodo de sistemas mesofílicos de tratamento de água residuária de papel, esta morfologia de filamentos não foi observada nas microscopias feitas neste trabalho experimental. Os filamentos predominantes na

⁴¹VICTORIO, L.; GILBRIDE, K. A.; ALLEN, D. G.; LISS, S. N. (1996). Phenotypic fingerprinting of microbial communities in wastewater treatment systems. *Water Research*. 30. p. 1077-1086.

faixa de temperatura termofílica foram *Nocardia* sp. e *Thiotrix* sp., sendo o último também encontrado na fase mesofílica.

No reator anaeróbico as morfologias encontradas na fase mesofílica e termofílica foram praticamente as mesmas. Entretanto, na temperatura termofílica a parede celular parecia ser diferenciada e tornou-se comum a presença de vacúolos nas *Methanosaeta* sp.

Verificou-se também que a frequência de organismos semelhantes ao gênero *Methanosarcina* sp. diminuiu nas maiores temperaturas e a fluorescência ficou tênue. Nesta fase houve acúmulo do ácido acético e o gênero *Methanosarcina* sp. tem menor afinidade por este ácido do que o gênero *Methanosaeta* sp., porém apresenta maior taxa de utilização específica. Portanto, o predomínio da *Methanosarcina* sp. é favorecido em altas concentrações de ácido acético (acima de 70 mg.L⁻¹). Porém, de acordo com Speece (1996) a cinética é apenas um dos fatores necessários para a predominância.

Assim sendo, outros fatores podem determinar que um ou outro gênero prevaleça, como por exemplo a biodisponibilidade de metais traço como ferro, cobalto e níquel que favorecem o predomínio de *Methanosarcina* sp. em relação a *Methanosaeta* sp. (SPEECE, 1996).

Comparando-se os resultados das observações microscópicas do presente trabalho com as de Quarmby & Forster (1995) há similaridade. Foi verificado em ambos trabalhos, pela microscopia de fluorescência, que havia diferenças sutis entre os tipos de organismos encontrados no lodo termofílico e os que eram encontrados no lodo mesofílico, sendo que os filamentos metanogênicos e os filamentos não fluorescentes foram comuns a todas as amostras.

Foi observado que, a partir da operação em faixa de temperatura termofílica, principalmente considerando a operação em temperatura de 52°C e 57°C, o reator anaeróbico apresentou desempenho abaixo do potencial esperado e a eficiência de remoção de DQO foi decrescendo, com aumento na concentração de AGV.

O mesmo ocorreu no trabalho de Ahring *et al.* (2001) que avaliaram as populações microbianas em um tanque anaeróbico operado a 55°C e a 65°C e observaram que quando a temperatura foi aumentada de 55°C para 65°C houve efeito negativo no desempenho do reator anaeróbico, que estava estável, e na atividade microbiana. O aumento da temperatura operacional levou a um imediato distúrbio do equilíbrio entre fermentativas, microrganismos produtores e consumidores de ácido envolvidos na

metanogênese, havendo acúmulo inicial e persistente de altas concentrações de AGV com simultânea queda na produção de metano, indicando que o consórcio metanogênico e microrganismos que degradavam ácidos voláteis foram severamente afetados pelo aumento de temperatura e que foram incapazes de balancear a atividade das populações fermentativas. Por outro lado, a alta temperatura operacional não reduziu significativamente a atividade das populações hidrolíticas e fermentativas.

Liu *et al.* (2002) também verificaram em seu trabalho com reatores de dois estágios termofílico (55^oC) aumento da produção de AGV e decréscimo na produção de metano diária. Os autores também compararam este reator a outro que operava em temperatura de 37^oC, tendo os resultados sugerido que a quebra da associação sintrófica entre bactérias e metanogênicas foi mais rápida no reator termofílico que no mesofílico.

As Tabelas 5.15 e 5.16 resumem os resultados encontrados nos exames microscópicos considerando três faixas de temperatura: a mesofílica sem controle de temperatura pelo termostato e com o controle e a faixa termofílica. Pode ser visualizada por estas tabelas a frequência dos microrganismos em cada intervalo de temperatura.

TABELA 5.15. Organismos predominantes no reator UASB nas três faixas de trabalho selecionadas.

Morfologias	Intervalos de Temperatura		
	Ambiente (25 ^o C a 30 ^o C)	Mesofílica (35 ^o C a 42,5 ^o C)	Termofílica (45 ^o C-57 ^o C)
Arqueas metanogênicas			
<i>Methanosarcina</i> sp.	4	4	3
<i>Methanosaeta</i> sp.	4	3	4
Esporos de sarcina	0	2	0
Bacilos fluorescentes	2	3	3
Bacilos delgados	0	4	1
Bactérias			
com extremidades afiladas	0	0	0
com extremidades arredondadas	2	2	1
Bacilos curvos	2	2	4
Bacilos em cadeia	0	0	0
Cocos	0	0	2
Espirilos	0	0	0
Esporos	0	3	0
Filamentos	3	2	0

Escala qualitativa de frequência: (0) nenhuma; (1) rara; (2) comum; (3) muito comum; (4) abundante

TABELA 5.16. Organismos predominantes no reator de lodos ativados nas três faixas de trabalho selecionadas.

Grupo Funcional	Espécies observadas	Intervalos de Temperatura		
		Ambiente (25°C a 35°C)	Mesofílica (35°C a 45°C)	Termofílica (45°C-57°C)
Protozoários				
Flagelados	Não identificados	2	1	0
Ciliados livres	<i>Paramecium</i>	0	2	0
	<i>Aspidisca</i>	1	3	0
Rizópodes	<i>Euglypha</i>	3	2	0
	<i>Amoeba</i>	0	0	0
Metazoários (rotíferos)	não identificados	3	1	0
Bactérias				
Em suspensão	não identificados	2	2	2
Cocos	não identificados	0	2	3
Bacilos	não identificados	0	0	3
Filamentos	<i>Thiothrix I</i>	0	2	3
	<i>Thiothrix II</i>	0	0	2
	<i>Nocardia</i>	0	0	4
	<i>N.Limicola II</i>	0	0	3
	<i>M. Parvicela</i>	0	0	1
	021N	1	2	0

Escala qualitativa de frequência: (0) nenhuma; (1) rara; (2) comum; (3) muito comum; (4) abundante

5.3.4. Organismos metanogênicos

Após incubação por 20 dias, a 57°C, dos frascos contendo inóculo e substrato, foi verificado o crescimento de microrganismos pela formação de biogás, visto que a cor do substrato utilizado (licor negro diluído, seção 4.4 do capítulo Material e métodos) não permitiram observação de turbidez.

Para confirmar a presença ou ausência de produção de metano foram retiradas amostras do biogás dos frascos e injetadas em cromatógrafo a gás. Houve necessidade de eliminar a atenuação do sinal do cromatógrafo (2 para zero) para torná-lo mais sensível à quantificação de metano.

Na Tabela 5.17 são apresentados os resultados da produção de metano nas quintuplicatas das diluições decimais seriadas dos frascos inoculados com lodo anaeróbico (5 diluições) e com lodo aeróbico (3 diluições). A porcentagem de metano no biogás variou de 1 a 3% em amostras inoculadas com lodo anaeróbico termofílico e em torno de 1% para amostras inoculadas com lodo aeróbico termofílico.

No exame dos frascos com lodo anaeróbico foi verificado de forma geral o predomínio de *Methanosaeta* sp. e bacilos, semelhantes a bactérias redutoras de sulfato

e *Dessulfobulbos*. Também foram identificados cocos e muitos bacilos com inclusões, que predominaram na diluição de 10^{-2} e não foi verificada fluorescência.

Nas maiores diluições os bacilos predominaram e houve redução do aparecimento de *Methanosaeta* sp. e de bacilos sem inclusões.

Na Tabela 5.18 são apresentados os organismos que predominaram em cada diluição do lodo do reator anaeróbio. Em seguida são apresentados nas Figuras 5.46 e 5.47 fotos dos principais microrganismos visualizados nesta análise de NMP do lodo do reator UASB.

TABELA 5.17. NMP: frascos positivos e negativos em relação à produção de metano com inóculos anaeróbio termófilo (reator UASB) e aeróbio termófilo (reator lodos ativados).

Frascos (repetições)	Reator UASB						Reator lodos ativados		
	Diluições						Diluições		
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
1	+	+	+	-	-	-	-	-	-
2	+	+	+	+	-	-	+	-	-
3	+	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	+	+	-	-	-	+	-	-
5	+	+	+	-	-	-	-	-	-

TABELA 5.18. Microrganismos predominantes nos frascos de contagem com lodo do reator UASB termofílico nas três faixas de trabalho selecionadas.

Morfologias	Diluições					
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
Arqueas metanogênicas						
<i>Methanosarcina</i> sp.	1	0	0	0	0	0
<i>Methanosaeta</i> sp.	3	2	0	0	0	0
Bacilos fluorescentes	0	0	0	0	0	0
Bacilos curvos	2	2	2	0	0	0
Bactérias						
com extremidades afiladas	0	0	0	0	0	0
com extremidades arredondadas	0	0	0	0	0	0
Bacilos curvos	0	0	1	1	0	0
Bacilos em cadeia	0	0	2	2	0	0
Cocos	0	2	0	0	0	0
Espirilos	0	0	0	0	0	0
Esporos	0	0	0	0	0	0
Filamentos	0	0	0	0	0	0

Escala qualitativa de frequência: (0) nenhuma; (1) rara; (2) comum; (3) muito comum; (4) abundante

Utilizando os dados da Tabela 5.17 e a tabela de probabilidades do APHA (1998) verifica-se que o NMP de arqueas metanogênicas foi igual a $23 \cdot 10^4$ NMP por 100 mL para o reator anaeróbio e igual a $4 \cdot 10^2$ NMP por 100 mL para o reator aeróbio.

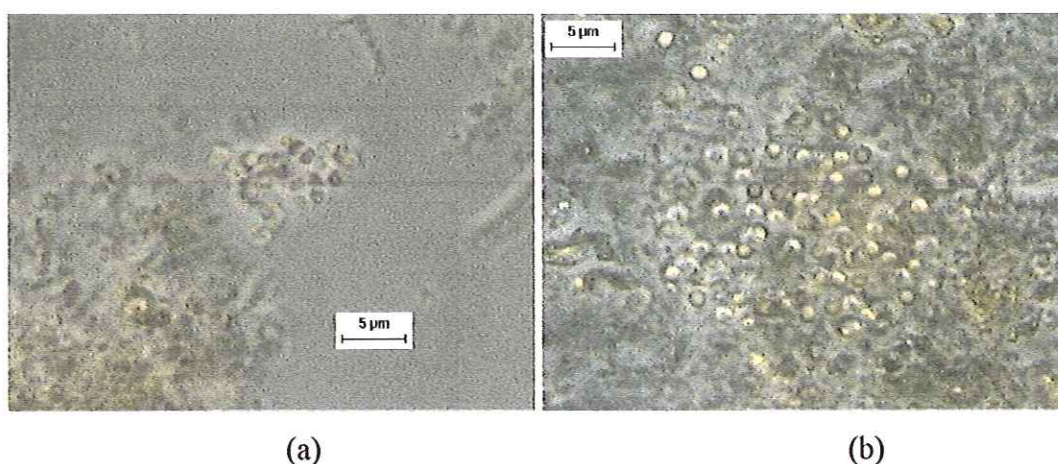


FIGURA 5.46. Microrganismos visualizados na amostra NMP com inóculo de lodo do reator UASB termofílico: frasco 2 (diluição 10^{-1}); microrganismos semelhantes ao gênero *Methanosarcina* sp. (a); frasco 7 (diluição 10^{-2}): microrganismos cocóides (b).

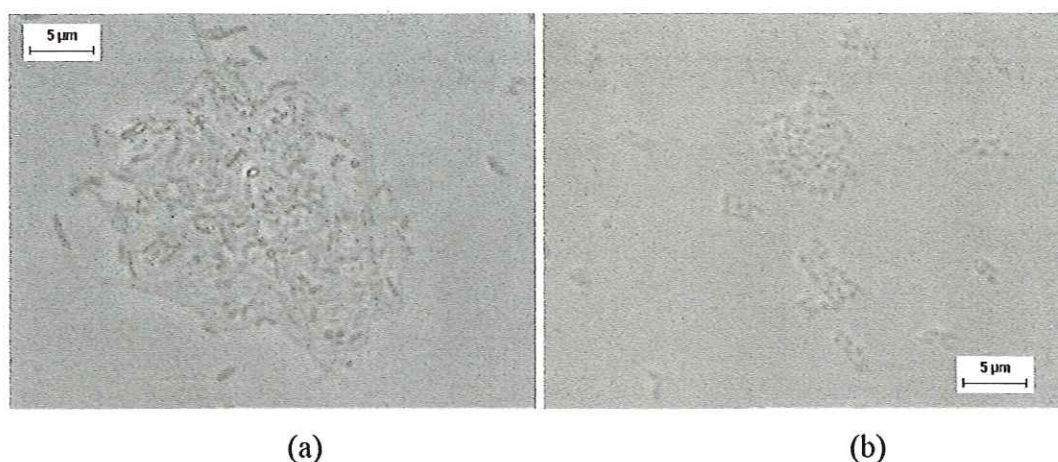


FIGURA 5.47. Microrganismos visualizados na amostra NMP com inóculo de lodo do reator UASB termofílico, frasco 11 (diluição 10^{-3}): microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp. e bacilos, alguns com inclusões (a); frasco 17 (diluição 10^{-4}): bacilos (agrupados e em cadeia), alguns com inclusões (b).

No reator de lodos ativados foi verificada a predominância de bacilos e filamentos delgados, sem fluorescência, sendo comum a ocorrência de bacilos com inclusão. Também foram visualizados microrganismos semelhantes a cocos e bacilos esporulando e algumas morfologias semelhantes a sarcinas, mas não fluorescentes ou com fluorescência tênue, o que era esperado, visto que a condição não era adequada.

Na Tabela 5.19 são apresentadas as frequências estimadas dos microrganismos encontrados no exame de NMP de frascos inoculados com lodo aeróbio termófilo. Na Figura 5.48 são apresentadas algumas imagens das morfologias dominantes nesta análise.

TABELA 5.19. Microrganismos predominantes nos frascos de contagem com lodo do reator de lodos ativados termofílico nas três faixas de trabalho selecionadas.

Morfologias	Diluições		
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
Arqueas metanogênicas			
<i>Methanosarcina</i> sp.	-	-	-
<i>Methanosaeta</i> sp.	1		
Bacilos fluorescentes	-	-	-
Bacilos curvos	3	-	-
Bactérias			
com extremidades afiladas	-	-	-
com extremidades arredondadas	-	-	-
Bacilos curvos	2	-	-
Bacilos em cadeia	1	-	-
Cocos	1	-	-
Espirilos	-	-	-
Esporos	-	-	-
Filamentos	2	-	-

Escala qualitativa de frequência: (0) nenhuma; (1) rara; (2) comum; (3) muito comum; (4) abundante

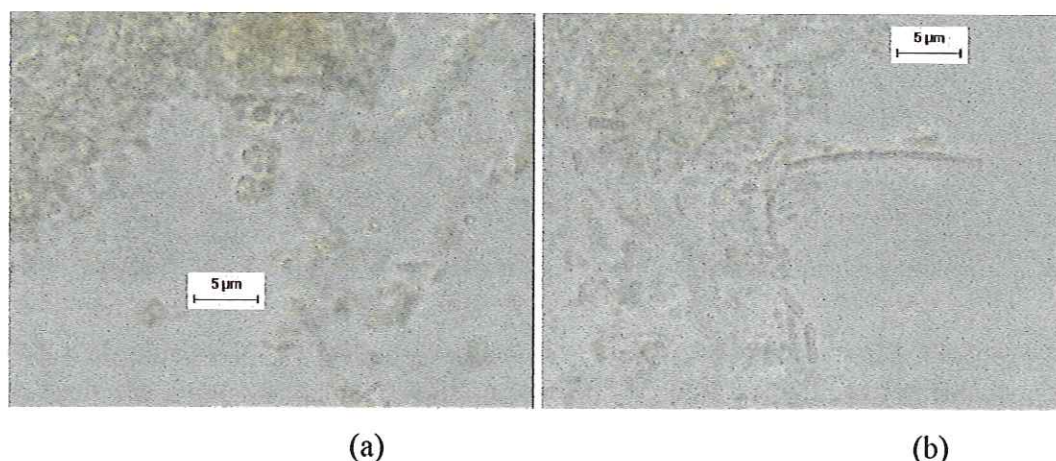


FIGURA 5.48. Microrganismos visualizados na amostra NMP com inóculo de lodo do reator lodos ativados termofílico, frasco 34 (diluição 10^{-1}): predominância de bacilos, presença de filamentos e sarcinas que não fluorescem (a); frasco 34 (diluição 10^{-1}): bacilos e filamentos delgados (b).

5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi feita apenas com lodo termofílico. Tanto nas amostras anaeróbicas quanto nas aeróbicas foi verificado um número limitado de morfologias.

Quarmby & Forster (1995) comparando amostras anaeróbicas tratadas em faixas de temperatura mesofílicas com amostras tratadas em faixas de temperatura termofílicas pela análise por microscopia eletrônica de varredura, verificou que as amostras

termofílicas tinham um número mais limitado de morfologias comparado às amostras mesofílicas.

Comparando as MEV do lodo termofílico do presente trabalho (Figura 5.50) com as do trabalho de Buzzini (2000) operando um reator UASB mesofílico com água residuária sintética similar, porém com tempo de detenção hidráulico de 40 horas, verificou-se que as estruturas eram comparáveis as do reator em que foram adicionados organoclorados, com morfologias não tão bem definidas quanto as do reator em que os organoclorados não foram adicionados. Além disso, no trabalho de Buzzini (2000) espécies semelhantes a *Methanosarcina* sp. e *Methanosaeta* sp. foram mais abundantes, o que não aconteceu nas amostras termofílicas deste trabalho.

Liu *et al.* (2002) analisando lodo anaeróbio, também por MEV, verificaram que espécies de *Methanosaeta* eram abundantes no interior do lodo do inóculo. Quando estes grânulos foram desintegrados a *Methanosaeta* sp. foi exposta a altas concentrações de AGV e baixo pH ambiental e sua abundância reduziu rapidamente juntamente com outros microrganismos sintróficos, levando a uma perda de sólidos pelo efluente. De acordo com Liu *et al.* (2002) a quebra da associação sintrófica entre arqueas metanogênicas e bactérias foi mais rápida no reator termofílico que no reator mesofílico. Isto poderia justificar a grande perda de sólidos que ocorreu no presente trabalho na faixa de temperatura termofílica. Apesar da perda de biomassa também ter ocorrido na faixa de temperatura mesofílica, na faixa de temperatura termofílica a perda foi maior, $(909 \pm 264) \text{ mgSSV.d}^{-1}$ efluente mesofílico comparado a $(1373 \pm 732) \text{ mgSSV.d}^{-1}$ no efluente termofílico.

No exame pôde ser visualizada uma cavidade no grânulo termofílico (Figura 5.49) que provavelmente tenha ocorrido por modificações da organização da camada microbiana do meio dos grânulos termofílicos, como observado por Bochem *et al.*⁴² (1982) citados por Quarmby & Forster (1995), detalhado no item 3.6.1.1. do capítulo de revisão de literatura. Os autores observaram que o lodo granular termofílico apresenta uma camada do meio com células ovais frouxamente organizadas com o centro formado por bactérias em forma de filamentos e muitas cavidades preenchidas por gás.

⁴²BOCHEM, H. P.; SCHOBERT, S. M.; SPREY, B.; WENGLER, P. (1982). Thermophilic biomethanation of acetic acid: morphology and ultrastructure of a granular consortium. *Can. J. Microbiol.* 1982. 25, p. 500-510.

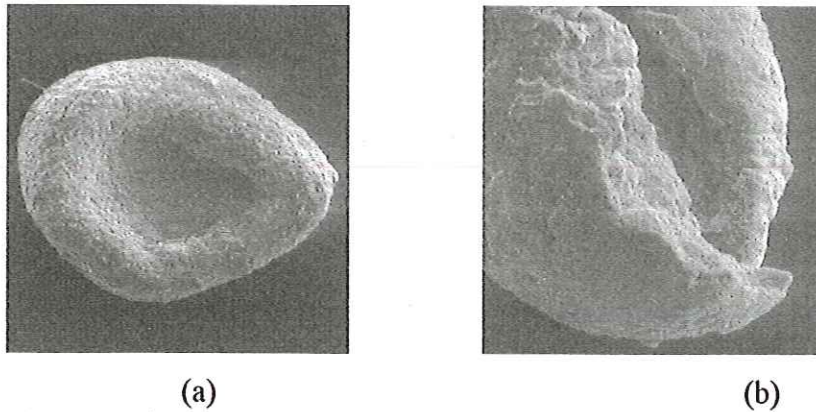


FIGURA 5.49. Aspecto do grânulo anaeróbico termófilo de reator tratando efluente simulado da indústria de celulose não branqueada. Aumento de 43X (a); aumento de 200 X (b).

