Campus de São Carlos

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E ESTABILIDADE
DE UM REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE
LEITO FIXO (RAHLF) SUBMETIDO AO AUMENTO
PROGRESSIVO NA CONCENTRAÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA AFLUENTE E A CARGAS
DE CHOQUE ORGÂNICAS**

ARIUSKA KARLA AMORIM CABRAL

Orientador: Prof. Dr. EUGENIO FORESTI

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

**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: 11/08/00
RLE

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E ESTABILIDADE DE
UM REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE LEITO
FIXO (RAHLF) SUBMETIDO AO AUMENTO
PROGRESSIVO NA CONCENTRAÇÃO DE MATÉRIA
ORGÂNICA AFLUENTE E A CARGAS DE CHOQUE
ORGÂNICAS**

DEDALUS - Acervo - EESC

31100016534

ARIUSKA KARLA AMORIM CABRAL

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Hidráulica e Saneamento.

ORIENTADOR: PROF. DR. EUGENIO FORESTI

São Carlos - SP
2000

Class.	TESE
Cutt.	1009
Tombo	10171 00

st 1100319

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

C117a Cabral, Ariuska Karla Amorim
Avaliação do desempenho e estabilidade de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) submetido ao aumento progressivo na concentração de matéria orgânica afluyente e a cargas de choque orgânicas / Ariuska Karla Amorim Cabral. -- São Carlos, 2000.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Eugenio Foresti.

1. Digestão anaeróbia. 2. Reator anaeróbio de leito fixo. 3. Cargas de choque orgânicas. 4. Tratamento de águas residuárias. I. Título.

"É-me inútil todo o conhecimento que
uma sensação não precedeu"

André Gide

*Para Ricardo Tezini Minoti, meu grande
amor.*

AGRADECIMENTOS

Para:

professor Eugenio Foresti pela orientação e incentivo, sem o qual este trabalho não teria acontecido.

professor Marcelo Zaiat, co-orientador, pela amizade, solidariedade e importantes sugestões.

FAPESP pela concessão da bolsa e suporte financeiro.

meus pais, Elba e Amorim, simplesmente por existirem.

meus irmãos, Jolbeer e Fayruss, por me ensinarem a ser um ser humano melhor.

meus sogros, Maria José e Carlos, pela dedicação e carinho.

meus novos irmãos Marcio, Luciana, Eduardo e Iliada.

avó menita, pelas sopinhas e rezas e ao Avô Lucas (*in memoriam*) por ter sido sempre tão meigo.

Elizabeth Baraldi, amiga leal, minha gratidão.

os amigos Francisco, Ivana, Lorena, Maria Lyda, Márcia, Fernando, Neyson, Mônica, Arnaldo, Patrícia, Nélia, Deísa, Cláudio, Cláudia, Silvana e Dirlane pelo apoio e convivência no laboratório.

Dras. Eloisa Pozzi e Maria Bernadete Varesche, pela grande ajuda nas análises microbiológicas e interpretação dos resultados.

prof^a. Elisabeth Moraes meu obrigado especial pela ternura, amizade e correção do português.

Maria Ângela Talaricco pelas conversas no laboratório e em todas as etapas do trabalho.

Pavi, Sá e Rose, secretárias do SHS, sempre dispostas a ajudar.

Alessandra, secretária da diretoria da EESC, pela simpatia e solicitude.

Flávia, da contabilidade, pela ajuda com os relatórios da FAPESP.

Umberto (CETEP), pela edição das fotos de MEV.

todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	3
2.1 – Objetivo Geral	3
2.2 – Objetivos Específicos	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – Processo de digestão anaeróbia	4
3.1.1 – Controle do processo de digestão anaeróbia	6
3.2 – Trabalhos experimentais	11
3.2.1 – Reatores anaeróbios submetidos a cargas de choque e mudanças da concentração afluenta	11
3.2.2 – Obtenção dos parâmetros cinéticos	29
3.2.3 – Modelagem de reatores anaeróbios	31
3.3 – Considerações finais	35
4 – METODOLOGIA	37
4.1 – Aspectos gerais dos experimentos realizados	37
4.2 – Descrição das instalações experimentais	38
4.3 – Suporte para imobilização do lodo anaeróbio	40
4.4 – Análises físico-químicas	40
4.5 – Composição do biogás por cromatografia	41
4.6 – Análises microbiológicas	41
4.7 – Descrição dos experimentos	42
4.7.1 – Operação do reator com substrato sintético contendo carboidratos	42
4.7.2 - Operação do reator com substrato sintético contendo ácidos voláteis e metanol	46
4.8 – Estimativa dos parâmetros cinéticos aparentes	48

4.8.1 – Ajuste de modelo cinético de ordem zero	48
4.8.2 – Ajuste de modelo cinético de primeira ordem	49
4.8.3 – Ajuste de modelo cinético de segunda ordem	50
4.8.4 – Ajuste de modelo cinético de Monod	50
4.9 – Cálculo da massa de matéria orgânica removida durante os experimentos com cargas de choque	52
4.10 – Modelação da resposta do reator a sobrecarga orgânica	54
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 – Operação com substrato sintético contendo carboidratos	55
5.1.1 – Concentração de matéria orgânica (DQO afluente) aproximadamente igual a 200 mg.L ⁻¹	55
5.1.1.1 – Experimento com aplicação de carga de choque	61
5.1.2 – Concentração de matéria orgânica (DQO afluente) aproximadamente igual a 1000 mg.L ⁻¹	62
5.1.2.1 – Experimento com aplicação de carga de choque	70
5.1.3 – Concentração de matéria orgânica (DQO afluente) aproximadamente igual a 2000 mg.L ⁻¹	72
5.1.4 – Concentração de matéria orgânica (DQO afluente) aproximadamente igual a 2000 mg.L ⁻¹ e tempo de detenção hidráulica modificado (7 horas)	75
5.2 – Operação com substrato sintético contendo ácidos voláteis e metanol e tempo de detenção hidráulica de sete horas	79
5.2.1 – Estimativa dos parâmetros cinéticos aparentes	85
5.2.2 – Experimentos com aplicações de cargas de choque orgânicas	89
5.2.3 – Cálculo da massa removida durante os experimentos com cargas de choque	96
5.2.4 – Modelação da resposta do reator a sobrecarga orgânica	98
5.2.5 – Análises microbiológicas	101
6 – CONCLUSÕES	112
7 – SUGESTÕES	115
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
 4 APÊNDICE	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Relações metabólicas no processo anaeróbio	7
FIGURA 4.1 – Esquema das instalações experimentais	38
FIGURA 4.2 – Esquema do RAHLF com sistema de coleta de gás modificado	39
FIGURA 4