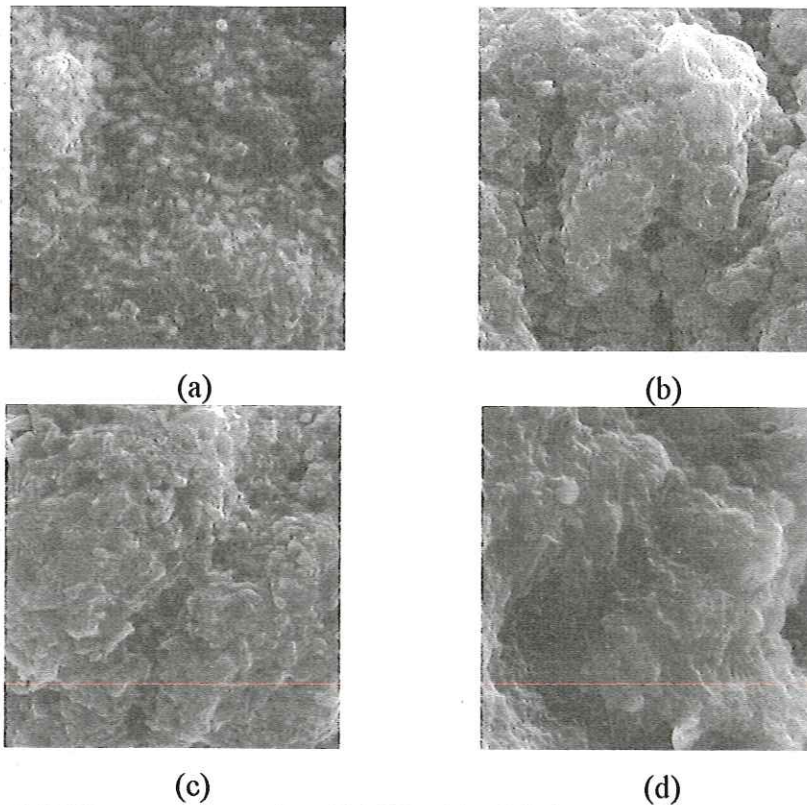


FIGURA 5.50. MEV - aumento de 5000X: (a) Células em formato de bacilos arredondados (a), células em formato de bacilos e cocos, presença de filamentos (b) e (c), células em formato de cocos (d).

No exame de microscopia eletrônica do reator de lodos ativados foram visualizados cocos, bacilos e filamentos (Figura 5.51)

Mendonça (2002) visualizou também por MEV estas morfologias em um reator de lodos ativados mesofílico alimentado com efluente sanitário. Segundo a autora estas

morfologias apareceram raramente porque estavam na maioria das vezes associadas ao floco.

De acordo com Eikelboom (2000)⁴³ citado por Mendonça (2002) a abundância destas células livres seria indicadora de escassez de oxigênio ou da presença de componentes tóxicos no afluente do sistema de lodos ativados. Entretanto, por medição do potencial redox do reator de lodos ativados verificou-se que o mesmo estava em condições aeróbias, sendo a abundância destas morfologias justificadas, possivelmente, pela elevada temperatura de operação.

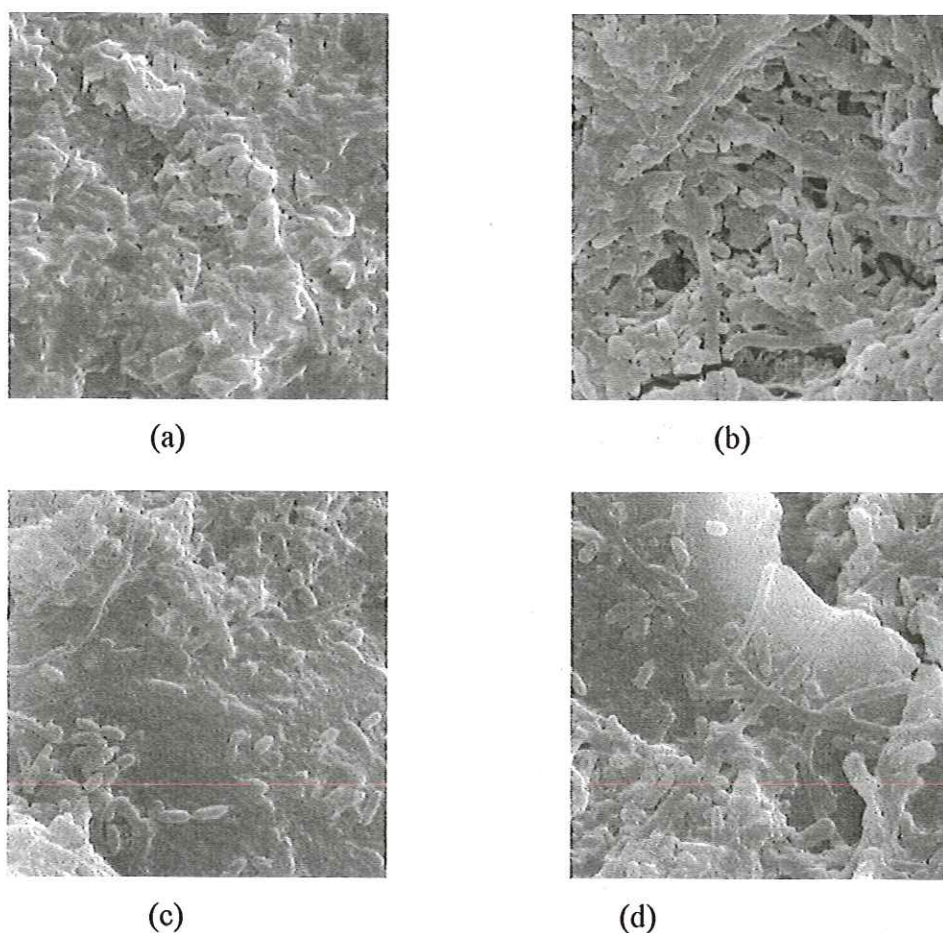


FIGURA 5.51. MEV - aumento de 5000X: Células em formato de bacilos arredondados (a), células em formato de bacilos e cocos, presença de filamentos (b) e (c), células em formato de cocos (d).

⁴³EIKELBOOM, D. H. (2000). Process control of activated sludge plants by microscopic investigation. Manual, Asis/IWA, 156p. Londres, Reino Unido.

5.4. Efeito da temperatura sobre os parâmetros monitorados

Esta análise dos efeitos da temperatura nos parâmetros monitorados foi considerada a partir da 5ª etapa, quando já havia sido feita a adição de etanol na água residuária sintética e também quando a temperatura começou a sofrer ajustes.

5.4.1. Efeito da temperatura na remoção de DQO

Na Tabela 5.20 e Figura 5.52 são apresentadas as eficiências obtidas em cada faixa de temperatura, mesofílica e termofílica, considerando as diferentes etapas

Nas primeiras etapas analisadas na fase mesofílica (5ª e 6ª) nota-se um desempenho praticamente constante do reator anaeróbico e uma baixa eficiência de remoção de DQO do reator aeróbico. Entretanto, apesar deste baixo desempenho do reator aeróbico nestas duas etapas, deve ser considerado que ao longo do período a eficiência de remoção foi crescente.

Considerando a faixa de temperatura de 35,0°C a 37,5°C (7ª etapa da fase mesofílica) observa-se uma grande variação nas eficiências obtidas, indicando uma instabilidade do sistema. O reator de lodos ativados por exemplo, apresentou oscilação na eficiência de remoção de DQO que variou de 22% a 73%. Deve ser lembrado que nesta etapa foram feitas modificações na água residuária sintética dos reatores e houve alteração no tempo de detenção do reator aeróbico, prejudicando seu desempenho. Além disso, as menores eficiências de remoção do reator UASB correspondem ao período imediatamente após o aumento súbito da DQO afluyente (Figura 5.52).

Pela Tabela 5.20 nota-se que as melhores eficiências observadas no reator anaeróbico foram a 47,5°C e a 45,0°C, correspondendo a segunda e primeira etapa da fase termofílica, respectivamente. Considerando o reator aeróbico, as melhores eficiências de remoção foram obtidas a 57°C, entretanto apresentaram grande variação, de 43% a 75%. Estes resultados diferem dos obtidos por Tripathi & Allen (1999) que obtiveram a maior eficiência de remoção (42% a 72%) em um reator sequencial de batelada operado a 35,0°C. Em temperatura de 55,0°C a eficiência obtida em um SBR variou de 42% a 61% e a 60°C, a eficiência variou de 44% a 65%.

Pela análise do coeficiente de Pearson observa-se que a correlação entre a eficiência de remoção de DQO e o aumento de temperatura é uma correlação negativa ($r = -0,6$) para o reator anaeróbico e positiva para o reator aeróbico ($r = +0,5$). Ou seja, as

↓ E DQO ↑ T° anaeróbico
↑ E DQO ↑ T° aeróbico

variáveis aumento de temperatura e eficiência de remoção de DQO cresceram em sentidos opostos no reator anaeróbico e no mesmo sentido no reator aeróbico.

Analisando-se a correlação entre a eficiência de remoção do reator UASB e a do reator de lodos ativados encontrou-se correlação negativa na fase termofílica ($r = -0,5$) e ausência de correlação na fase mesofílica ($r = -0,2$).

Para essas análises foram considerados todos os dados de eficiência de remoção de DQO obtidos nos reatores no intervalo de temperatura de 30,0^oC até 57,0^oC.

TABELA 5.20. Faixas de variação das eficiências de remoção de DQO encontradas nos reatores biológicos nos diferentes intervalos de temperatura de trabalho.

Fases	Etapas	Temperatura (°C)	Eficiência de remoção (%)		
			Efluente UASB	Efluente LA	Sistema
Mesofílica	5	25,0-30,0	50-51 (2)	2-6 (2)	52-53
	6	32,5	50-52 (3)	19-33 (3)	51-67
	7	35,0-37,5	13-61 (7)	0-73 (7)	37-81
	8	42,5	47-66 (9)	4-38 (9)	67-74
Termofílica	1	45,0	52-73 (4)	14-42 (4)	71-75
	2	47,5	47-71 (3)	45-58 (3)	72-88
	3	52,0	19-51 (2)	47-53 (2)	57-77
	4	52,0	3-35 (10)	20-68 (10)	44-70
	5	57,0	13-24 (6)	43-75 (6)	54-67

OBS.: os valores entre parênteses representam o número de amostras considerados no intervalo.

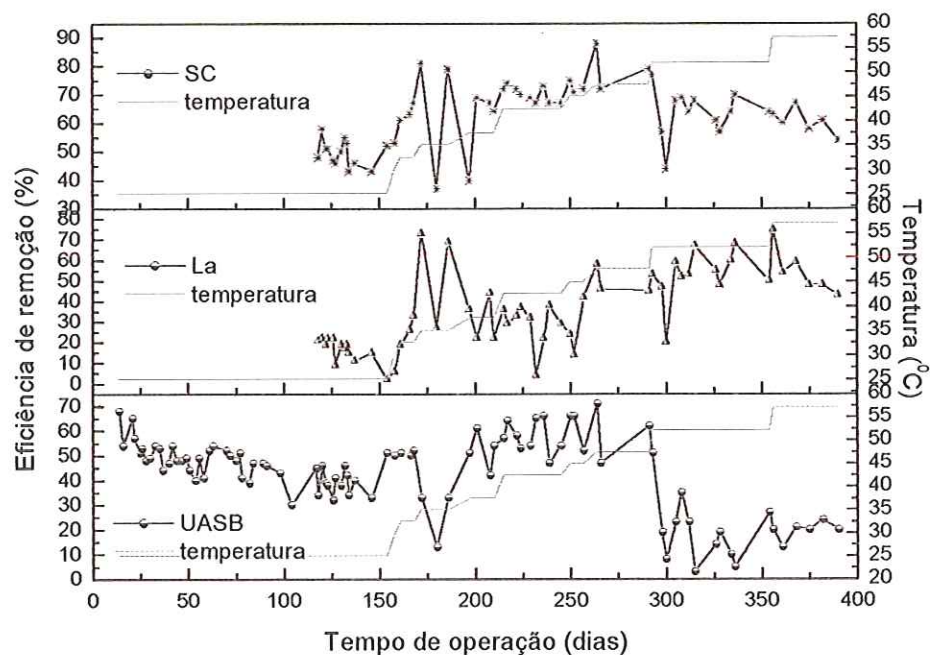


FIGURA 5.52 – Eficiências de remoção de DQO em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco etapas termofílicas (SC – sistema combinado, ou seja, eficiência global; La – eficiência do reator de lodos ativados e UASB – eficiência do reator UASB).

5.4.2. Efeito da temperatura no pH e na alcalinidade

A variação do pH e da alcalinidade ao longo do tempo encontram-se nas Figuras 5.53 e 5.54. Deve-se ressaltar, que por várias vezes houve controle do pH afluente e também adição bicarbonato para controle do pH e alcalinidade.

Avaliando-se então cada etapa, a primeira queda do pH no reator anaeróbio foi função do aumento da DQO afluente ocorrida concomitantemente com o aumento de temperatura. O reator anaeróbio permaneceu instável por aproximadamente 15 dias (Tabela 5.21 e Figura 5.53). Pode ser verificado na Figura 5.54 que houve consumo da alcalinidade nesta etapa (7ª etapa).

Nova queda no pH ocorreu aproximadamente 35 dias após o aumento de temperatura para 52^oC, havendo o consumo da alcalinidade (4ª etapa termofílica, Tabelas 5.20 e 5.21).

Aplicando-se o coeficiente de Pearson verificou-se que não houve correlação entre o pH dos reatores na fase mesofílica ($r = 0,2$) e termofílica ($r = 0,4$). Considerando-se entretanto o aumento de temperatura em relação ao pH, verificou-se que para o reator aeróbio não houve correlação, enquanto para o reator anaeróbio a correlação foi positiva na fase mesofílica ($r_{LA} = 0,6$) e negativa na fase termofílica ($r_{LA} = -0,8$).

Considerando o aumento de temperatura em relação à alcalinidade, verificou-se que somente houve correlação para o reator anaeróbio, na fase termofílica, correlação negativa ($r_{UASB} = -0,6$).

Neste trabalho, portanto, não houve problemas com o controle de pH no reator aeróbio, apenas no reator anaeróbio. O mesmo ocorreu no trabalho de Tripathi & Allen (1999), considerando o tratamento aeróbio, em que os autores não tiveram problemas com pH operando reatores SBR. Segundo Tripathi & Allen (1999), os resultados de pH efluente aumentaram cerca de 1,5 pH unidades para as amostras retiradas dos reatores nas condições mesofílica e termofílica (35,0^oC, 45,0^oC, 55,0^oC e 60,0^oC). Entretanto, segundo os autores, havia tendência de aumento do pH em temperaturas maiores.

Tripathi & Allen (1999) relacionam esse aumento de pH à formação de compostos geradores de alcalinidade e/ou tratamento de ácidos presentes no substrato e efluente.

TABELA 5.21. Faixa de variação do pH nos efluentes dos reatores biológicos nos diferentes intervalos de temperatura de trabalho.

Fases	Etapas	Temperatura (°C)	pH		
			ARS	Efluente UASB	Efluente LA
Mesofílica	5	25,0-30,0	7,2-7,4 (2)	7,4-7,6 (2)	7,6-7,8 (2)
	6	32,5	7,0-7,4 (3)	7,3-7,4 (3)	7,8-8,0 (3)
	7	35,0-37,5	7,2-8,7 (14)	5,2-8,0 (14)	7,1-8,0 (14)
	8	42,5	7,4-8,2 (9)	7,8-8,1 (9)	8,1-7,5 (9)
Termofílica	1	45,0	7,5-7,8 (9)	7,9-8,0 (9)	7,9-8,0 (9)
	2	47,5	7,2-7,4 (4)	7,3-7,8 (4)	7,8-8,1 (4)
	3	52,0	7,0-7,3 (2)	7,3-7,5 (2)	7,6-7,9 (2)
	4	52,0	7,2-8,5 (10)	5,1-7,6 (10)	7,6-8,3 (10)
	5	57,0	6,0-7,3 (7)	5,0-6,6 (7)	7,5-8,1 (7)

OBS.: os valores entre parênteses representam o número de amostras considerados no intervalo.

TABELA 5.22. Variação das concentrações de alcalinidade total nos efluentes dos reatores biológicos nas diferentes faixas de temperatura operadas.

Fase	Etapas	Temperatura (°C)	AT (mg.L ⁻¹)		
			ARS	Efluente UASB	Efluente LA
Mesofílica	5	25,0-30,0	157-188 (3)	279-332 (3)	140-314 (3)
	6	32,5	181-187 (3)	297-339 (3)	157-190 (3)
	7	35,0-37,5	154-215 (7)	192-290 (7)	105-314 (7)
	8	42,5	204-297 (9)	290-382 (9)	140-231 (9)
Termofílica	1	45,0	238-302 (4)	271-380 (4)	208-263 (4)
	2	47,5	205-251 (3)	248-320 (3)	89-189 (3)
	3	52,0	241-250 (2)	283-299 (2)	179-289 (2)
	4	52,0	149-295 (10)	141-479 (10)	163-387 (10)
	5	57,0	118-183 (7)	126-249 (7)	201-416 (7)

OBS.: os valores entre parênteses representam o número de amostras considerados no intervalo.

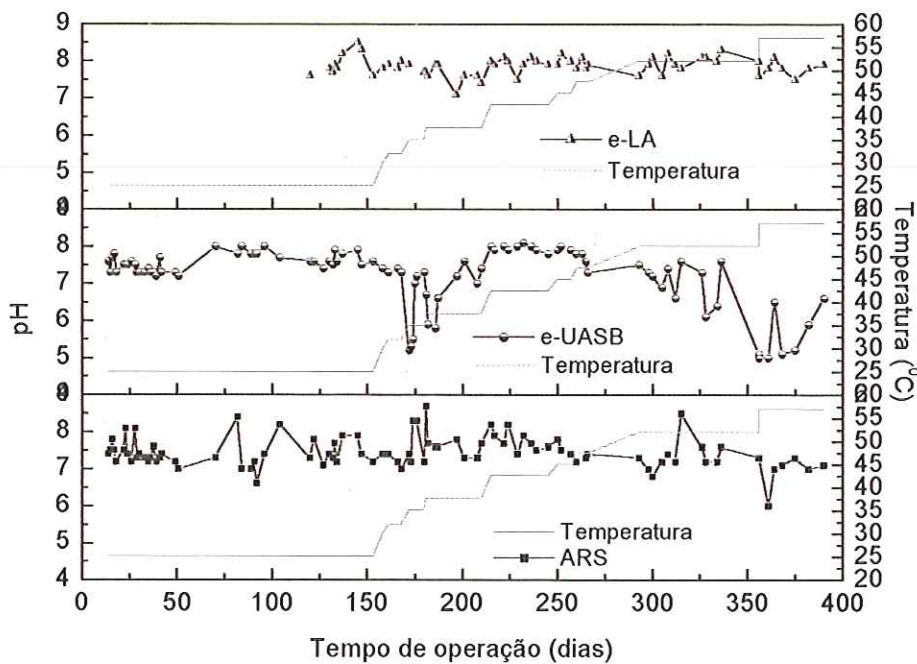


FIGURA 5.53 – Variação do pH na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores anaeróbio e aeróbio em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco etapas termofílicas.

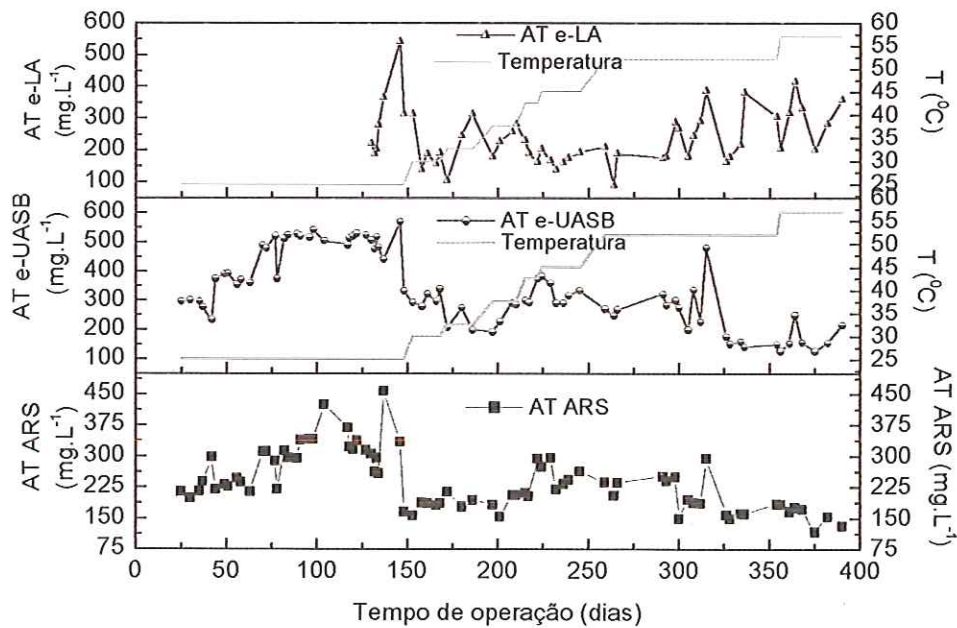


FIGURA 5.54 – Variação das concentrações de alcalinidade total na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores UASB e de lodos ativados em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco etapas termofílicas.

5.4.3. Efeito da temperatura na concentração de sólidos suspensos

Como citado no capítulo Revisão de Literatura, a separação da biomassa formada do efluente tratado em sistemas aeróbios termofílicos é um ponto chave do

projeto (LAPARA & ALLEMAN, 1999). Mas, em alguns processos anaeróbios termofílicos, também verifica-se perda de sólidos no efluente, como nos trabalhos de Dinsdale *et al.* (1997a) e de Lau & Fang (1997).

Na quinta etapa da fase mesofílica, ambos reatores perderam sólidos em pequenas concentrações (no reator UASB $18 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$ e no reator aeróbio $11 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$), entretanto, na sexta etapa apenas foi registrada perda no reator anaeróbio, em concentração de $206 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$, durante aproximadamente uma semana de operação, em temperatura de $32,5^{\circ}\text{C}$.

Na sétima etapa, com o aumento da DQO afluente ao reator anaeróbio e a alteração no tempo de detenção hidráulica do reator aeróbio, ocorreu grandes perdas de sólidos em ambos reatores, concentrações de $269 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$ no reator anaeróbio e de $429 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$ no aeróbio.

Na oitava etapa apenas o reator anaeróbio perdeu sólidos ($102 \text{ mgSSV} \cdot \text{L}^{-1}$), porém com desempenho bom e estável.

Nas três primeiras etapas da fase termofílica, as perdas foram pequenas em ambos reatores ($82 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$ no UASB e $5 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$ lodos ativados).

Entretanto, na quarta etapa houve grande perda de biomassa no reator anaeróbio. Inicialmente, essa perda foi reduzida com a alteração do tempo de detenção hidráulica de 20 horas para 24 horas, tendo a perda de sólidos pelo efluente do UASB passado de $93 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$ para $3 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$. Entretanto, em 56 dias de operação a 57°C , a perda de sólidos voláteis no reator anaeróbio foi de $854 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. O aumento da perda foi ocasionado por aumento súbito da DQO afluente com dezessete dias de operação a 52°C , de $1330 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para $1852 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Na última etapa da fase termofílica (5ª etapa) a perda diminuiu, mas ainda manteve-se alta, apresentando concentração de $575 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente do reator anaeróbio, sendo de $32 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente do reator aeróbio.

Todos os valores de perdas de biomassa pelo efluente dos reatores, considerando as diferentes etapas da fase mesofílica e da termofílica são apresentados na Tabela 5.23.

TABELA 5.23. Perda de biomassa pelos reatores ($\text{mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{d}^{-1}$).

Fases	Etapas	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de sólidos ($\text{mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{d}^{-1}$)			
			Efluente UASB		Efluente LA	
			Faixa de variação (n)	Média \pm DP	Faixa de variação (n)	Média \pm DP
Mesofílica	5	25,0-30,0	809 (1)	-	225 (1)	-
	6	32,5	929-1093 (3)	1007 \pm 82	90-153 (3)	120 \pm 32
	7	35,0-37,5	349-1350 (7)	870 \pm 405	359-3360 (7)	-
	8	42,5	618-1091 (5)	945 \pm 192	156-458 (5)	310 \pm 127
Termofílica	1	45,0	716-1832 (4)	1107 \pm 501	65-519 (4)	-
	2	47,5	764-2583 (3)	1628 \pm 913	298-388 (3)	348 \pm 46
	3	52,0	52-1892 (2)	-	217-696 (2)	-
	4	52,0	729-3723 (10)	1538 \pm 821	300-1602 (10)	1010 \pm 350
	5	57,0	1225-1817 (6)	1505 \pm 238	499-1795 (6)	1275 \pm 537

No trabalho de Lau & Fang (1997), operando dois reatores UASB com 2,8 litros, em temperatura de 55°C , por 30 dias, também foram verificadas grandes perdas de biomassa no efluente, $650 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$ a $850 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$, atingindo $1600 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}} \cdot \text{L}^{-1}$ quando a temperatura de um dos reatores foi aumentada para 65°C . Cerca de 30% da biomassa foi lavada; entretanto, os autores verificaram que a concentração de SSV efluente foi diminuindo gradualmente, voltando à concentração original, em uma semana.

Lau & Fang (1996) também verificaram lavagem de biogrânulos quando, em outro experimento, aumentaram a temperatura de 37°C para 55°C . Os autores atribuíram essa perda à desintegração dos biogrânulos. No presente trabalho as concentrações de SSV no efluente após o choque orgânico também foram diminuindo até o aumento da temperatura para 57°C , quando voltaram a aumentar. Deve-se considerar que os reatores são vulneráveis ao aumento de temperatura e o choque orgânico acentuou o impacto.

Considerando-se o reator aeróbio, as concentrações de sólidos suspensos voláteis no licor misto variaram muito nas duas fases de operação, tendo apresentado valores muito baixos na primeira etapa termofílica e somente atingido valores adequados na última etapa (Figura 5.56).

O mesmo foi observado por Tripathi & Allen (1999), quando o reator SBR operado na faixa de temperatura de 55°C e 60°C apresentou clara redução nas concentrações de sólidos suspensos do licor misto nos 100 primeiros ciclos de operação. Os autores atribuíram essa redução à deterioração do lodo e sedimentação incompleta

em altas temperaturas, provocada por mudanças na comunidade microbiana. Entretanto, segundo os autores, quando os microrganismos se aclimataram às novas condições operacionais ou tornaram-se termotolerantes, a situação melhorou e foi possível manter as concentrações de SS_{LM} em $1800 \pm 400 \text{ mg.L}^{-1}$.

Analisando-se as correlações entre o aumento de temperatura e a concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente, no reator anaeróbio, não foi encontrada correlação na fase mesofílica, mas na fase termofílica, a correlação foi perfeitamente positiva ($r_{UASB} = + 1$). Para o reator aeróbio, não foi encontrada correlação na fase mesofílica e na fase termofílica, o coeficiente de Pearson foi positivo ($r_{LA} = + 0,5$). Também houve correlação positiva entre o aumento de temperatura e a concentração de sólidos suspensos voláteis no licor misto na fase termofílica ($r_{LA} = + 0,7$); na mesofílica não houve correlação.

Na Tabela 5.24 e Figura 5.55 são apresentados os valores de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis na entrada e saída dos reatores.

TABELA 5.24. Variação das concentrações de sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos totais nas diferentes faixas de temperatura operadas.

Fase	Etapa	Temperatura (°C)	SS	ARS	Efluente UASB	Efluente LA	SSV _{LM}
Mesofílica	5	25,0-30,0	SSV SST	14 52	65 70	30 80	106
	6	32,5	SSV SST	10-39 12-51	79-88 83-106	16-21 22-71	65-771
	7	35,0-37,5	SSV SST	13-374 41-388	56-108 103-119	14-452 40-490	26-4176
	8	42,5	SSV SST	25-109 43-140	50-87 66-126	21-61 36-99	17-2515
Termofílica	1	45,0	SSV SST	39-899 72-1005	57-147 73-171	9-70 24-110	15-89
	2	47,5	SSV SST	87-242 102-316	61-207 80-265	40-52 44-83	74-355
	3	52,0	SSV SST	55-82 105-198	4-152 101-265	29-94 102-204	32-470
	4	52,0	SSV SST	21-123 25-161	69-353 92-384	24-128 50-149	122-220
	5	57,0	SSV SST	6-170 38-189	4-172 140-220	3-144 67-167	1570-2940

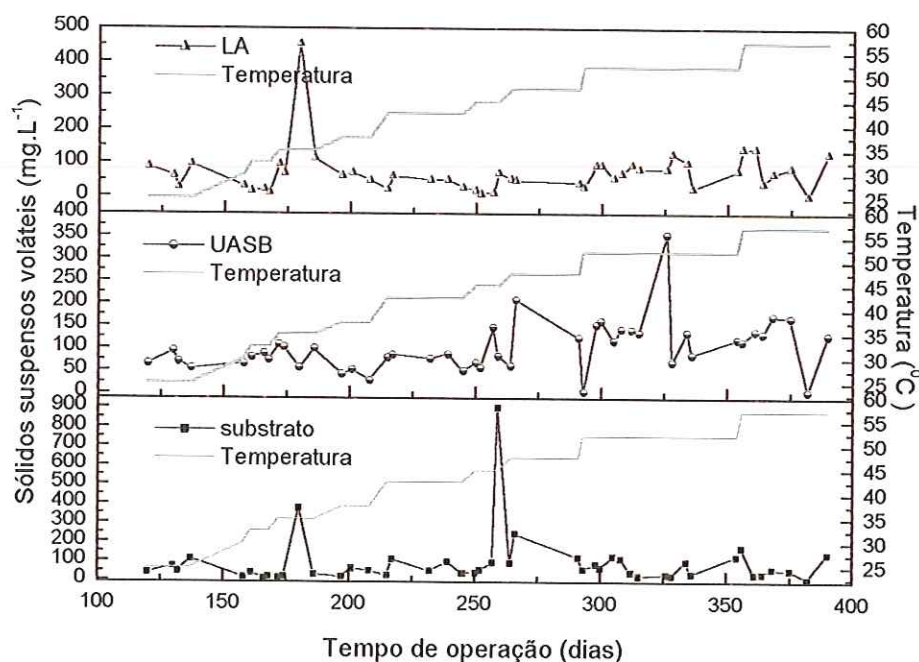


FIGURA 5.55 – Variação de sólidos suspensos voláteis na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores anaeróbico e aeróbio em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco etapas termofílicas.

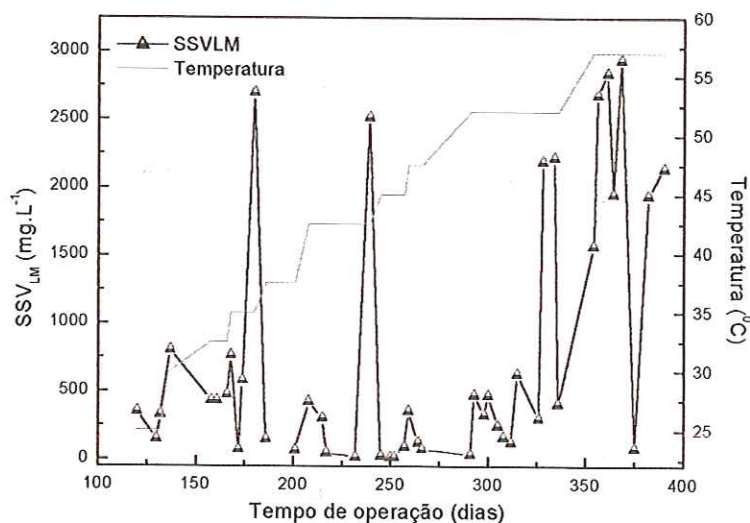


FIGURA 5.56. Variação de sólidos suspensos voláteis no licor misto do reator de lodos ativados em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco etapas termofílicas.

5.4.4. Efeito da temperatura nas concentrações de ácidos graxos voláteis

A concentração de ácidos graxos se manteve praticamente constante no reator anaeróbico na 5ª etapa da fase mesofílica e oscilou no reator aeróbio. No final da 6ª etapa mesofílica, a concentração de ácidos aumentou nos dois reatores, assim como a alcalinidade.

Com o aumento da temperatura para 35,0°C e concomitante aumento na DQO da água residuária sintética no início da 7ª etapa mesofílica, houve aumento na concentração de ácidos no efluente do reator UASB (110 mg.L⁻¹ para 406 mg.L⁻¹) porém redução no reator aeróbio (91 mg.L⁻¹ para 41 mg.L⁻¹). O reator anaeróbio permaneceu instável por aproximadamente um mês.

A partir da fase termofílica, os valores de AGV no efluente do reator anaeróbio tornaram-se crescentes, chegando a atingir valores em torno de 350 mg.L⁻¹ (Figura 5.57).

Não houve correlação entre o aumento da temperatura e o aumento da concentração de AGV na fase mesofílica para ambos reatores. Considerando-se a fase termofílica, apenas o reator UASB apresentou correlação positiva ($r_{UASB} = + 0,9$).

As altas concentrações de ácidos graxos voláteis, principalmente propiônico, são freqüentemente associadas a instabilidade de reatores anaeróbios operando em altas temperaturas. Ahring *et al.* (2001), realizaram experimento para verificar se o aumento de temperatura, de 55 para 65°C, em um reator termofílico anaeróbio, teria efeitos sobre seu desempenho e na dinâmica da população microbiana. Foi verificado que o aumento na temperatura operacional teve efeito negativo no desempenho do reator e causou mudanças na estrutura da comunidade microbiana, com imediato distúrbio no balanço entre microrganismos, acúmulo inicial e persistente de altas concentrações de ácidos e simultânea redução na produção de metano.

De acordo com o trabalho de Ahring *et al.* (2001) foi verificado que o consórcio microbiano que degradava os ácidos e as metanogênicas foram severamente afetados pelo aumento da temperatura, sendo incapazes de contrabalançar a atividade das populações fermentativas. Entretanto, a eficiência dos microrganismos hidrolíticos e fermentativos não foi significativamente afetada. Também foi verificado que o acetato somente acumulou por um curto período, refletindo que, na verdade, as populações microbianas presentes foram capazes de assumir a atividade das arqueas metanogênicas utilizadoras de acetato.

No presente trabalho foi verificado que o aumento gradativo da temperatura prejudicou o desempenho do reator anaeróbio. Em relação à concentração de AGV a instabilidade foi revelada principalmente na fase termofílica, em que provavelmente houve desbalanceamento entre as comunidades microbianas e conseqüentemente excesso na concentração de AGV, levando a acidificação do reator UASB.

As análises cromatográficas para identificação dos ácidos nos efluentes foram feitas a partir da oitava etapa da fase mesofílica, mas, apenas a partir da terceira etapa termofílica os ácidos começaram a ser registrados em concentrações consideráveis no efluente do reator anaeróbio, como pode ser visto na Figura 5.58.

Na quarta etapa termofílica, quando o reator UASB operava em faixa de temperatura de 52,0°C e tempo de detenção de 24 horas, começou a haver acúmulo de ácido acético que passou a ser detectado em concentrações de 129 mg.L⁻¹ a 463 mg.L⁻¹. Deve-se ressaltar que esse ácido era adicionado na água residuária sintética, mas não havia sido detectado em análises anteriores. Até o encerramento do experimento havia um desbalanceamento e o consórcio microbiano não foi capaz de utilizar o ácido acético (Figura 5.58)

O ácido propiônico também passou a ser detectado na maior parte das amostras do efluente do UASB a partir da terceira etapa da fase termofílica (Figura 5.58).

De acordo com van Lier *et al.* (1993), a oxidação termofílica do propionato parece ser muito sensível ao aumento na concentração de acetato. Aplicando-se o coeficiente de Pearson, considerando-se como variáveis as concentrações de ácido propiônico e de acético no efluente do UASB, a partir da metade da 4ª etapa termofílica foi verificada correlação positiva ($r_{\text{UASB}} = + 0,7$). Os ácidos butírico e o isovalérico também foram detectados nessa faixa de temperatura, porém em concentrações bem menores, de 0,1 mg.L⁻¹ a 7,3 mg.L⁻¹ e 0,6 mg.L⁻¹ a 7,6 mg.L⁻¹, respectivamente.

Comparando a Figura 5.58 e as concentrações de ácidos graxos voláteis apresentadas na Tabela 5.25 verifica-se que na fase mesofílica e início da termofílica as concentrações de AGV no efluente do reator UASB, em geral, foram baixas e nenhum ácido foi detectado por cromatografia gasosa. A partir da terceira etapa da fase termofílica entretanto, a concentração dos AGV aumenta consideravelmente e ácidos como o acético, propiônico, isovalérico e butírico passam a ser determinados por cromatografia.

No efluente do reator de lodos ativados, foram detectados ácidos por cromatografia gasosa, imediatamente após a mudança de temperatura de 52°C para 57°C. Foram identificados os ácidos acético, propiônico, butírico e isovalérico, em concentrações de 394 mg.L⁻¹, 20 mg.L⁻¹, 0,4 mg.L⁻¹ e 3,2 mg.L⁻¹, respectivamente (Figura 5.59b).

Também foi detectado ácido acético nos dois últimos dias de operação na fase termofílica, em concentrações de 4,6 mg.L⁻¹ e 4,8 mg.L⁻¹. Comparando-se as concentrações encontradas no efluente do reator aeróbio com as do reator UASB, apresentadas na Figura 5.58, verifica-se considerável redução.

De acordo com o trabalho de Mason (1986) não foram verificados ácidos graxos voláteis sob concentrações suficientes de oxigênio em um biorreator aeróbio termofílico em escala de bancada. Quando o oxigênio foi limitado, cada AGV variou com o tempo de residência, exceto o ácido acético, que foi produzido em altas concentrações, cerca de cinco a dez vezes maior que as de outros ácidos.

De acordo com Chu *et al.* (1996), ácido acético foi o predominante nos AGV na digestão aeróbia termofílica. Os resultados encontrados no presente trabalho estão de acordo com essa afirmação.

As concentrações de AGV no efluente dos reatores podem ser visualizados na Tabela 5.25.

TABELA 5.25. Variação das concentrações de AGV nos efluentes dos reatores biológicos nas diferentes faixas de temperatura operadas.

Fase	Etapas	Temperatura (°C)	AGV (mg.L ⁻¹)		
			ARS	Efluente UASB	Efluente LA
Mesofílica	5	25,0-30,0	166-188 (2)	45-47 (2)	35-50 (2)
	6	32,5	175-215 (3)	47-110 (3)	34-91 (3)
	7	35,0-37,5	89-214 (7)	65-406 (7)	33-102 (7)
	8	42,5	134-191 (9)	37-140 (9)	31-51 (9)
Termofílica	1	45,0	171-190 (9)	41-69 (9)	31-48 (9)
	2	47,5	154-202 (3)	81-155 (3)	29-37 (3)
	3	52,0	187-195 (2)	145-199 (2)	30-48 (2)
	4	52,0	121-219 (9)	160-340 (9)	31-96 (9)
	5	57,0	97-143 (7)	234-364 (7)	24-90 (7)

OBS.: os valores entre parênteses representam o número de amostras considerados no intervalo.

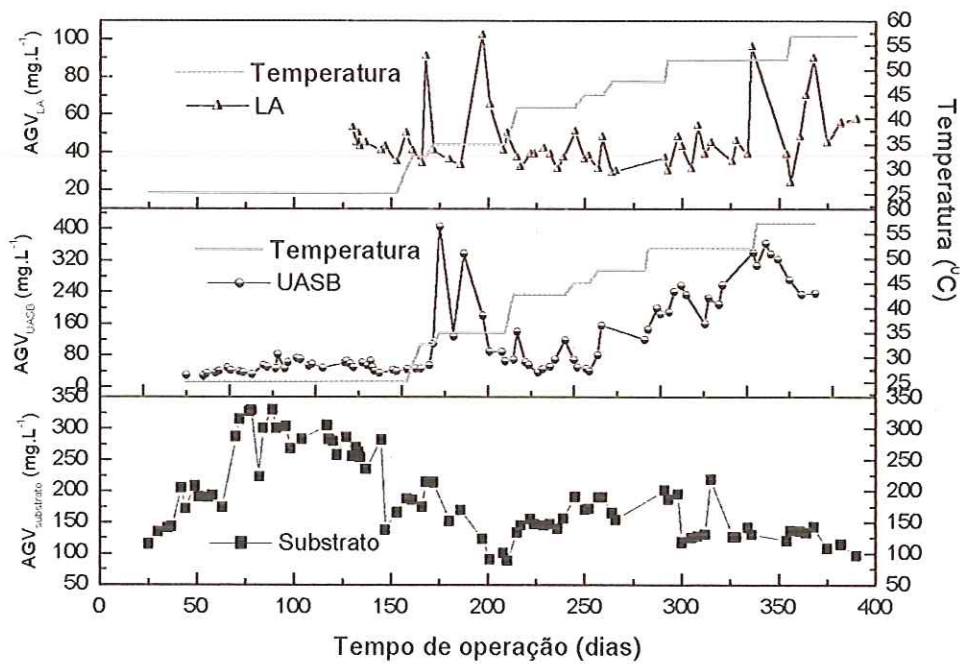


FIGURA 5.57. Variações de concentrações de AGV na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores biológicos em relação ao tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco termofílicas.

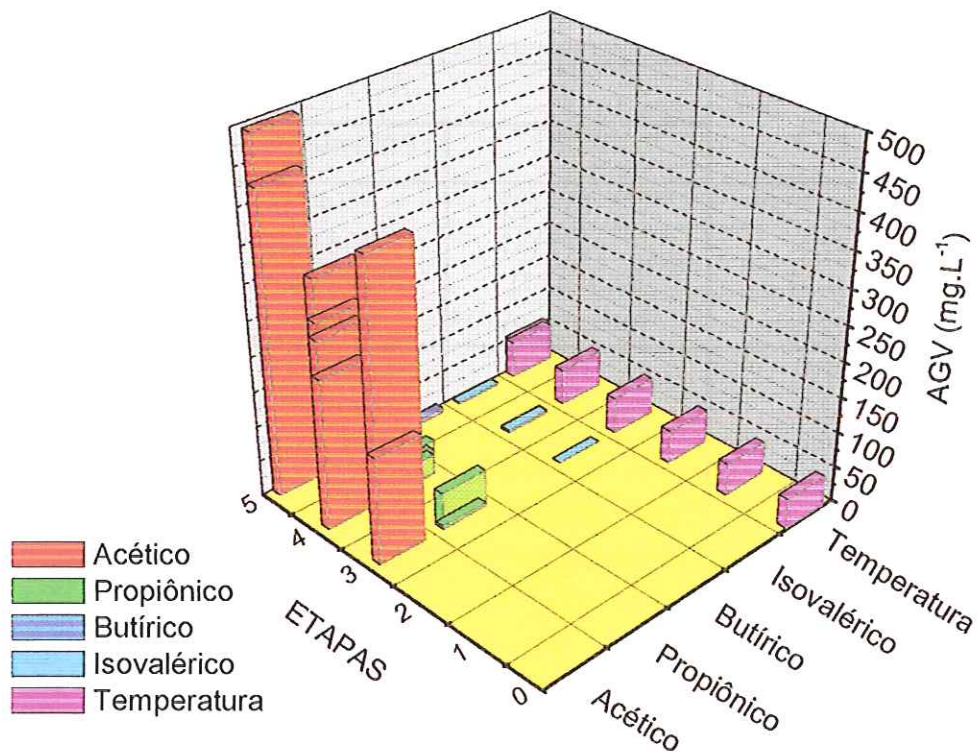


FIGURA 5.58. Concentrações de ácidos determinados por cromatografia gasosa em amostras do efluente do reator UASB na oitava etapa mesofílica (etapa 0) e nas 5 etapas termofílicas.

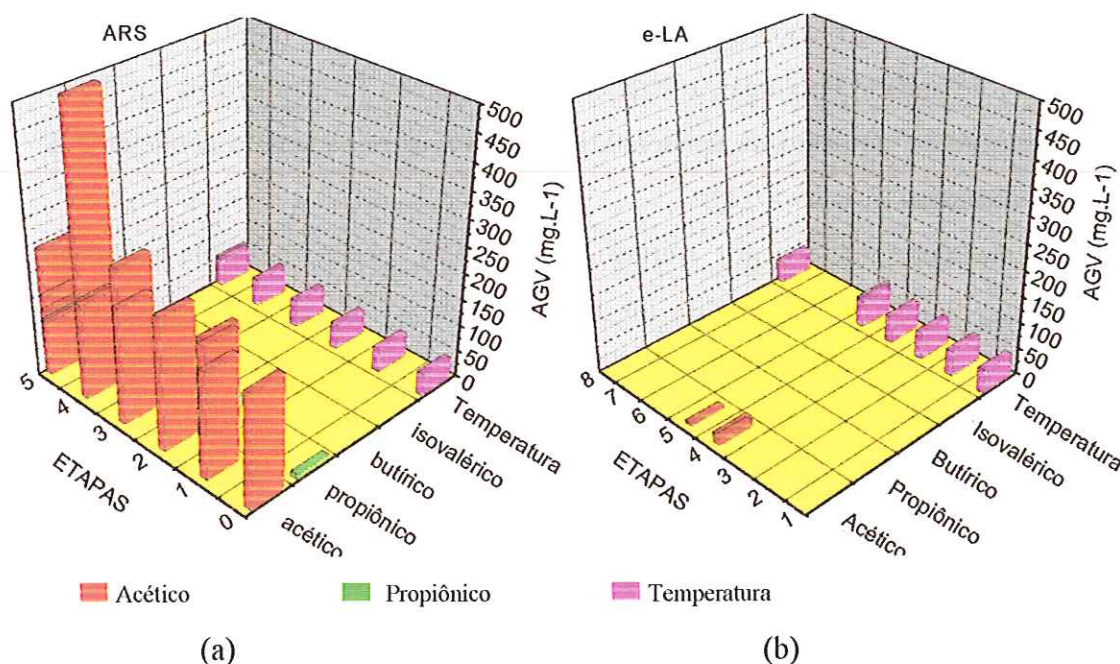


FIGURA 5.59. Concentrações de ácidos determinados por cromatografia gasosa em amostras da água residuária sintética (a) e do efluente do reator de lodos ativados (b) na oitava etapa mesofílica (etapa 0) e nas 5 etapas termofílicas.

Os valores das concentrações dos ácidos representados nas Figuras são maiores que os valores obtidos por titulometria porque há muita perda neste método e a detecção por cromatografia também é mais sensível.

5.4.5. Efeito da temperatura na composição do biogás

A primeira queda na porcentagem de metano no biogás ocorreu quando a temperatura foi aumentada de 30,0°C para 32,5°C. Entretanto, deve ser lembrado que essa ocorrência coincidiu com o aumento súbito da DQO afluente ao reator anaeróbio, que recuperou-se em uma semana. A instabilidade na porcentagem de metano começou na fase termofílica, quando a temperatura foi aumentada para 52,0°C. O reator começou a se recuperar no final da terceira fase termofílica. Quando a temperatura foi aumentada para 57,0°C ocorreram novas quedas da porcentagem de metano no biogás e instabilidade até o final da operação.

No trabalho de Lau & Fang (1997), os microrganismos termofílicos perderam a atividade metanogênica depois de expostos a aumento de 10°C na temperatura, entretanto, recuperaram completamente essa atividade oito dias após a temperatura ser retornada para 55°C. No presente trabalho, apesar da variação na temperatura ter sido gradativa, a concentração de metano oscilou muito, talvez pelos novos ajustes de temperatura.

Considerando-se o aumento de temperatura de 30,0°C para 42,5°C em relação à porcentagem de metano no biogás, o coeficiente de Pearson foi positivo ($r_{UASB}=+0,5$). Na fase termofílica, aumento da temperatura de 45,0°C para 57,0°C, o coeficiente de Pearson foi negativo ($r_{UASB} = - 0,5$).

Os resultados obtidos por Ahring *et al.* (1994), operando reator anaeróbio, revelaram que quando a temperatura foi aumentada de 55°C para 60°C o consórcio metanogênico foi severamente afetado, sendo incapaz de equilibrar ou balancear a atividade das populações fermentativas.

No presente trabalho, na faixa termofílica a porcentagem de metano no biogás tornou-se instável, sendo que o ácido propiônico passou a ser detectado no efluente do reator anaeróbio a partir do aumento da temperatura para 55°C.

As porcentagens de nitrogênio, metano e gás carbônico obtidas no monitoramento do biogás nas fases mesofílica e termofílica são apresentadas na Tabela 5.26 e Figura 5.60.

Como pode ser observado na Figura 5.60 as porcentagens de nitrogênio na composição do biogás nas três últimas etapas termofílicas aumentaram consideravelmente.

TABELA 5.26. Variação das concentrações no biogás nas diferentes faixas de temperatura operadas.

Fase	Etapa	Temperatura (°C)	CH ₄ (%)		
			N ₂	CH ₄	CO ₂
Mesofílica	5	25,0-30,0	15-16 (2)	78-79 (2)	6-7 (2)
	7	35,0-37,5	16-31 (9)	64-78 (9)	4-8 (9)
	8	42,5	13-35 (6)	61-77 (6)	4-10 (6)
Termofílica	1	45,0	14-23 (4)	69-78 (4)	7-9 (4)
	3	52,0	53-99 (2)	0-43 (2)	1-4 (2)
	4	52,0	78-96 (5)	3-19 (5)	1-3 (5)
	5	57,0	23-96 (10)	1-70 (10)	0-8 (10)

OBS.: os valores entre parênteses representam o número de amostras considerados no intervalo.

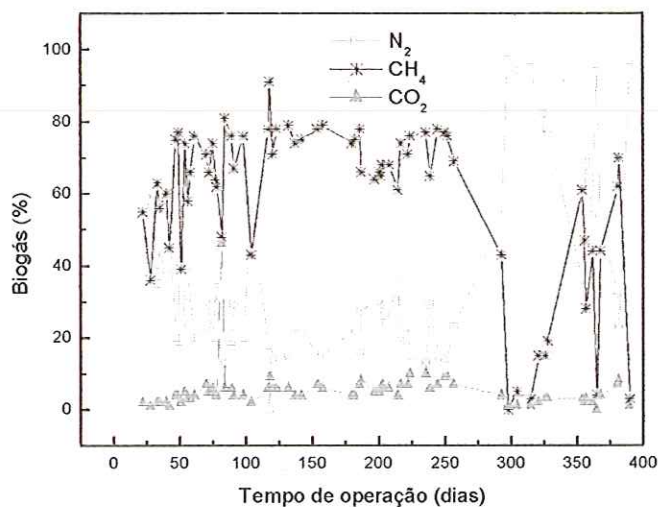


FIGURA 5.60. Variação das porcentagens de N₂, CH₄ e CO₂ no biogás do reator biológico anaeróbico durante o tempo de operação, considerando as oito etapas mesofílicas e as cinco termofílicas.

5.5. Teste do aumento súbito da temperatura

A melhor maneira de se fazer a adaptação de lodo mesofílico para termofílico ainda não está bem determinada. De acordo com Kim & Speece (2002), vários estudos foram feitos para determinar qual o melhor procedimento para dar partida em reatores termofílicos em relação ao aumento de temperatura e qual a melhor fonte de inóculo a ser utilizada.

Em relação ao aumento da temperatura, a maioria dos trabalhos utiliza o aumento gradual para reatores anaeróbios e aeróbios (TRIPATHI & ALLEN, 1999), entretanto, o aumento súbito da temperatura também é utilizado para reatores anaeróbios (VAN Lier *et al.*⁴⁴, 1992 *apud* KIM & SPEECE, 2002a; DINSDALE *et al.*, 1997a) e aeróbios (JAHREN *et al.*, 2002).

De acordo Zinder (1986), reatores inoculados com lodo mesofílico, submetidos a aumento súbito da temperatura, para operarem na faixa termofílica necessitam ter suas concentrações de alcalinidade aumentadas para manter o pH neutro até que ocorra a estabilização.

Neste teste os reatores foram inoculados em temperatura ambiente e mantidos em batelada por 24 horas. Posteriormente a temperatura foi ajustada para 57°C e os reatores permaneceram em batelada alimentada por mais doze dias.

⁴⁴VAN LIER, J.B.; GROLLE, K. C. F.; STAMS, A. J. M.; MACARIO, E. C.; LETTINGA, G. (1992). Start-up of

O sistema começou a ser operado de forma contínua, sendo o tempo de detenção utilizado de 40 horas para o reator anaeróbio e de 14 horas para o aeróbio.

Nos primeiros vinte e seis dias foi utilizado volume de 15 mL do licor negro para 15 L de água e a DQO afluyente variou de 492 mg.L⁻¹ a 609 mg.L⁻¹. Nesse período as eficiências de remoção de DQO do reator anaeróbio variaram de 28% a 48% e a do aeróbio de 35% a 44%, portanto as eficiências do sistema oscilaram de 59% a 66%.

No reator UASB, as concentrações de AGV variaram de 64 mg.L⁻¹ a 84 mg.L⁻¹, enquanto para o reator de lodos ativados, de 20 mg.L⁻¹ a 66 mg.L⁻¹. O pH foi reduzido em ambos reatores; 7,0 para 6,4 no reator anaeróbio e de 8,2 para 7,3 no reator aeróbio. A concentração de alcalinidade parcial, inicialmente de 29 mg.L⁻¹, atingiu 14 mg.L⁻¹ no final da etapa no reator UASB enquanto a alcalinidade total variou de 41 mg.L⁻¹ a 57 mg.L⁻¹. No reator de lodos ativados, a alcalinidade total sofreu pouca variação, de 56 mg.L⁻¹ a 62 mg.L⁻¹.

A porcentagem de metano no biogás oscilou muito nesse período. Inicialmente foi registrado valor de 4%, posteriormente atingiu valores de 49%, 5%, atingindo 38% no final desta primeira etapa.

Nos primeiros vinte e seis dias, o reator UASB registrou ligeira perda de SSV (31 mg.L⁻¹), concentrada no segundo dia de análise. As perdas no reator aeróbio foram menores, no primeiro dia de análise (7 mg.L⁻¹). Entretanto, apesar dos valores registrados para SSV no lodo de retorno atingiram de 1592 mg.L⁻¹, no licor misto foram de 204 mg.L⁻¹, no primeiro dia de análise. Esses valores decresceram para 667 mg.L⁻¹ e posteriormente para 428 mg.L⁻¹, no lodo de retorno, e de 76 mg.L⁻¹ para 14 mg.L⁻¹ no licor misto, até o final da etapa.

Posteriormente, a concentração de licor negro utilizada no preparo do substrato foi dobrada, e o sistema foi operado por mais vinte e quatro dias. A DQO afluyente variou de 716 mg.L⁻¹ a 1385 mg.L⁻¹. Com o ajuste, a eficiência no reator anaeróbio caiu de 48% para 8%, tendo variado de 21% a 39% até o final da etapa. O reator aeróbio, por sua vez, com a queda na eficiência do reator UASB, apresentou melhora, atingindo 71% de eficiência de remoção de DQO. Depois a eficiência foi sendo reduzida, atingindo 41% até o final da etapa.

Entretanto, uma análise global da eficiência do reator aeróbio nessa segunda etapa, revela valores maiores que os obtidos na primeira etapa. Esses resultados divergem dos obtidos por JAHREN *et al.* (2002), com reator aeróbio termofílico inoculado com lodo mesofílico de estação de tratamento mesofílica de água residuária

da indústria de papel, obtiveram remoção inicial de DQO similar às obtidas depois que o lodo estava adaptado à temperatura. Esses resultados sugeriram que os microrganismos termofílicos ou termotolerantes aeróbios estão presentes em processos mesofílicos em altas concentrações.

No presente trabalho o conjunto de reatores operou com eficiência de 61% a 73%.

Houve perda de SV no reator UASB no início e final dessa etapa, de 64 mg.L⁻¹ e 37 mg.L⁻¹, respectivamente. No reator de lodos ativados foi registrada pequena perda de sólidos, cerca de 18 mg.L⁻¹, no meio da etapa. Os SSV no licor misto continuaram baixos, variando de 138 mg.L⁻¹ a 315 mg.L⁻¹, enquanto no lodo de retorno os valores variaram de 80 mg.L⁻¹ a 294 mg.L⁻¹.

A porcentagem de metano, inicialmente de 71%, foi reduzida para 19%, 9%, atingindo no final da etapa, 5%. Van Lier⁵¹ (1992), citado por Kim & Speece (2002), testaram a partida de reatores UASB termofílicos (temperaturas de 46, 55 e 64°C) com aumento súbito da temperatura para 55°C e observaram queda inicial na taxa de produção de metano. De acordo com van Lier *et al.* (1997), como descrito no trabalho de van Lier *et al.* (1992), geralmente, aumento na temperatura, alterando a faixa mesofílica para a termofílica, resulta, imediatamente, em mudança nas subpopulações metanogênicas. Organismos mesofílicos morrem rapidamente em temperaturas que excedem a máxima temperatura de crescimento dessas bactérias. Sob condições termofílicas não há competição entre mesófilos e termófilos.

A concentração da alcalinidade a bicarbonato no reator UASB aumentou para 31 mg.L⁻¹ no início da etapa, mas ficou abaixo dos limites de detecção na metade do período, atingindo valores de 21 mg.L⁻¹, até o final da etapa. Essa redução da alcalinidade no reator anaeróbico, onde foi registrado pH de 5,1, provavelmente esteve correlacionada a aumento da concentração de AGV de 115 mg.L⁻¹ para 202 mg.L⁻¹. No reator de lodos ativados a alcalinidade parcial foi crescente, de 45 mg.L⁻¹ a 111 mg.L⁻¹, apenas apresentando queda para 53 mg.L⁻¹ concomitante à do reator UASB. No reator aeróbico foram registradas concentrações de 47 mg.L⁻¹ a 78 mg.L⁻¹ de AGV, tendo o pH variado de 7,5 a 8,2.

A diversidade microbiana aeróbia foi menor no reator de lodos ativados com aumento súbito da temperatura de operação.

Comparando-se os dois reatores no teste de aumento súbito da temperatura, o desempenho do reator aeróbio foi melhor que o do anaeróbio. De acordo com Speece (1996), processos anaeróbios são comumente considerados mais sensíveis a mudanças repentinas nas condições ambientais que os aeróbios.

Entretanto, a perda do lodo no reator anaeróbio não foi tão significativa quanto a ocorrida na fase termofílica, considerando o aumento gradual de temperatura.

Na figura 5.61 são apresentados todos os resultados obtidos no monitoramento dos reatores durante o teste do aumento súbito de temperatura. São apresentados, paralelamente, os gráficos das variações de concentrações de DQO (mg.L^{-1}), pH, eficiência de remoção de DQO (%), ácidos graxos voláteis (mg.L^{-1}), sólidos suspensos voláteis nos efluentes dos reatores (mg.L^{-1}), alcalinidade total (mg.L^{-1}), sólidos suspensos voláteis no licor misto e no lodo de retorno e porcentagem de metano no biogás do reator anaeróbio.

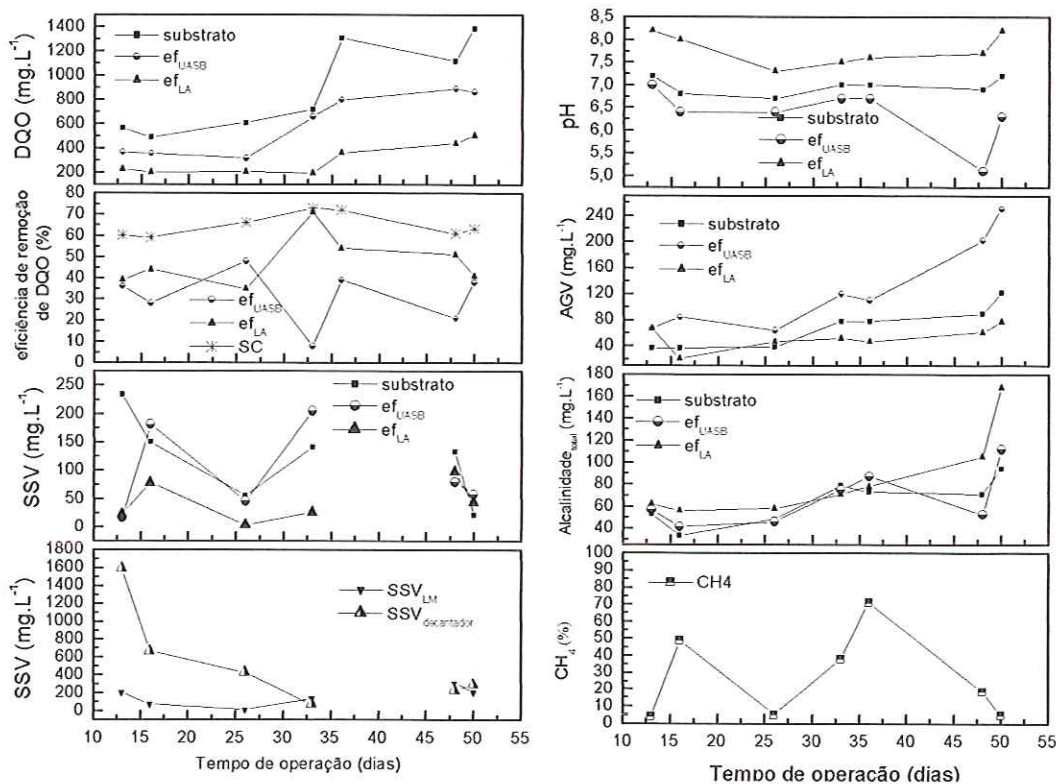


FIGURA 5.61. Resultados do monitoramento dos reatores UASB e de lodos ativados no teste do aumento súbito da temperatura.

5.6. Comparação entre os reatores operando nas fases mesofílica e termofílica

Na literatura é possível encontrar trabalhos em que foram utilizados reatores termofílicos anaeróbios ou aeróbios. Como citado por Barr *et al.* (1996), na revisão de literatura do presente trabalho, a comparação entre artigos é dificultada pelas diferentes condições operacionais utilizadas, bem como outras variáveis no processo. Entretanto, apresenta-se nas Tabelas 5.27 e 5.28 um resumo dos resultados obtidos no presente trabalho, considerando-se as fases mesofílica e termofílica, respectivamente, e, na Tabela 5.29 apresentados alguns trabalhos para comparação.

Deve-se ressaltar que foram consideradas na Tabela 5.27, para a faixa de temperatura mesofílica, apenas os resultados a partir da metade da 7ª etapa até a 8ª e na Tabela 5.28, para a faixa de temperatura termofílica, a 4ª e 5ª etapa, visto que nestes períodos os reatores não passaram por nenhuma alteração no substrato ou no tempo de detenção, apenas na temperatura.

Na fase mesofílica, o afluente ao reator UASB foi uma água residuária sintética preparada pela diluição de 45 mL de licor negro intermediário para 15 litros de água de abastecimento. O tempo de detenção utilizado no reator anaeróbio foi de 20 horas e, no aeróbio, de 11 horas.

Na fase termofílica a água residuária sintética estava sendo preparada pela diluição de 30 mL de licor em 15 litros de água de abastecimento. O tempo de detenção utilizado no reator UASB foi de 24 horas e no aeróbio, de 8 horas.

TABELA 5.27. Resumo dos resultados monitorados na fase mesofílica (37,5°C a 42,5°C).

Parâmetros	Mesofílica (37,5°C a 42,5°C)					
	Substrato		Efluente UASB		Efluente Lodos ativados	
	Faixa de variação	Média±DP (n)	Faixa de variação	Média±DP (n)	Faixa de variação	Média±DP (n)
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	1130-1634	1368±154 (12)	486-680	593±65	360-500	418±55 (12)
Eficiência de remoção (%)	-	-	42-66	56±7 (12)	4-44	29±11
DQO _{filtrada} (mg.L ⁻¹)	1008-1596	1307±176 (12)	426-602	521±57 (12)	358-476	401±42 (12)
Eficiência de remoção (%)	-	-	48-69	60±7 (12)	6-38	24±11
pH	7,3-8,2	(12)	7,0-8,1	(12)	7,4-8,1	(12)
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	154-297	234±42 (12)	227-382	312±44 (12)	140-281	199±43 (12)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	89-191	137±29 (12)	37-140	74±30 (12)	31-65	42±9 (12)
ST (mg.L ⁻¹)	847-1151	1043±110	99-1001	788±289	417-983	804±174
STV (mg.L ⁻¹)	413-843	645±150	49-584	447±188	221-649	428±123
STF (mg.L ⁻¹)	308-579	398±85	51-471	341±133	196-574	375±116
SST (mg.L ⁻¹)	43-140	82±32	61-126	94±25	35-122	77±31
SSV (mg.L ⁻¹)	17-109	55±33	28-87	63±22	21-71	49±17
SSVLM	-	-	-	-	17-423	167±162
SSVdec	-	-	-	-	22-268	105±79
CH ₄ (%)	-	-	61-78	70±6	-	-

Obs.: DV: desvio padrão. Os valores entre parênteses (n) se referem ao número de observações.

TABELA 5.28. Resumo dos resultados monitorados na fase termofílica (52,0°C a 57,0°C).

Parâmetros	Termofílica (52°C a 57°C)					
	Substrato		Efluente UASB		Efluente Lodos ativados	
	Faixa de variação	Média±DP (n)	Faixa de variação	Média±DP (n)	Faixa de variação	Média±DP (n)
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	1113-1852	1328±165 (15)	924-1798	1138±257 (15)	395-598	486±59 (15)
Eficiência de remoção (%)	-	-	3-35	18±8 (15)	43-75	56±9 (15)
DQO _{filtrada} (mg.L ⁻¹)	998-1794 (15)	1213±186	690-1420	906±186 (15)	248-498	376±54 (15)
Eficiência de remoção (%)	-	-	13-39	26±7 (15)	42-69	57±8 (15)
pH	6,0-8,5	(16)	5,0-7,6	(16)	7,5-8,3	(16)
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	118-295	174±38 (16)	126-479	200±92 (16)	163-416	279±83 (16)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	97-219	133±26 (16)	160-364	261±58 (16)	24-96	51±20 (16)
ST (mg.L ⁻¹)	444-1600	878±248	479-1630	1012±265	760-1132	938±110
STV (mg.L ⁻¹)	26-1048	457±210	29-988	528±243	6-578	403±226
STF (mg.L ⁻¹)	71-1035	445±226	275-1050	484±199	381-965	535±150
SST (mg.L ⁻¹)	25-189	92±54	92-384	171±65	50-167	109±35
SSV (mg.L ⁻¹)	6-170	67±51	4-353	135±71	3-144	83±41
SSVLM	-	-	-	-	80-2940	1296±1088
SSVdec	-	-	-	-	40-10120	2492±2535
CH ₄ (%)	-	-	0-77	34±28	-	-

Obs.: DV: desvio padrão. Os valores entre parênteses (n) se referem ao número de observações.

TABELA 5.29. Comparação entre trabalhos com reatores aeróbios operando em faixas de temperatura mesofílica e termofílica.

Processo	T (°C)	Escala	Substrato	θH (horas)	$\epsilon_{DQO}\%$	Observação	Referência
LA	35	Lab (5 L)	Efluente de polpa Kraft	12 a 4	64±8,2	$\epsilon_{DBO}\%$, SSVLM e SSVefluente comparáveis a condições mesofílicas. Não foram verificados turbidez efluente e problemas com sedimentação do lodo	Barr <i>et al.</i> (1996)
SBR ₁	35	Lab (2 L)	Efluente do branqueamento do papel (Indústria Domtar)	12	64±8,2	Aumento gradual da temperatura.	Tripathi & Allen (1999)
SBR ₂	45			63±8,0			
SBR ₃	55			52±8,0			
SBR ₄	60			50±6,0			
SBR ₁	35	Lab (2 L)	Efluente do branqueamento do papel (Indústria ALPAC)	12	70±9,7	Aumento gradual da temperatura.	Tripathi & Allen (1999)
SBR ₂	45			68±10,5			
SBR ₃	55			54±9,6			
SBR ₄	60			56±15,0			
Reator de biofilme e leito móvel Kaldnes (MBBR)	55	Lab (8,55 L)	Licor branco de polpagem termomecânica	30 a 14	60-65	A taxa de remoção aumentou linearmente com a TCO e não havia sinais que a TCO máxima havia sido atingida	Jahren <i>et al.</i> (2002)

TABELA 5.29. Comparação entre trabalhos com reatores anaeróbios operando em faixa de temperatura mesofílica e termofílica (continuação).

Processo	T (°C)	Escala	Substrato	θ_H (horas)	ϵ_{DQO} %	Observação	Referência																																			
Filtro anaeróbio	35	1,52 L	Simulado: indústria de papel	11,7 a		A taxa de produção específica foi maior no digestor termofílico em todos os θ_H comparado ao digestor mesofílico. Metano diminuiu com o aumento do θ^H e AGV aumentou sistema mesofílico	Ahn & Forster (2002a)																																			
	55	1,55 L		26,2				Filtro anaeróbio	35	1,52 L	Simulado: indústria de papel	25		A biomassa no digestor termofílico é menos susceptível a flutuações na temperatura que no digestor mesofílico. Ambos reatores são capazes de recuperar a eficiência depois que a temperatura é reajustada para as condições ótimas.	Ahn & Forster (2002b)	55	1,55 L	24,7	UASB	35	5 L	Efluente indústria de café instantâneo	48	78	A cada redução no θ_H havia um aumento na TCO sendo os valores de 5; 6,6; 10; e 11,4 KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹ , respectivamente. Nesta última TCO o reator mesofílico entrou em colapso. A concentração de AGV no reator mesofílico foi de 35, 17, 15 mg.L ⁻¹ para θ_H de 48, 36, 24 e 18, respectivamente. No reator termofílico estas concentrações foram de 122, 99, 80 e 97 mg.L ⁻¹ , respectivamente.	Dinsdale <i>et al.</i> (1997a)	36	78	24	77	18	-	UASB	55	5 L	Efluente indústria de café instantâneo	48	70			36	73
Filtro anaeróbio	35	1,52 L	Simulado: indústria de papel	25		A biomassa no digestor termofílico é menos susceptível a flutuações na temperatura que no digestor mesofílico. Ambos reatores são capazes de recuperar a eficiência depois que a temperatura é reajustada para as condições ótimas.	Ahn & Forster (2002b)																																			
	55	1,55 L		24,7				UASB	35	5 L	Efluente indústria de café instantâneo	48	78	A cada redução no θ_H havia um aumento na TCO sendo os valores de 5; 6,6; 10; e 11,4 KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹ , respectivamente. Nesta última TCO o reator mesofílico entrou em colapso. A concentração de AGV no reator mesofílico foi de 35, 17, 15 mg.L ⁻¹ para θ_H de 48, 36, 24 e 18, respectivamente. No reator termofílico estas concentrações foram de 122, 99, 80 e 97 mg.L ⁻¹ , respectivamente.	Dinsdale <i>et al.</i> (1997a)	36	78	24					77	18			-	UASB	55	5 L	Efluente indústria de café instantâneo	48					70					36
UASB	35	5 L	Efluente indústria de café instantâneo	48	78	A cada redução no θ_H havia um aumento na TCO sendo os valores de 5; 6,6; 10; e 11,4 KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹ , respectivamente. Nesta última TCO o reator mesofílico entrou em colapso. A concentração de AGV no reator mesofílico foi de 35, 17, 15 mg.L ⁻¹ para θ_H de 48, 36, 24 e 18, respectivamente. No reator termofílico estas concentrações foram de 122, 99, 80 e 97 mg.L ⁻¹ , respectivamente.	Dinsdale <i>et al.</i> (1997a)																																			
				36	78																																					
				24	77																																					
				18	-																																					
UASB	55	5 L	Efluente indústria de café instantâneo	48	70																																					
				36	73																																					
				24	70																																					
				18	68																																					

*O efluente do reator UASB era utilizado para alimentar o reator de LA para o qual estão especificadas as condições operacionais.

6. CONCLUSÕES

*"A única maneira de descobrir os limites do possível é
ir além deles, para o impossível"
Arthur C. Clarke*

O principal objetivo deste trabalho foi verificar a aplicabilidade de sistema de reatores (anaeróbio-aeróbio) inoculados com lodos mesofílicos e gradualmente adaptados, à faixa de temperatura termofílica, para tratar efluente simulado de indústria de pasta de celulose não branqueada. Logo, as conclusões são apresentadas considerando as duas faixas de temperatura de trabalho.

Monitoramento físico-químico:

- A concentração de oxigênio dissolvido não é parâmetro limitante para o tratamento aeróbio termofílico. Em alta temperatura a concentração de saturação diminui porém aumenta o coeficiente de transferência de oxigênio tornando possível a operação de processos aeróbios;
- Na faixa mesofílica (37,5 a 42,5⁰C) a eficiência do sistema foi de (69±3)%, com maior eficiência do reator anaeróbio (56±7)% e produção de metano estável, aproximadamente 75%;
- Na faixa termofílica (45,0 a 52,0⁰C), com os reatores UASB e de lodos ativados operando com tempo de detenção hidráulica de 20 h e de 11 h, respectivamente, as eficiências de remoção de DQO do sistema variaram de 57% a 88%;
- O reator UASB apresentou alcalinidade total efluente variando de 249 mg.L⁻¹ a 382 mg.L⁻¹; concentração de ácidos graxos variando de 41 mg.L⁻¹ a 199 mg.L⁻¹ e o pH, de 7,3 a 8,0.
- A porcentagem de metano no biogás foi decrescendo com o aumento de temperatura, de 77% a valores abaixo do limite de detecção do método.

- No reator de lodos ativados a eficiência de remoção de DQO variou de 14% a 58% e o pH, na faixa de 7,6 a 8,2.
- A concentração de sólidos suspensos voláteis no licor misto foi baixa variando de 15 mg.L⁻¹ a 470 mg.L⁻¹, sendo o maior valor obtido quando o reator operava em temperatura de 52^oC;
- Na última etapa termofílica, com os reatores UASB e de lodos ativados operando com tempo de detenção hidráulica de 24 h e 8 h, respectivamente, as eficiências de remoção de DQO do sistema variaram de 54% a 70%;
- O reator UASB apresentou eficiências de remoção de DQO de 3% a 35%, com grande perda de sólidos suspensos voláteis no efluente, cerca de (1505±238) mgSSV.d⁻¹.
- No reator aeróbio, as eficiências de remoção de DQO variaram de 43% a 75%, e a perda de sólidos suspensos voláteis pelo efluente foi menor que a do reator anaeróbio, cerca de (1275±537) mgSSV.d⁻¹.
- As concentrações de sólidos suspensos voláteis no licor misto aumentaram com o aumento da temperatura, variando de 122 mg.L⁻¹ a 2940 mg.L⁻¹, provavelmente pela maior disponibilidade de alimento, visto que a eficiência do reator anaeróbio foi reduzida em maiores temperaturas.

- **Monitoramento microbiológico:**
- No reator anaeróbio, as morfologias encontradas nas fases mesofílica e termofílica foram praticamente as mesmas, porém, na termofílica, diminuiu a frequência de *Methanosarcina* sp. e tornou-se comum a presença de vacúolos em *Methanosaeta* sp., bem como sua parede celular parecia estar diferenciada;
- Bacilos e *Methanosaeta* sp. foram predominantes nas duas fases de operação;
- No reator aeróbio foi verificada diferenciação na microbiota a partir da temperatura de 42,5^oC com a presença de morfologias semelhantes a cocos;
- A partir da temperatura de 45,0^oC, protozoários e outros organismos característicos de lodos ativados mesofílicos não foram identificados;
- No reator aeróbio, na fase termofílica, predominaram bacilos, cocos e filamentos;
- No teste para verificar organismos metanogênicos em amostras de lodo do reator UASB e do reator de lodos ativados incubados na água residuária sintética a 57^oC por 50 dias verificou-se que nos frascos inoculados com lodo anaeróbio

predominaram *Methanosaeta* sp. e bacilos, enquanto nos frascos inoculados com lodo aeróbio predominaram bacilos e filamentos delgados;

- Por microscopia eletrônica de varredura foram verificadas as mesmas morfologias nas amostras de lodo anaeróbio e aeróbio, em número limitado e sem boa definição.

- **Teste do aumento súbito da temperatura:**
- Com a operação dos reatores tendo a temperatura sido aumentada subitamente obteve-se eficiência de remoção do sistema variando de 59% a 73%. Também foi verificada uma menor diversidade microbiana e um melhor desempenho do reator de lodos ativados.

7. RECOMENDAÇÕES

Nunca é tarde para tentar o desconhecido, nunca é tarde para se ir mais além.
(Gabriele D'Annunzio, poeta italiano – 1863-1938)

Tendo sido este um primeiro trabalho sobre sistemas termofílicos tratando água residuária sintética da indústria de pasta de celulose não branqueada e com resultados considerados bons, há sugestões para trabalhos futuros. A princípio, são apresentadas algumas sugestões de trabalhos de fundamentação:

- Estudo das interações químicas no floco do reator aeróbio termofílico, verificando quais as reações predominantes e o que pode ser feito para melhorar sua capacidade de sedimentação, evitando a turbidez efluente e melhorando, por consequência, o desempenho do reator;
- Estudos microbiológicos do grânulo e do floco termofílicos, verificando quais as morfologias predominantes e a melhor maneira de favorecê-las, para operações mais estáveis dos reatores;
- Melhorar as formas de aeração do sistema, bem como suas configurações, evitando maior custo em possível aumento da aeração em reatores termofílicos aeróbios para manutenção das concentrações do oxigênio dissolvido.

Algumas alterações operacionais são também sugeridas:

- Encontrar configuração adequada de reator anaeróbio para que possa ser implementado o sistema de tratamento anaeróbio-aeróbio termofílico. Talvez a configuração de um filtro anaeróbio seja mais eficaz para reter os grânulos termofílicos, evitando a perda efluente;
- Iniciar a operação dos reatores com aumento súbito da temperatura, permitindo um maior período para estabilização dos reatores;

- Testar a operação do reator aeróbio em regime de batelada para verificar se a melhora a sedimentação e conseqüentemente a concentração de sólidos suspensos voláteis no licor misto
- Outras configurações do reator aeróbio também poderiam ser testadas, buscando minimizar a perda de biomassa. Pode-se utilizar, por exemplo, aeróbio com biomassa imobilizada ou aeróbio com membrana;
- Fazer um balanço de sólidos nos reatores;
- Pretendia-se implantar, após o tratamento biológico, um sistema de eletroflotação para melhorar a qualidade do efluente, verificando a possibilidade de reuso. Infelizmente isto não foi possível devido ao encerramento do tratamento biológico antes do esperado, por problemas operacionais para manter o controle da temperatura. Portanto, fica a sugestão para trabalhos futuros.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, J.-H.; FORSTER C.F. (2000). Kinetic analyses of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated starch wastewater. *Process Biochemistry*, 36: 19-23.
- AHN, J.-H.; FORSTER C.F. (2002a). The effect of temperature variations on the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated papermill wastewater. *Process Biochemistry*, 37: 589-594.
- AHN, J.H.; FORSTER, C.F.(2002b). A comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic upflow filters.treating paper pulp liquors. *Process Biochemistry*. 38: 257-262.
- AHRING, B.K.; IBRAHIM, A.A.; MLADENOVSKA, S. (2001). Effect of temperature increase from 55 to 65⁰C on performance and microbial population dynamics of anaerobic reactor treating cattle manure. *Water Research*. 35(10): 2446-2452.
- ALEXIOU, I. E.; ANDERSON, G. K.; EVISON, L. M. (1994). Design of pre-acidification reactors for the anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Water Sci. Technol.* 29(9), 199-204.
- AN, H.; QIAN, Y.; GU, X.; TANG, W. Z. (1996).Biological Treatment of dye wastewaters using an anaerobic-oxic system. *Chemosphere*, 33(12): 2533-2542.
- APHA - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (1998). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 12. ed. New York.
- ARAÚJO, J. C. (1994). *Acompanhamento da evolução do biofilme e caracterização química e biológica em reator de leito fluidificado tratando esgoto sanitário e sintético*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BARR, T.A.; TAYLOR, J.M.; DUFF, S.J.B. (1996). Effect of HRT, SRT and temperature on the performance of activated sludge reactors treating bleached kraft mill effluent. *War Res*. 30(4): 799-810.

- BITTON, GABRIEL. (1995). *Wastewater microbiology*. Wiley-Liss, New York, 478 p.
- BNDES. (2003). *O setor de papel e celulose no Brasil e no mundo*. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/rel52b.pdf>>. Acesso em: 25 de novembro.
- BROCK, T. D. (1986). *Thermophiles: General, Molecular and Applied Biology*, T.D.Brock (Ed.). Wiley-Interscience, New York, 316p.
- BROCK, T.D.; MADIGAN, M.T. (1988). *Biology of microorganisms*. Prentice Hall. Englewood Cliffs, New Jersey.
- BUZZINI, A P. (1995). *Avaliação preliminar de um sistema de eletroflotação para a remoção de cor de efluentes de indústrias de papel e celulose*. Dissertação. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 178 p.
- BUZZINI, A P. (2000). *Tratamento de águas residuárias simuladas de indústrias de pasta celulósica não branqueada e branqueada*. Tese (doutorado). Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 165 p.
- CAMPOS, J. R. (1999). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. (coordenador). RJ, projeto PROSAB/ABES. 464p.
- CAPO, P. (1998). Legislação ambiental e novas tecnologias de tratamento de resíduos de processo. *O Papel*: revista mensal de tecnologia em celulose e papel, ano LIX, n. 12.: 42-47, dezembro.
- CARRHA, L. R. (1991). *Avaliação do processo eletrolítico para remoção de cor devida a lignina*. Dissertação. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 178 p.
- CHERNICHARO, C. A. L. (1997). *Reatores Anaeróbios*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. Belo Horizonte. 246pp.
- CHU, A.; MAVINIC, D.S.; RAMEY, W. D.; KELLY, H. G. (1996). A biochemical model describing volatile fatty acid metabolism in thermophilic aerobic digestion of wastewater sludge. *Wat. Res.* 30(8): 1759-1770.
- CORSON, W. H. (1996). *Manual global de ecologia: o que você pode fazer a respeito da crise do meio ambiente*. Tradução de Alexandre Gomes Camaru. 2ª ed. São Paulo. Editora Augustus.
- D'SOUZA, C. P.; BALASUBRAMANYA, R. H. (1999). Microbial ecology of solid cellulosic materials during aerobic digestion and anaerobic fermentation. *Bioresource technology*, 69: 285-287. Elsevier Science Ltda. Grã-Bretanha.

- ① DANGCONG, P.; QITING, J. (1993). Anaerobic digestion of alkaline black liquor using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *J Chem. Tech Biotechnol*, 58: 89–93.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. (1961). Volatile acids by direct titration. *Journal Water Pollution Control Federation*. 33(4): 350-364.
- DINSDALE, R.M.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D. L. (1997a). Comparison of Mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating instant coffee production wastewater. *Water Research*., 31(1): 163-169.
- DINSDALE, R.M.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D. L. (1997b). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with thermophilic pre-acidification of instant-coffee production wastewater. *Water Research*., 31(8): 1931-1938.
- ESCADA, M. A. S. (1991). Determinação de parâmetros característicos de filtração de suspensões fibrosas. Dissertação. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 126 p.
- ① FALKENMARK, M. (1997). *Terra, patrimônio comum: a ciência a serviço do meio ambiente e do desenvolvimento*. Tradução de Abreu, E. S. Nobel.
- FATIBELLO, S. H. S. A. (2000) *Avaliação da atividade microbiana anaeróbia de sedimentos lacustre e de lodos de um biodigestor anaeróbio termofílico na degradação de tricloroetileno (TCE)*. Dissertação. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 225p.
- FERNANDEZ, N.; FORSTER, C. F. (1993b). A study of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a synthetic coffee waste. *Bioresource Technol*. 45, 223-227.
- ① FIGUEROA, F. E. V. (1996). *Avaliação econômica de ambientes naturais. O caso das áreas alagadas. Uma proposta para a represa do Lobo (Broa). Itirapina – SP*. Dissertação. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 143p.
- FORESTI, E. (1987). *Efeitos da concentração inicial do substrato no desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo*. São Carlos/SP, 1987. 147p. Tese (Livre Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- FORSTER, C. F. (1991). *Anaerobic upflow sludge blanket reactors: aspects of their microbiology and their chemistry*. J. Biotechnology. 1991. 17: 221-232.

- GAVALA, H. N.; YENAL, U.; SKIADAS, I.V.; WESTERMANN, P.; AHRING, B.K.(2001). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Research*. Article in press, p. 1-12.
- GEOTRACK. (2003). *Tragédia ecológica: UFV é chamada para dimensionar os danos ao meio ambiente causados pelo vazamento de resíduos químicos no rio Pomba, em Minas Gerais*. Disponível em: <<http://www.geotrack.hpg.ig.com.br/pnov090.pdf>>. Acesso em: 25 de novembro.
- GROVER, R.; MARWAHA, S.S.; KENNEDY, J. F. (1999). Studies on the use of a baffled reactor for the continuous anaerobic digestion of pulp and paper mill black liquors. *Process Biochemistry*, 34: 653-657.
- GUAGLIANONI, L. G. (1993). *Remoção de cor por processo eletrolítico em águas residuárias contendo lignina*. Dissertação. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 186 p.
- GUAGLIANONI, L. G. (1998). *A remoção dos compostos organoclorados Tetraclorocatecol e Tetracloroguaiacol contidos em efluentes da indústria de papel e celulose*. Tese (doutorado). Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 103 p.
- GUERRERO, L; OMIL, F.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M. (1999). Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Research*. 33(15): 3281-3290.
- GUIOT, S.R.; PAUSS, A.; COSTERTON, J.W. (1992). A structured model of the anaerobic granule consortium. *Water Science Technology*. 25:1-10.
- JAHREN, S. J.; ODEGAARD, H. (1999). Treatment of thermomechanical pulping (TMP) whitewater in thermophilic (55°C) anaerobic-aerobic moving bed biofilm reactors. *Water Science Technology*. 40(8): 81-89.
- JAHREN, S. J.; RINTALA, J. A. (1997). The closure of water circuits by internal thermophilic (55 and 70°C) anaerobic treatment in the thermomechanical pulping process. *Water Science Technology*. 35(2-3): 49-56.
- JAHREN, S. J.; RINTALA, J. A.; ODEGAARD, H. (1999). Anaerobic thermophilic (55°C) treatment of TMP whitewater in reactors based on biomass attachment and entrapment. *Water Science Technology*. 40(11-12): 67-75.

- JAHREN, S.; RINTALA, J.A.; ØDEGAARD, H. (2002). Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions. *Water Research*. 36: 1067-1075.
- JEAN, R. (1997). *Avaliação da atividade mutagênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaio de curta duração com Salmonella typhimurium :teste de Ames*. Dissertação. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 215 p.
- JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. (1993). *Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming*. 2 ed. Lewis Publishers, Inc. Michigan.
- KATO, M. T.; ANDRADE NETO, C. O.; CHERNICHARO, C. A L.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. (1999). Configurações de reatores anaeróbios. In: CAMPOS, J. R. (1999). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. (coordenador). Cap. 3, p. 53-99, projeto PROSAB/ABES.
- KIM, M.; AHN, Y.; SPEECE, R.E. (2002b). Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. *Water Research*., 36: 4369-4385.
- KIM, M.; SPEECE, R.E. (2002a). Aerobic waste activated sludge (WAS) for start-up seed of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Water Research*., 36: 3860-3866.
- KORTEKAAS, S.; SOTO, M., VICENT, T.; FIELD, J.A.; LETTINGA, G. (1995). Contribution of extractives to methanogenic toxicity of hemp black liquor. *Journal of fermentation and bioengineering*. 80(4): 383-388.
- KOSARIC, N.; BLASZCZYK, R.; ORPHAN, L.; VALLADARES, J. (1990). The characteristics of granules from upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Research*. 24: 1473-1477.
- LANGWORTHY, T. A.; POND, J. L. (1986). Membranes and lipids of thermophiles. In: *Thermophiles: General, Molecular and Applied Biology*, T.D.Brock (Ed.). Wiley-Interscience, New York, p. 75-106.
- LAPARA, T. M.; ALLEMAN, J. E. (1999). Thermophilic aerobic biological wastewater treatment. *Water Research*. 33(4): 895-908.
- LAPARA, T. M.; NAKATSU, C. H.; PANTEA, L. M.; ALLEMAN, J. E. (2001). Aerobic biological treatment of a pharmaceutical wastewater: effect of temperature on COD removal and bacterial community development. *Water Research*. 35(18): 4417-4425.
- LAU, E.W.C.; FANG, H.H.P. (1997). Effect of temperature shock to thermophilic granules. *Water Research*., 31(10): 2626-2632.
- LENS, P. M.; DE BEER, D.; CRONENBER, C.H.; HOUWEN, F.P.; OTTENGRAF, S. P. P.; VERSTRAETE, W. (1993). Heterogenous distribution of microbial activity

- in methanogenic aggregates: pH and glucose microprofiles. *App. Environ. Microbiol.* 59: 3803-3815.
- LEPISTO, R.; RINTALA, J. (1997). The effect of extreme temperatures (70-80⁰C) on the effluent quality and sludge characteristics of UASB reactors. *Water Science Technology.* 36(6-7): 325-332.
- LEPISTO, R.; RINTALA, J. (1999). The extreme thermophilic (70⁰C), VFA-FED UASB reactor: performance, temperature response, load potential, and comparison with 35 and 55⁰C UASB reactors. *Water Research.* 33(14): 3162-3170.
- LETTINGA, G., FIELD, J.A., ALVAREZ, R.S., VANLIER, J.B., RINTALA, J.B. (1991). Future perspectives for the anaerobic treatment of forest industry wastewaters. *Water Sci. Technol.* 24: 91-102.
- LETTINGA, G., HULSHOFF POL, L.W. (1991). UASB process design for various waste waters. *Water Sci. Technol.* 24(8): 87-107.
- LIAO, B.Q; ALLEN, D. G.; DROPPA, I. G.; LEPPARD, G. G.; LISS, S. N. (2001). Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability. *Water Res.* 2001;35(2):339-50.
- LIMA, M. R. A. (1996). *Emprego da flotação por ar dissolvido no tratamento das águas residuárias de uma indústria de papel visando a recuperação de fibras.* Dissertação. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 102 p.
- LIU, W-T; CHAN; O-C; FANG, H. H. P. (2002). Microbial community dynamics during start-up of acidogenic anaerobic reactors. *Water Research*, 36: 3203-3210.
- MADIGAN, T., MARTINKO, J. & PARKER, J. (1998). In: Brock T.D. (ed.) *Biology of Microorganisms.* 8th edition. Prentice Hall International, Inc. New Jersey. 986 p.
- MAIA, J. N. (2001). *Indústria da celulose – pasta e papel: Notas sobre os seus processos tecnológicos, a envolvente Europeia e a situação em Portugal.* Disponível em: <<http://www.iscte.pt/gei/PT-II-cel-2002.pdf>>. Acesso em: 25 de novembro.
- MARTOS, H. L.; MAIA, N. B. (1997). *Indicadores ambientais* Esalq. 266p. Cap. 1. Recursos naturais não renováveis e desenvolvimento sustentável. Landim, P. M. Barbosa. p. 9-22.
- MASON, C. A. (1986). *Microbial death lysis and cryptic growth: fundamental and applied aspects.* Diss. ETH. N. 8150. Swiss Federal Institute of Technology. Zurich.

- MENDONÇA, L. C. (2002). Microbiologia de sistema de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbico de leito expandido. Tese (doutorado). Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 219 p.
- MORGAN, J. W.; FORSTER, C. F.; EVISON, L. A. (1990). A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges. *Wat. Res.* 24: 743-750.
- NALIM, L. (2001). *Tratamento biológico e Físico-químico para reuso dos efluentes do estágio de branqueamento de polpa celulósica*. Dissertação. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos.
- NOLASCO, M. A. (1998). *Redução da produção de lodo no tratamento aeróbico de efluentes da indústria de celulose e papel*. Tese (doutorado). Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 176 p.
- PARSEKIAN, M. P. S. (2003). *Balanço de nitrogênio e fósforo em sistema de tratamento aeróbico precedido de reator UASB, empregando recirculação total e lise celular*. Doutorado (tese). Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 223 p.
- PELCZAR JR., M.; REID, R.; CHAN, E. C. S. (1980). *Microbiologia*. Tradutor: PEREIRA, M. A. M. vol. 1. São Paulo, São Paulo. McGraw-Hill. 566p.
- PIRONEL, A L. (1999). *Avaliação dos efluentes de uma planta de branqueamento de celulose Kraft para diferentes níveis de substituição do cloro pelo dióxido de cloro*. Dissertação. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 113 p.
- PORTO, M. F. A. (1991). *Estabelecimento de Parâmetros de Controle da Poluição*. Hidrologia Ambiental PORTO, R. L. L. Coleção ABRH de Recursos Hídricos EDUSP/ABRH, v. 3, 1991. São Paulo.
- QUARMBY, J.; FORSTER C.F. (1995). A comparative study of the structure of thermophilic and mesophilic anaerobic granules. *Enzyme and Microbial Technology*. 17:493-498.
- REALI, M. A. P.; DANIEL, L. A.; CAMPOS, J. R. (1999). *Conceitos gerais sobre técnicas de tratamento de águas de abastecimento, esgotos sanitários e desinfecção*. São Carlos.

- REIS, C. M. D. F. S. (1997). *A ecogestão na indústria de celulose e papel e sua relação com o órgão de controle ambiental do Estado de São Paulo*. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos/SP.
- REZENDE, A. A.P.; MATOS, A. T.; SILVA, C. M. (2000). Utilização do efluente de indústria de celulose e papel em irrigação – uma revisão. 330. Congresso Anual de Celulose e Papel. ABTCP. 23 a 26 de outubro.
- RINTALA, J. A.; LEPISTÖ, S. S. (1997). Pilot-scale thermophilic anaerobic treatment of wastewater from seasonal vegetable processing industry. *Water Science Technology*. 36(2-3): 279-285.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal W. P. C. F.*, 58: 406-411.
- ROSA, J. (1997). *Avaliação da atividade mutagênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaio de curta duração com "Salmonella typhimurium": teste de Ames*. Dissertação (mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos - SP. 215p.
- SAKAMOTO, I. K. (1996). Comportamento do consórcio microbiano existente em um lodo anaeróbio granulado metanogênico, submetido a adições crescentes de sulfato. Dissertação (mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos - SP. 150p.
- SAMSON, R.; PAUSS, A.; GUIOT, S. R. (1990). *Immobilized systems in anaerobic digestion process*. p. 153-190. In: R. D. Tyagi & K. Vembu (ed.). *Wastewater treatment by immobilized cells*. CRC Press. Boca Raton, FL.
- SAUNAMÄKI, R. (1997). Activated sludge plants in Finland. *Water Sci Technol*. 35(2-3):235-43.
- SIERRA-ALVAREZ, R., FIELD, J. A., KORTEKAAS, S., LETTINGA, G. (1994). Overview of the anaerobic toxicity caused by organic forest industry wastewater pollutants. *Wat. Sci. Tech.*, 29: 353-363.
- SIERRA-ALVAREZ, R.; LETTINGA, G. (1991). The methanogenic toxicity of wastewater lignins and lignin related compounds. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 50: 443-455.
- SIKKEMA, J., DE BONT, J. A.M.; POOLMAN, B. (1994). Interactions of cyclic hydrocarbons with biological membranes. *J. Biol. Chem.*, 269: 8022-8028.

- SOUZA, M. E., FUZARO, G. & POLEGATO, A. R. (1992). Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. *Water Science and Technology*, 25(7): 191-200.
- SOUZA, M. P. (1997). Notas de aula: SHS 851 - Análise e Gestão Ambiental. Programa de Pós-graduação em Hidráulica e Saneamento. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos/Universidade de São Paulo.
- SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. Archae Press. Nashville, Tennessee. 394p.
- SPRINGER, A. M. (1993) *Industrial environmental control pulp and paper industry*. 2ª edição. Tappi Press. Atlanta, Estados Unidos da América. 699p.
- SUNDARAM, T. K. (1986). *Physiology and growth of thermophilic bacteria*. In Brock, T. D. (ed.). *Thermophiles: general molecular and applied microbiology*. Wiley, New York, p. 75-106.
- SUVILAMPI, JUHANI (2003). *Aerobic Wastewater Treatment under High and Varying Temperatures: Thermophilic Process Performance and Effluent Quality*. Jyväskylä, 2003. 59p. (dissertação). Department of Biological and Environmental Science, University of Jyväskylä.
- TASK FORCE ON WASTEWATER BIOLOGY (1990). *Wastewater biology: the microlife*. Special publication. In: Actinomycetes. Cap.3. p. 21-38.
- TEZEL, U.; GUVEN, E.; ERGUDER, T. H.; DEMIRER, G. N. (2001). Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA Pulp and Paper Industry effluent. *Waste Management*. 21: 717-724.
- THOMPSON, G.; SWAIN, J. ; KAY, M.; FORSTER, C.F. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, 77: 275-286.
- TRIPATHI, C. S.; ALLEN, D. G. (1999). Comparison of Mesophilic and Thermophilic aerobic biological treatment in sequencing batch reactors treating bleached kraft pulp mill effluent. *Water Research*, 33(3): 836-846, out.
- UC. (2003). *Propriedades termofísicas de licores celulósicos*. Disponível em: <<http://www.eq.UC.pt/~eq1amf/liqu.html>>. Acesso em: 25 de novembro.
- VAN LIER, J. B.; REBAC, S.; LETTINGA, G. (1997). High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions. *Water Science Technology*. 35(10): 199-206.

- VAN LIER, J.B.; MARTIN, J.L.S.; LETTINGA, G. (1996). Effect of temperature on the anaerobic thermophilic conversion of volatile fatty acids by dispersed and granular sludge. *Water Research*. 30(1): 199-207.
- VAN LIER, J. B.; GROLLE K, C. F.; FRIJTERS, C. T. M. J.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. (1993) Effect of acetate, propionate, and butyrate on the thermophilic anaerobic degradation of propionate by methanogenic sludge and defined cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 1003–1011.
- VAZOLLER, R. F. (1995). Avaliação do ecossistema microbiano de um biodigestor anaeróbico de fluxo ascendente e manta de lodo, operado com vinhaça sob condições termofílicas. Tese (doutorado). Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 259p.
- VOGELAAR, J. C. T.; KLAPWIJK, A.; LIER, J. B.; RULKENS, W.H. (2000). Temperature effects on the oxygen transfer rate between 20 and 55⁰C. *Water Research*, 34(3): 1037-1041.
- VOGELAAR, J.C.T.; BOUWHUIS, E.; KLAPWIJK, A.; SPANJERS, H.; LIER, J.B.VAN (2002). Mesophilic and Thermophilic activated sludge post-treatment of paper Mill process water. *Water Research*, 36: 1869-1879.
- VON SPERLING, M.; VAN HAANDEL, A. C.; JORDÃO, E. P.; CAMPOS, J. R.; CYBIS, L. F.; AISSE, M. M.; SOBRINHO, P. A. (2001). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por sistemas de lodos ativados. In: CHERNICHARO, C. A. L (coordenador). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Cap. 5, p. 279-331.
- ZINDER, S.H. (1986). Thermophilic waste treatment systems. In: *Thermophiles: General, Molecular and Applied Biology*, T.D.Brock (Ed.). Wiley-Interscience, New York, p. 257-277.
- ZINDER, S.H. (1990). Conversion of acetic acid to methane by thermophiles. *FEMS Microbial. Rev.* 75: 125-138.
- ZITA. A.; HERMANSSON, M. (1997). Effects of bacterial cell surface structures and hydrophobicity on attachment to activated sludge flocs. *Appl. Environ. Microbiol.* 63(3):1168–70.

Anexos

TABELA A1. Concentrações de DQO monitorados nos reatores na fase mesofílica: 1ª a 2ª etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	DQO total (mg.L ⁻¹)			DQO filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
1	LNC (10mL:10L)	25	14	390	125	-	-	-	-
	LNC (10mL:10L)	25	16	361	165	-	-	-	-
	LNC (14mL:10L)	25	21	487	170	-	-	-	-
	LNC (14mL:10L)	25	22	535	233	-	-	-	-
	LNC (18mL:10L)	25	25	700	343	-	-	-	-
2	LNC (20ML:10L)	25	26	846	396	-	-	-	-
	LNC (20ML:10L)	25	28	790	413	-	770	408	-
	LNC (20ML:10L)	25	30	830	423	-	909	448	-
	LNC (20ML:10L)	25	33	951	437	-	830	441	-
	LNC (20ML:10L)	25	35	1030	481	-	907	434	-
	LNC (20ML:10L)	25	37	841	475	-	713	478	-
	LNC (25mL:10L)	25	40	1085	575	-	-	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	42	1062	487	-	1131	384	-
	LNC (25mL:10L)	25	44	971	509	-	1121	464	-
	LNC (25mL:10L)	25	47	1100	575	-	-	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	49	1068	549	-	1047	429	-
	LNC (25mL:10L)	25	51	1098	610	-	1072	546	-
	LNC (25mL:10L)	25	54	972	588	-	900	498	-
	LNC (25mL:10L)	25	56	976	494	-	940	438	-
	LNC (25mL:10L)	25	58	998	590	-	966	494	-
	LNC (25mL:10L)	25	61	1044	504	-	-	-	-
LNC (25mL:10L)	25	63	1056	490	-	998	530	-	

TABELA A2. Concentrações de DQO monitorados nos reatores na fase mesofílica: 3ª a 4ª etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	DQO total (mg.L ⁻¹)			DQO filtrada (mg.L ⁻¹)			
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA	
3	LNI1 (50mL:10L)	25	70	1448	688	-	1436	638	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	72	1522	758	-	1514	790	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	75	1508	784	-	1500	782	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	77	1700	782	-	1608	784	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	78	1544	908	-	1516	884	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	82	1398	852	-	1396	784	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	84	1550	822	-	1474	756	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	89	1492	776	-	1468	758	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	91	1500	804	-	1432	776	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	98	1481	832	-	1466	807	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	104	1281	892	-	1216	832	-	
	4	LNI1 (60mL:12L)	25	117	1502	820	-	1478	786	-
		LNI1 (60mL:12L)	25	118	1476	976	774	1454	832	728
		LNI1 (60mL:12L)	25	120	1266	682	534	1260	580	502
		LNI1 (60mL:12L)	25	122	1524	926	746	1498	860	734
LNI1 (60mL:12L)		25	123	1566	974	762				
LNI1 (60mL:12L)		25	126	1338	908	712				
LNI1 (60mL:12L)		25	127	1526	866	786	1462	776	762	
LNI1 (60mL:12L)		25	130	1392	870	702	1362	748	696	
LNI1 (60mL:12L)		25	132	1550	844	702	1512	702	666	
LNI1 (60mL:15L)		25	133	1564	900	728	1522	836	744	
LNI1 (60mL:15L)		25	134	1332	884	754	1318	808	742	
LNI1 (60mL:15L)		25	137	1268	760	680	1240	752	672	
LNI1 (60mL:15L)		25	146	1608	1084	916	1564	988	958	

TABELA A3. Concentrações de DQO monitorados nos reatores na fase mesofílica: 5ª a 8ª etapa.

Etapas	Tipo de licor e volume	T (°C)	Tempo (dia)	DQO total (mg.L ⁻¹)			DQO filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
5	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)	25	154	1290	618	604	1218	564	544
	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	30	158	1030	516	484	1018	458	442
6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	32,5	161	1178	576	464	1170	524	414
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	166	1155	563	414	1134	541	405
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	168	1422	694	463	1414	594	447
7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35	172	1780	1201	329	1725	1128	262
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	180	903	783	569	899	732	504
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	186	1578	1051	326	1604	976	304
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	197	1488	1406	894	722	642	818
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	201	1634	638	500	1596	602	386
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	208	1142	668	374	1120	578	358
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	210	1396	636	498	1304	508	476
8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	215	1454	626	402	1404	558	390
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	217	1478	538	380	1426	484	386
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	222	1264	536	360	1194	536	366
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	224	1454	680	430	1444	596	458
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	229	1196	552	376	1008	480	364
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	232	1476	514	494	1446	446	458
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	236	1414	486	378	1340	426	390
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	239	1130	600	374	1072	530	360
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	245	1380	636	454	1334	506	420

TABELA A4. Concentrações de DQO monitorados nos reatores na fase termofílica: 1ª a 5ª etapa.

Etapas	Tipo de licor e volume	T (°C)	Tempo (dia)	DQO total (mg.L ⁻¹)			DQO filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
1	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	250	1480	512	380	1472	424	388
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	252	1434	488	420	1412	424	376
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	257	1390	662	384	1212	442	350
2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	264	1648	480	202	1612	384	192
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	266	1274	670	360	1246	578	298
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	291	1586	604	492	1366	332	300
3	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	293	1546	762	356	1478	556	302
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	298	1618	1312	700	1522	1076	634
4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	300	1278	1176	720	1246	992	640
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	305	1348	1042	432	1196	904	368
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	308	1424	924	446	998	718	384
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	312	1278	986	466	1216	922	392
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	315	1852	1798	598	1794	1420	498
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	326	1321	1138	517	1260	996	395
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	328	1301	1057	553	1225	960	395
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	334	1260	1128	451	1113	909	324
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	336	1316	1250	395	1301	1138	375
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	354	1388	1011	502	1245	889	380
5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	356	1113	1657	416	1042	808	248
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	361	1357	1174	538	1301	940	350
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	368	1283	1017	419	1201	777	394
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	375	1222	981	511	1119	797	389
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	382	1268	961	496	1140	690	332
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	390	1191	951	542	1048	721	419

TABELA A5. Valores de eficiência de remoção de DQO monitorados nos reatores na fase mesofílica: 1ª a 2ª etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	Eficiência de remoção de DQO total (mg.L ⁻¹)			Eficiência de remoção de DQO filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
0	LNC (10mL:10L)	25	1	-	-	-	-	-	-
	LNC (10mL:10L)	25	9	-	-	-	-	-	-
1	LNC (10mL:10L)	25	14	68	-	-	-	-	-
	LNC (10mL:10L)	25	16	54	-	-	-	-	-
	LNC (14mL:10L)	25	21	65	-	-	-	-	-
	LNC (14mL:10L)	25	22	57	-	-	-	-	-
	LNC (18mL:10L)	25	25	51	-	-	-	-	-
	LNC (20mL:10L)	25	26	53	-	-	-	-	-
2	LNC (20mL:10L)	25	28	48	-	-	47	-	-
	LNC (20mL:10L)	25	30	49	-	-	51	-	-
	LNC (20mL:10L)	25	33	54	-	-	47	-	-
	LNC (20mL:10L)	25	35	53	-	-	52	-	-
	LNC (20mL:10L)	25	37	44	-	-	33	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	40	47	-	-	-	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	42	54	-	-	66	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	44	48	-	-	59	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	47	48	-	-	-	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	49	49	-	-	59	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	51	44	-	-	49	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	54	40	-	-	45	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	56	49	-	-	53	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	58	41	-	-	49	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	61	52	-	-	-	-	-
	LNC (25mL:10L)	25	63	54	-	-	47	-	-

TABELA A6. Valores de eficiência de remoção de DQO monitorados nos reatores na fase mesofílica: 3^a a 4^a etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	Eficiência de remoção de DQO total (mg.L ⁻¹)			Eficiência de remoção de DQO filtrada (mg.L ⁻¹)			
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA	
3	LNI1 (50mL:10L)	25	70	52	-	-	56	-	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	72	50	-	-	48	-	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	75	48	-	-	48	-	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	77	51	-	-	54	-	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	78	41	-	-	42	-	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	82	39	-	-	44	-	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	84	47	-	-	49	-	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	89	47	-	-	49	-	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	91	46	-	-	46	-	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	98	43	-	-	46	-	-	
	LNI1 (50mL:10L)	25	104	30	-	-	32	-	-	
	4	LNI1 (60mL:12L)	25	117	45	-	-	47	-	-
		LNI1 (60mL:12L)	25	118	34	21	48	43	13	50
		LNI1 (60mL:12L)	25	120	46	22	58	54	13	60
		LNI1 (60mL:12L)	25	122	39	19	51	43	15	51
LNI1 (60mL:12L)		25	123	38	22	51	-	-	-	
LNI1 (60mL:12L)		25	126	32	22	47	-	-	-	
LNI1 (60mL:12L)		25	127	41	9	46	49	2	50	
LNI1 (60mL:12L)		25	130	38	19	50	45	7	49	
LNI1 (60mL:12L)		25	132	46	17	55	54	5	56	
LNI1 (60mL:15L)		25	133	42	19	53	45	11	51	
LNI1 (60mL:15L)		25	134	34	15	43	39	8	44	
LNI1 (60mL:15L)		25	137	40	11	46	39	11	46	
LNI1 (60mL:15L)		25	146	33	15	43	37	3	39	

TABELA A7. Valores de eficiência de remoção de DQO monitorados nos reatores na fase mesofílica: 5ª a 8ª etapa.

Etapas	Tipo de licor e volume	T (°C)	Tempo (dia)	Eficiência de remoção de DQO total (mg.L ⁻¹)			Eficiência de remoção de DQO filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
5	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)	25	154	51	2	52	56	4	58
	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	30	158	50	6	53	55	3	57
6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	32,5	161	51	19	61	55	21	65
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	166	50	26	63	53	25	65
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	168	52	33	67	58	25	68
7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35	172	33	73	81	35	77	85
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	180	13	27	37	19	31	44
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	186	33	69	79	39	69	81
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	197	51	36	40	11		
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	201	61	22	69	62	36	76
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	208	42	44	67	48	38	68
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	210	54	22	64	61	6	63
8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	215	57	36	72	60	30	72
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	217	64	29	74	66	20	73
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	222	58	33	72	55	32	69
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	224	53	37	70	59	23	68
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	229	54	32	69	52	24	64
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	232	65	4	67	69		68
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	236	66	22	73	68	8	71
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	239	47	38	67	51	32	66
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	245	54	29	67	62	17	69

TABELA A8. Valores de eficiência de remoção de DQO monitorados nos reatores na fase termofílica: 1ª a 5ª etapa.

Etapas	Tipo de licor e volume	T (°C)	Tempo (dia)	DQO total (mg.L ⁻¹)			DQO filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
1	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	250	66	24	75	71	11	75
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	252	66	14	71	70	11	73
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	257	52	42	72	64	21	71
2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	264	71	58	88	76	50	88
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	266	47	46	72	54	48	76
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	291	62	45	79	64	39	78
3	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	293	51	53	77	62	46	80
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	298	19	47	57	29	41	58
4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	300	8	20	44	39	35	49
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	305	23	59	68	24	59	69
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	308	35	52	69	28	47	62
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	312	23	53	64	24	57	68
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	315	3	67	68	21	65	72
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	326	14	55	61	21	60	69
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	328	19	48	57	22	59	68
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	334	10	60	64	18	64	71
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	336	5	68	70	13	67	71
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	354	27	50	64	29	57	69
5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	356	20	75	63	22	69	76
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	361	13	54	60	28	63	73
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	368	21	59	67	35	49	67
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	375	20	48	58	29	51	65
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	382	24	48	61	39	52	71
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	390	20	43	54	31	42	60

TABELA A9. Valores de pH monitorados nos efluentes dos reatores na fase mesofílica: 1^a a 6^a etapa.

Etapas	Tipo de licor e volume	T (°C)	Data da coleta	Tempo de operação (dia)	pH		
					ARS	e-UASB	e-LA
1	LNC (10mL:10L)	25,0	10/04/02	14	7,4	7,6	
	LNC (10mL:10L)	25,0	11/04/02	15	7,5	7,3	
	LNC (10mL:10L)	25,0	12/04/02	16	7,8	7,7	
	LNC (10mL:10L)	25,0	13/04/02	17	7,5	7,8	
	LNC (10mL:10L)	25,0	14/04/02	18	7,2	7,3	
	LNC (14mL:10L)	25,0	18/04/02	22	7,5	7,5	
	LNC (14mL:10L)	25,0	19/04/02	23	8,1	7,5	
	LNC (14mL:10L)	25,0	20/04/02	24	7,4	7,5	
2	LNC (20ML:10L)	25,0	22/04/02	26	7,2	7,6	
	LNC (20ML:10L)	25,0	24/04/02	28	8,1	7,5	
	LNC (20ML:10L)	25,0	25/04/02	29	7,3	7,3	
	LNC (20ML:10L)	25,0	26/04/02	30	7,4	7,3	
	LNC (20ML:10L)	25,0	29/04/02	33	7,3	7,3	
	LNC (20ML:10L)	25,0	01/05/02	35	7,2	7,4	
	LNC (20ML:10L)	25,0	02/05/02	36	7,3	7,3	
	LNC (20ML:10L)	25,0	04/05/02	38	7,6	7,3	
	LNC (20ML:10L)	25,0	05/05/02	39	7,2	7,2	
	LNC (20ML:10L)	25,0	07/05/02	41	7,3	7,7	
	LNC (25mL:10L)	25,0	08/05/02	42	7,4	7,3	
	LNC (25mL:10L)	25,0	15/05/02	49	7,2	7,3	
	LNC (25mL:10L)	25,0	17/05/02	51	7,0	7,2	
3	LNI1 (50mL:10L)	25,0	05/06/02	70	7,3	8,0	
	LNI1 (50mL:10L)	25,0	17/06/02	82	8,4	7,8	
	LNI1 (50mL:10L)	25,0	19/06/02	84	7,0	8,0	
	LNI1 (50mL:10L)	25,0	24/06/02	89	7,0	7,8	
	LNI1 (50mL:10L)	25,0	26/06/02	91	7,2	7,8	
	LNI1 (50mL:10L)	26,0	27/06/02	92	6,6	7,8	
	LNI1 (50mL:10L)	25,0	02/07/02	96	7,4	8,0	
	LNI1 (50mL:10L)	25,0	10/07/02	104	8,2	7,7	
4	LNI1 (60mL:12L)	25,0	26/07/02	120	7,3	7,6	7,6
	LNI1 (60mL:12L)	25,0	28/07/02	122	7,8	7,6	
	LNI1 (60mL:12L)	25,0	02/08/02	127	7,1	7,4	
	LNI1 (60mL:12L)	25,0	05/08/02	130	7,4	7,6	7,8
	LNI1 (60mL:12L)	25,0	07/08/02	132	7,3	7,5	7,7
	LNI1 (60mL:15L)	25,0	08/08/02	133	7,7	7,9	7,9
	LNI1 (60mL:15L)	25,0	09/08/02	134	7,2	7,6	7,8
	LNI1 (60mL:15L)	25,0	12/08/02	137	7,9	7,8	8,2
	LNI1 (60mL:15L)	25,0	20/08/02	146	7,9	7,9	8,5
	LNI1 (45mL:15L:4mL etanol)	25,0	22/08/02	147	7,4	7,5	8,3
5	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)	25,0	29/08/02	154	7,2	7,6	7,6
	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	30,0	02/09/02	158	7,4	7,4	7,8
6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	32,5	05/09/02	161	7,4	7,3	7,9
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	10/09/02	166	7,2	7,4	7,8
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	12/09/02	168	7,0	7,3	8,0

TABELA A10. Valores de pH monitorados nos efluentes dos reatores na fase mesofílica: 7ª a 8ª etapa.

Etapas	Tipo de licor e volume	T (°C)	Data da coleta	Tempo de operação (dia)	pH		
					ARS	e-UASB	e-LA
7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	16/09/02	172	7,4	5,2	7,9
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	17/09/02	173	7,2	5,3	
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	18/09/02	174	8,3	5,5	
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	19/09/02	175	8,3	7,0	
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	20/09/02	176	8,3	7,2	
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35,0	24/09/02	180	7,2	7,3	7,7
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	25/09/02	181	8,7	6,7	7,7
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	26/09/02	182	7,7	5,9	7,6
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35,0	30/09/02	186	7,6	5,8	7,9
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	01/10/02	187	7,6	6,6	7,9
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	11/10/02	197	7,8	7,2	7,1
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	15/10/02	201	7,3	7,6	7,6
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	22/10/02	208	7,3	7,0	7,6
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	24/10/02	210	7,7	7,4	7,4
8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	29/10/02	215	8,2	8,0	8,0
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	31/10/02	217	7,9	7,9	7,9
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	05/11/02	222	7,7	8,0	8,1
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	07/11/02	224	8,2	7,9	8,0
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	12/11/02	229	7,4	8,0	7,5
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	15/11/02	232	7,9	8,1	7,9
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	19/11/02	236	7,7	8,0	8,1
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	22/11/02	239	7,5	7,9	8,0
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	28/11/02	245	7,6	7,8	7,9
7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	16/09/02	172	7,4	5,2	7,9
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	17/09/02	173	7,2	5,3	
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	18/09/02	174	8,3	5,5	
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	19/09/02	175	8,3	7,0	
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35,0	20/09/02	176	8,3	7,2	
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35,0	24/09/02	180	7,2	7,3	7,7
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	25/09/02	181	8,7	6,7	7,7
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	26/09/02	182	7,7	5,9	7,6
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35,0	30/09/02	186	7,6	5,8	7,9
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	01/10/02	187	7,6	6,6	7,9
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	11/10/02	197	7,8	7,2	7,1
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	15/10/02	201	7,3	7,6	7,6
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	22/10/02	208	7,3	7,0	7,6
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	24/10/02	210	7,7	7,4	7,4
8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	29/10/02	215	8,2	8,0	8,0
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	31/10/02	217	7,9	7,9	7,9
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	05/11/02	222	7,7	8,0	8,1
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	07/11/02	224	8,2	7,9	8,0
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	12/11/02	229	7,4	8,0	7,5
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	15/11/02	232	7,9	8,1	7,9

TABELA A11. Valores de pH monitorados nos efluentes dos reatores na fase termofílica: 1^a a 5^a etapa.

Etapas	Tipo de licor e volume	T (°C)	Data da coleta	Tempo de operação (dia)	pH		
					ARS	e-UASB	e-LA
1	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45,0	03/12/02	250	7,8	7,9	7,9
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45,0	05/12/02	252	7,5	8,0	8,2
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45,0	10/12/02	257	7,4	7,9	8,0
2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	13/12/02	264	7,2	7,8	7,8
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	16/12/02	263		7,8	8,1
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	18/12/02	265	7,3	7,6	7,8
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	19/12/02	266	7,4	7,3	7,9
3	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52,0	15/01/03	293	7,3	7,5	7,6
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52,0	20/01/03	298	7,0	7,3	7,9
4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	22/01/03	300	6,8	7,2	8,1
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	27/01/03	305	7,2	6,9	7,6
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	30/01/03	308	7,4	7,4	8,2
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	03/02/03	312	7,2	6,6	7,9
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	06/02/03	315	8,5	7,6	7,8
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	17/02/03	326	7,6	7,3	8,1
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	19/02/03	328	7,2	6,1	8,1
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	25/02/03	334	7,2	6,4	8,0
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	26/02/03	336	7,6	7,6	8,3
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52,0	17/03/03	354	7,3	5,1	8,0
5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57,0	20/03/03	356	7,3	5,0	7,6
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57,0	25/03/03	361	6,0	5,0	7,8
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57,0	28/03/03	364	7,0	6,5	8,1
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57,0	01/04/03	368	7,1	5,1	7,8
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57,0	08/04/03	375	7,3	5,2	7,5
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57,0	15/04/03	382	7,0	5,9	7,8
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57,0	23/04/03	390	7,1	6,6	7,9

TABELA A12. Concentrações de ácidos graxos voláteis monitorados nos efluentes dos reatores na fase mesofílica: 2^a a 6^a etapa.

Etapas	Características do licor	T (0C)	Data da coleta	Tempo de operação (dias)	Ácidos		
					ARS	e-UASB	e-LA
2	LNC (20ML:10L)	25	21/04/02	25	115	30	-
	LNC (20ML:10L)	25	26/04/02	30	135	nd	-
	LNC (20ML:10L)	25	01/05/02	35	141	28	-
	LNC (20ML:10L)	25	03/05/02	37	143	34	-
	LNC (25mL:10L)	25	08/05/02	42	205	36	-
	LNC (25mL:10L)	25	10/05/02	44	172	41	-
	LNC (25mL:10L)	25	15/05/02	49	208	48	-
	LNC (25mL:10L)	25	17/05/02	51	191	42	-
	LNC (25mL:10L)	25	22/05/02	56	190	39	-
	LNC (25mL:10L)	25	24/05/02	58	193	37	-
	LNC (25mL:10L)	25	29/05/02	63	174	32	-
3	LNI1 (50mL:10L)	25	05/06/02	70	287	55	-
	LNI1 (50mL:10L)	25	07/06/02	72	315	51	-
	LNI1 (50mL:10L)	25	12/06/02	77	327	47	-
	LNI1 (50mL:10L)	25	13/06/02	78	329	83	-
	LNI1 (50mL:10L)	25	17/06/02	82	223	46	-
	LNI1 (50mL:10L)	25	19/06/02	84	300	62	-
	LNI1 (50mL:10L)	25	24/06/02	89	330	73	-
	LNI1 (50mL:10L)	25	26/06/02	91	300	70	-
	LNI1 (50mL:10L)	25	02/07/02	96	303	54	-
	LNI1 (50mL:10L)	25	04/07/02	98	268	58	-
	LNI1 (50mL:10L)	25	10/07/02	104	283	48	-
4	LNI1 (60mL:12L)	25	23/07/02	117	305	61	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	24/07/02	118	283	66	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	26/07/02	120	280	59	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	28/07/02	122	258	50	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	02/08/02	127	286	61	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	05/08/02	130	256	55	53
	LNI1 (60mL:12L)	25	07/08/02	132	270	66	45
	LNI1 (60mL:15L)	25	08/08/02	133	262	50	50
	LNI1 (60mL:15L)	25	09/08/02	134	254	41	43
	LNI1 (60mL:15L)	25	12/08/02	137	235	35	45
	LNI1 (60mL:15L)	25	20/08/02	145	282	43	41
5	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)	25	22/08/02	147	138	40	43
	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)	25	28/08/02	153	166	45	35
	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	30	02/09/02	158	188	47	50
6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	32,5	05/09/02	161	186	47	41
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	10/09/02	166	175	55	34
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	12/09/02	168	215	110	91

TABELA A13. Concentrações de ácidos graxos voláteis monitorados nos efluentes dos reatores na fase mesofílica (7^a a 8^a etapa) e fase termofílica (1^a a 3^a etapa).

Etapas	Características do licor	T (0C)	Data da coleta	Tempo de operação (dias)	Ácidos		
					ARS	e-UASB	e-LA
7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35	16/09/02	172	214	406	41
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	24/09/02	180	152	128	36
	LNI1 (50mL:15L:7mL etanol)	35	30/09/02	186	170	337	33
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	11/10/02	197	124	180	102
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	15/10/02	201	91	90	65
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	22/10/02	208	101	89	41
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	24/10/02	210	89	65	50
	8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	29/10/02	215	134	69
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	31/10/02	217	145	140	32
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	05/11/02	222	155	62	39
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	07/11/02	224	147	56	39
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	12/11/02	229	145	37	42
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	15/11/02	232	147	45	39
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	19/11/02	236	140	52	31
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	22/11/02	239	156	69	37
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	28/11/02	245	191	118	51
1		LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	03/12/02	250	171	69
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	05/12/02	252	172	50	38
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	10/12/02	257	190	47	31
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	12/12/02	259	190	41	48
2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	17/12/02	264	165	81	29
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	19/12/02	266	154	155	30
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	13/01/02	291	201	120	37
3	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	15/01/02	293	187	145	30
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	20/01/02	298	195	199	48

TABELA A14. Concentrações de ácidos graxos voláteis monitorados nos efluentes dos reatores na fase termofílica (4ª a 5ª etapa).

Etapas	Características do licor	T (0C)	Data da coleta	Tempo de operação (dias)	Ácidos		
					ARS	e-UASB	e-LA
4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	22/01/02	300	118	184	43
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	27/01/02	305	126	189	31
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	30/01/02	308	128	240	54
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	03/02/02	312	131	257	39
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	06/02/02	315	219	233	45
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	17/02/02	326	127	160	35
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	19/02/03	328	127	225	46
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	25/02/03	334	142	209	39
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	27/02/03	336	131	258	96
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	17/03/03	354	121	340	39
	5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	20/03/03	356	137	307
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	25/03/03	361	136	364	48
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	28/03/03	364	134	336	70
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	01/04/03	368	143	323	90
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	08/04/03	375	108	271	45
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	15/04/03	382	115	234	55
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	23/04/03	390	97	237	57

TABELA A15. Concentrações de alcalinidade monitorados nos reatores na fase mesofílica: 2ª a 3ª etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	Alcalinidade parcial (mg.L ⁻¹)			Alcalinidade total filtrada (mg.L ⁻¹)			
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA	
2	LNC (18mL:10L)	25	25	119	254	-	214	296	-	
	LNC (20mL:10L)	25	30	97	258	-	198	300	-	
	LNC (20mL:10L)	25	35	102	239	-	216	296	-	
	LNC (20mL:10L)	25	37	135	204	-	238	276	-	
	LNC (25mL:10L)	25	42	91	232	-	298	233	-	
	LNC (25mL:10L)	25	44	94	299	-	221	374	-	
	LNC (25mL:10L)	25	49	92	304	-	232	390	-	
	LNC (25mL:10L)	25	51	86	322	-	227	392	-	
	LNC (25mL:10L)	25	56	110	288	-	247	354	-	
	LNC (25mL:10L)	25	58	103	295	-	238	370	-	
	LNC (25mL:10L)	25	63	94	281	-	214	359	-	
	3	LNI1 (50mL:10L)	25	70	105	407	-	312	488	-
		LNI1 (50mL:10L)	25	72	96	405	-	311	478	-
		LNI1 (50mL:10L)	25	77	94	422	-	289	520	-
LNI1 (50mL:10L)		25	78	79	369	-	221	374	-	
LNI1 (50mL:10L)		25	82	159	389	-	313	511	-	
LNI1 (50mL:10L)		25	84	91	424	-	296	523	-	
LNI1 (50mL:10L)		25	89	79	404	-	295	527	-	
LNI1 (50mL:10L)		25	91	129	382	-	340	520	-	
LNI1 (50mL:10L)		25	96	133	404	-	341	516	-	
LNI1 (50mL:10L)		25	98	122	391	-	340	541	-	
LNI1 (50mL:10L)		25	104	250	365	-	424	503	-	

TABELA A16. Concentrações de alcalinidade monitorados nos reatores na fase mesofílica: 4^a a 8^a etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	Alcalinidade parcial (mg.L ⁻¹)			Alcalinidade total filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
4	LNI1 (60mL:12L)	25	117	181	408	-	370	489	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	118	131	366	-	323	513	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	120	133	389	-	318	520	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	122	150	349	-	339	529	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	127	122	436	-	314	524	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	130	133	447	162	305	506	222
	LNI1 (60mL:12L)	25	132	96	342	131	262	475	188
	LNI1 (60mL:15L)	25	133	106	393	157	297	517	202
	LNI1 (60mL:15L)	25	134	82	356	206	258	482	279
	LNI1 (60mL:15L)	25	137	311	298	267	457	441	366
	LNI1 (60mL:15L)	25	146	126	422	400	335	569	543
	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)			148	70	204	244	166	332
5	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)	35	154	56	206	244	157	293	314
	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	35	158	77	225	112	188	279	140
6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	6	161	66	204	127	187	321	188
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)		166	65	206	122	181	297	157
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)		168	65	202	133	187	339	190
7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	7	172	80	0	206	215	206	105
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		180	75	173	176	178	274	244
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		186	87	9	232	194	199	314
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		197	96	87	96	183	192	178
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		201	84	136	155	154	227	227
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	208	108	171	124	206	290	258
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	210	107	158	173	207	286	281
8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	215	109	217	134	211	299	231
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	217	98	189	149	204	293	190
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	222	140	274	113	295	375	164
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	224	138	281	155	274	382	202
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	229	148	284	122	297	359	168
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	232	101	226	104	220	290	140
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	236	121	211	125	234	290	161
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	239	118	226	129	243	315	176
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	245	124	244	146	263	333	193
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	257	97	199	158	238	271	208

TABELA A17. Concentrações de alcalinidade monitorados nos reatores na fase mesofílica: 4ª a 8ª etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	Alcalinidade parcial (mg.L ⁻¹)			Alcalinidade total filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
4	LNI1 (60mL:12L)	25	117	181	408	-	370	489	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	118	131	366	-	323	513	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	120	133	389	-	318	520	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	122	150	349	-	339	529	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	127	122	436	-	314	524	-
	LNI1 (60mL:12L)	25	130	133	447	162	305	506	222
	LNI1 (60mL:12L)	25	132	96	342	131	262	475	188
	LNI1 (60mL:15L)	25	133	106	393	157	297	517	202
	LNI1 (60mL:15L)	25	134	82	356	206	258	482	279
	LNI1 (60mL:15L)	25	137	311	298	267	457	441	366
	LNI1 (60mL:15L)	25	146	126	422	400	335	569	543
	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)			148	70	204	244	166	332
5	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)	5	154	56	206	244	157	293	314
	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)		158	77	225	112	188	279	140
6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	6	161	66	204	127	187	321	188
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)		166	65	206	122	181	297	157
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)		168	65	202	133	187	339	190
7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	7	172	80	0	206	215	206	105
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		180	75	173	176	178	274	244
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		186	87	9	232	194	199	314
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		197	96	87	96	183	192	178
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		201	84	136	155	154	227	227
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	208	108	171	124	206	290	258
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	210	107	158	173	207	286	281
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)								
8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	215	109	217	134	211	299	231
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	217	98	189	149	204	293	190
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	222	140	274	113	295	375	164
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	224	138	281	155	274	382	202
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	229	148	284	122	297	359	168
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	232	101	226	104	220	290	140
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	236	121	211	125	234	290	161
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	239	118	226	129	243	315	176
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	245	124	244	146	263	333	193
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	257	97	199	158	238	271	208

TABELA A18. Concentrações de alcalinidade monitorados nos reatores na fase termofílica: 1ª a 5ª etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	Alcalinidade parcial (mg.L ⁻¹)			Alcalinidade total filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
1	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	257	97	199	158	238	271	208
2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	264	76	155	67	205	248	89
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	266	104	126	138	237	268	189
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	291	95	183	124	251	320	176
3	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	293	98	153	125	241	283	179
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	298	95	134	208	250	299	289
4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	300	57	122	196	149	275	268
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	305	94	57	124	196	198	179
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	308	92	152	171	187	335	246
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	312	83	46	204	186	226	292
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	315	161	278	275	295	479	387
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	326	69	60	127	158	176	163
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	328	59	13	137	149	151	178
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	334	67	22	156	162	158	218
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	336	75	155	279	160	141	382
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	354	87	0	228	185	149	305
	5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	356	79	0	136	183	126
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	361	61	0	215	167	152	317
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	364	79	33	295	176	249	416
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	368	69	0	222	172	156	332
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	375	39	0	123	118	126	201
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	382	57	5	182	154	154	283
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	390	54	47	230	133	215	359

TABELA A19. Composição do biogás do reator UASB monitorada na fase mesofílica: 1^a a 3^a etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	Alcalinidade parcial (mg.L ⁻¹)			Alcalinidade total filtrada (mg.L ⁻¹)			
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA	
1	LNC (14mL:10L)	25	22	43	55	2	9,2	11,7	0,8	
2	LNC (20mL:10L)	25	28	62	36	1	13,2	7,9	0,7	
	LNC (20mL:10L)	25	33	35	63	2	7,9	14,1	0,9	
	LNC (20mL:10L)	25	35	43	56	2	8,1	10,5	0,7	
	LNC (25mL:10L)	25	40	38	60	2	7,1	10,9	0,8	
	LNC (25mL:10L)	25	42	54	45	1	11,3	9,5	0,7	
	LNC (25mL:10L)	25	47	20	75	4	4,6	16,0	1,4	
	LNC (25mL:10L)	25	49	19	77	4	3,9	14,4	1,1	
	LNC (25mL:10L)	25	51	59	39	2	10,2	6,8	0,7	
	LNC (25mL:10L)	25	54	21	74	5	4,0	12,6	1,2	
	LNC (25mL:10L)	25	56	39	58	3	5,8	13,8	1,1	
	LNC (25mL:10L)	25	58	31	66	3	5,1	10,2	0,9	
	LNC (25mL:10L)	25	61	20	76	4	4,0	14,1	1,2	
	3	LNII (50mL:10L)	25	70	22	71	7	5,4	16,5	2,1
		LNII (50mL:10L)	25	72	29	66	5	5,5	11,9	1,3
		LNII (50mL:10L)	25	75	20	74	6	4,6	16,0	1,7
LNII (50mL:10L)		25	77	31	64	4	6,6	13,2	1,3	
LNII (50mL:10L)		25	78	34	62	4	8,9	15,9	1,5	
LNII (50mL:10L)		25	82	6	48	46	0,5	1,0	1,1	
LNII (50mL:10L)		25	84	13	81	6	3,4	19,2	1,9	
LNII (50mL:10L)		25	89	18	76	6	3,9	15,2	1,6	
LNII (50mL:10L)		25	91	29	67	4	6,2	13,8	1,3	
LNII (50mL:10L)		26	98	20	76	4	4,0	14,1	1,2	
LNII (50mL:10L)		27	104	55	43	2	11,2	8,8	0,9	
LNII (50mL:10L)		25	117	17	78	6	3,7	18,5	1,0	
LNII (50mL:10L)		25	118	0	91	9	0,4	4,4	0,8	

TABELA A20. Composição do biogás do reator UASB monitorada na fase mesofílica: 4ª a 8ª etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	Alcalinidade parcial (mg.L ⁻¹)			Alcalinidade total filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
4	LNI1 (60mL:12L)	25	120	14	71	6	3,6	17,1	1,9
	LNI1 (60mL:12L)	25	123	16	78	6	3,5	15,6	1,6
	LNI1 (60mL:12L)	25	132	15	79	6	2,9	13,0	1,4
	LNI1 (60mL:15L)	25	137	22	74	4	4,8	15,4	1,3
	LNI1 (60mL:15L)	25	142	21	75	4	4,1	13,4	1,2
5	LNI1 (50mL:15L:3mL etanol)	25	42	54	45	1	11,3	9,5	0,7
	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	30	47	20	75	4	4,6	16,0	1,4
7	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	49	19	77	4	3,9	14,4	1,1
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	51	59	39	2	10,2	6,8	0,7
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	54	21	74	5	4,0	12,6	1,2
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	56	39	58	3	5,8	13,8	1,1
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	58	31	66	3	5,1	10,2	0,9
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	61	20	76	4	4,0	14,1	1,2
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	70	22	71	7	5,4	16,5	2,1
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	72	29	66	5	5,5	11,9	1,3
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	75	20	74	6	4,6	16,0	1,7
	8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	77	31	64	4	6,6	13,2
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	78	34	62	4	8,9	15,9	1,5
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	82	6	48	46	0,5	1,0	1,1
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	84	13	81	6	3,4	19,2	1,9
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	89	18	76	6	3,9	15,2	1,6
LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)		42,5	91	29	67	4	6,2	13,8	1,3

TABELA A21. Composição do biogás do reator UASB monitorada na fase termofílica: 1ª a 5ª etapa.

Etapas	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	Alcalinidade parcial (mg.L ⁻¹)			Alcalinidade total filtrada (mg.L ⁻¹)		
				ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
1	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	245	15	78	7	3,5	16,2	1,9
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	250	14	77	9	3,8	19,4	2,7
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	252	14	76	9	3,0	14,2	2,1
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	257	23	69	7	5,6	15,9	2,1
3	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	293	53	43	4	11,8	9,6	1,2
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	298	99	0	1	23,5	0,4	0,7
4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	305	94	5	1	22,6	1,6	0,7
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	315	96	3	1	25,0	1,3	0,6
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	321	83	15	2	18,4	3,8	0,9
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	326	82	15	3	18,3	3,7	1,0
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	328	78	19	3	22,3	5,8	1,2
5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	354	36	61	3	8,1	13,6	1,1
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	356	51	47	2	11,7	10,8	1,0
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	357	69	28	3	17,4	7,4	1,3
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	362	54	44	2	12,4	10,1	1,0
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	365	95	4	0	12,0	1,0	0,5
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	368	52	44	4	12,1	10,4	1,3
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	381	32	62	7	7,0	13,0	1,8
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	382	23	70	8	5,1	14,7	2,0
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	390	96	3	1	22,9	1,1	0,7
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	402	94	1	1	21,6	0,7	0,6

TABELA A22. Sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos na água residuária sintética e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio: fase mesofílica (4ª etapa a 8ª etapa) e fase termofílica (1ª etapa).

S	Tipo de licore volume	Tempo (dia)	ST			STV			STF		
			ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
4	LNI1 (60mL:12L)	118	1831	1242	1343	1210	651	707	621	591	636
	LNI1 (60mL:12L)	130	1829	1364	1459	1248	715	816	581	649	643
	LNI1 (60mL:15L)	137	1521	1425	1276	1003	859	746	518	566	530
	LNI1 (60mL:15L)	146	1044	786	1144	409	401	700	635	385	444
	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	158	993	767	771	598	378	360	395	389	411
6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	160	929	928	1208	575	560	837	354	368	371
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	166	1405	530	1276	851	317	746	554	213	530
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	168	1637	1237	728	1096	1067	607	541	509	460
7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	172	1646	793	492	1358	633	338	288	160	154
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	180	2985	2363	1241	2596	1988	829	389	375	412
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	186	512	532	498	353	384	326	159	147	172
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	201	771	890	1071	443	494	713	328	396	358
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	203	910	1001	417	550	584	221	360	417	196
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	207	1052	99	906	473	49	332	579	51	574
8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	215	1057	896	788	712	541	420	345	355	368
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	232	1057	863	855	687	560	487	370	303	368
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	235	847	732	807	413	280	439	433	452	368
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	239	1151	884	751	843	574	454	308	310	297
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	245	1143	942	921	709	471	426	434	471	496
1	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	250	1126	886	983	772	515	649	354	371	334
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	252	1220	1019	882	793	550	455	428	469	427
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	257	2136	2077	1209	1621	1580	679	515	497	530

TABELA A23. Sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos na água residuária sintética e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio: fase termofílica (2ª a 5ª etapa).

AS	Tipo de licore volume	Tempo (dia)	ST			STV			STF		
			ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA	ARS	e-UASB	e-LA
2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	259	1660	965	1091	1363	542	550	297	423	541
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	264	1269	901	2373	798	522	2044	471	379	330
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	266	1381	1259	811	821	674	405	560	585	406
3	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	291	1218	1128	907	826	688	470	392	440	436
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	293	1665	1875	1306	671	841	367	994	1034	939
4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	298	1308	746	1489	588	477	854	720	269	635
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	300	872	1589	1229	566	1140	745	306	449	484
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	305	1214	1090	1055	802	734	593	412	356	462
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	308	749	1272	783	430	863	344	319	409	439
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	312	444	924	945	373	564	460	71	360	485
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	315	1600	1630	1116	1048	988	556	552	642	560
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	326	825	865	785	419	349	288	406	516	497
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	328	955	1049	959	488	646	578	467	403	381
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	334	791	845	760	532	570	353	259	275	407
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	336	843	1207	944	395	466	361	448	741	583
	5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	354	815	821	907	458	421	442	357	400
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		357	979	851	855	576	449	461	403	402	394
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		362	1072	6	857	951	380	441	473	6	416
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		362	6	857	951	380	441	473	6	416	478
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		365	705	1262	1132	338	742	437	367	520	695
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		367	981	479	1032	564	191	440	417	288	592
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		374	839	1021	957	485	631	499	354	390	458
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		381	843	1079	971	26	29	6	817	1050	965

TABELA A24. Diferença entre o afluente e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio em relação a sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos: fase mesofílica (4ª etapa a 8ª etapa) e fase termofílica (1ª etapa).

S	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	ST		STV		STF	
				e-UASB	e-LA	e-UASB	e-LA	e-UASB	e-LA
4	LNII (60mL:12L)	25	118	589	-101	559	-56	30	-45
	LNII (60mL:12L)	25	130	465	-95	533	-101	-68	6
	LNII (60mL:15L)	25	137	96	149	144	113	-48	36
	LNII (60mL:15L)	25	146	258	-358	8	-299	250	-59
5	LNII (50mL:15L:5mL etanol)	30	158	226	-4	220	18	6	-22
	LNII (50mL:15L:5mL etanol)	32,5	160	1	-280	15	-277	-14	-3
6	LNII (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	166	874	-746	534	-429	341	-317
	LNII (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	168	400	509	29	460	32	49
7	LNII (55mL:15L:7mL etanol)	35	172	853	301	725	295	128	5
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	35	180	622	1122	608	1159	14	-37
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	35	186	-20	34	-32	58	12	-24
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	201	-119	-181	-51	-219	-68	38
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	203	-91	584	-34	363	-57	221
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	207	953	-807	424	-283	528	-523
8	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	215	161	108	171	121	-10	-13
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	232	194	8	127	73	67	-65
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	235	114	-75	133	-159	-19	84
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	239	267	133	269	120	-2	13
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	245	201	21	238	46	-37	-25
1	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	45	250	240	-97	257	-134	-17	37
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	45	252	201	136	243	95	-41	41
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	45	257	59	869	41	901	18	-33

TABELA A25. Diferença entre o afluente e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio em relação a sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos: fase termofílica (2ª a 5ª etapa).

Etapa	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	ST		STV		STF		
				e-UASB	e-LA	e-UASB	e-LA	e-UASB	e-LA	
2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	264	367	-1472	276	-1522	92	50	
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	266	122	448	147	269	-25	179	
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	291	89	222	138	218	-48	4	
3	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	293	-210	569	-170	474	-40	95	
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	298	562	-743	111	-377	451	-366	
4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	300	-717	360	-574	395	-143	-35	
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	305	124	35	68	141	56	-106	
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	308	-523	489	-433	519	-90	-30	
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	312	-480	-21	-191	104	-289	-125	
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	315	-30	514	60	432	-90	82	
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	326	-40	80	70	61	-110	19	
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	328	-94	90	-158	68	64	22	
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	334	-54	85	-38	217	-16	-132	
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	336	-364	263	-71	105	-293	158	
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	354	-6	-86	37	-21	-43	-65	
	5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	357	128	-4	127	-12	1	8
		LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	362	9869	-94	-61	-32	9930	-62
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	365	-557	130	-404	305	-153	-175	
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	367	502	-553	373	-249	129	-304	
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	374	-182	64	-146	132	-36	-68	
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	381	-236	108	-3	23	-233	85	
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		57	389	-293	45	-235	220	-58	-175	

TABELA A26. Sólidos suspensos totais e voláteis na água residuária sintética e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio: fase mesofílica (4ª etapa a 8ª etapa) e fase termofílica (1ª etapa).

AS	Tipo de licore volume	Tempo (dia)	SST			SSTV		
			ARS.	e-UASB	e-LA	ARS.	e-UASB	e-LA
4	LNII (60mL:12L)	120	62	73	109	40	65	87
	LNII (60mL:12L)	130	115	97	73	71	93	60
	LNII (60mL:15L)	132	49	88	33	45	70	26
	LNII (60mL:15L)	137	129	76	103	110	55	95
	LNII (50mL:15L:5mL etanol)	158	52	70	81	14	65	30
6	LNII (50mL:15L:5mL etanol)	161	51	83	22	39	80	16
	LNII (55mL:15L:7mL etanol)	166	12	106	71	10	88	21
	LNII (55mL:15L:7mL etanol)	168	26	106	40	19	74	12
7	LNII (55mL:15L:7mL etanol)	172	52	119	105	13	108	95
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	174	41	115	89	19	102	69
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	180	388	103	490	374	56	452
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	186	68	162	172	29	99	113
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	197	71	75	122	17	42	62
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	201	69	61	83	60	53	71
8	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	208	85	116	79	47	28	48
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	215	43	96	36	25	79	21
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	217	110	94	64	109	86	61
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	232	87	118	99	48	77	50
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	239	140	126	97	96	87	50
1	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	245	48	66	35	35	50	27
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	250	72	89	83	38	68	18
	LNII (45mL:15L:7mL etanol)	252	69	73	24	51	57	9

TABELA A27. Sólidos suspensos totais e voláteis na água residuária sintética e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio: fase termofílica (2ª a 5ª etapa).

As	Tipo de licore volume	Tempo (dia)	SST			SSV		
			ARS.	e-UASB	e-LA	ARS.	e-UASB	e-LA
2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	257	110	171	32	93	147	12
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	259	1005	108	110	899	83	70
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	264	102	80	83	87	61	52
3	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	266	316	265	74	242	207	48
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	291	135	133	44	119	123	40
4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	293	105	101	102	55	4	29
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	298	198	265	204	82	152	94
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	300	81	179	100	63	161	94
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	305	140	142	81	121	117	55
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	308	161	181	76	114	142	69
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	312	83	174	126	40	140	95
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	315	25	148	99	21	135	82
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	326	38	384	100	29	353	82
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	328	36	92	139	22	69	128
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	334	117	168	149	94	135	101
	5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	336	50	116	50	32	85
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		354	148	147	86	123	120	78
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		356	189	140	167	170	116	143
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		361	113	148	153	28	138	144
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		364	38	150	67	34	132	40
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		368	66	220	80	58	172	70
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		375	59	170	96	51	168	87
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		382	54	217	138	6	4	3
LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)		390	160	149	136	136	129	129

TABELA A28. Sólidos suspensos totais e voláteis na água residuária sintética e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio: fase mesofílica (4ª etapa a 8ª etapa) e fase termofílica (1ª etapa).

s	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	SSLM		SSdecantador	
				SST	SSV	SST	SSV
4	LNI1 (60mL:12L)	25	130	351	338		
	LNI1 (60mL:12L)	25	132	155	150		
	LNI1 (60mL:15L)	25	137	368	325		
5	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	30	158	935	800	106	97
6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	32,5	161	496	431	122	102
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	166	460	430	771	102
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	168	521	475	65	48
7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35	172	866	761	1749	1707
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35	174	90	72	108	103
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	180	687	577	98	13
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	186	2779	2696	4176	3931
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	197	185	145	133	131
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	201			26	22
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	208	106	68	110	67
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	208	106	68	110	67
8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	215	438	422	104	96
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	217	318	303	284	268
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	232	94	47	87	69
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	239	113	17	136	84
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	245	3449	2515	3493	2624
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	245	3449	2515	3493	2624
1	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	250	37	22	19720	15937
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	252	30	15	3395	4195
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	257	63	16	3074	2374
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	259	117	89	273	267

TABELA A29. Diferença entre o afluente e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio em relação a sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos: fase termofílica (2ª a 5ª etapa).

s	Tipo de licore volume	T (°C)	Tempo (dia)	SSLM		SSdecantador	
				SST	SSV	SST	SSV
2	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	264	396	355	12724	9550
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	266	194	124	1109	859
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	291	76	74	469	405
3	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	293	132	32	337	223
4	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	298	679	470	1670	1252
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	300	362	326	853	742
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	305	494	468	532	503
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	308	269	246	177	173
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	312	187	162	1400	1048
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	315	138	122	102	87
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	326	636	627	1359	1088
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	328	350	298	300	252
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	334	2222	2189	4040	3700
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	336	2490	2220	4600	3950
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	354	506	406	10740	10120
5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	356	1730	1570	2700	2383
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	361	2740	2680	4120	3720
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	364	3040	2840	4063	3850
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	368	2183	1950	2529	2514
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	375	3040	2940	3320	3180
2	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	382	3840	1880	3700	640
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	390	2140	1940	3600	3260
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	264	396	355	12724	9550

TABELA A30. Diferença entre o afluente e efluente dos reatores anaeróbio e aeróbio em relação a sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos: fase termofílica (2ª a 5ª etapa).

Etapas	Tipo de licor e volume	T (°C)	Tempo (dia)	ST	
				e-UASB	e-LA
4	LNI1 (60mL:12L)	25	130	-22	33
	LNI1 (60mL:12L)	25	132	-25	44
	LNI1 (60mL:15L)	25	137	55	-40
5	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	30	158	-51	35
6	LNI1 (50mL:15L:5mL etanol)	32,5	161	-41	64
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	166	-78	67
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	32,5	168	-56	62
7	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35	172	-95	14
	LNI1 (55mL:15L:7mL etanol)	35	174	-83	33
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	180	318	-395
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	186	-70	-14
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	35	197	-25	-20
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	201	7	-18
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	37,5	208	19	-20
8	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	215	-54	58
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	217	22	25
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	232	-29	27
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	239	9	38
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	42,5	245	-14	23
1	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	250	-29	50
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	252	-6	49
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	257	-54	135
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	45	259	817	13
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	266	35	159
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	47,5	291	-4	83
	LNI1 (45mL:15L:7mL etanol)	52	298	-70	58
4	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	300	-98	67
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	305	4	62
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	308	-28	73
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	312	-100	46
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	315	-114	52
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	326	-324	271
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	328	-47	-59
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	334	-40	33
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	336	-53	61
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	52	354	3	42
5	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	356	54	-27
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	361	-110	-6
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	364	-98	92
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	368	-114	102
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	375	-117	81
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	382	2	1
	LNI2 (30mL:15L:7mL etanol)	57	390	7	0

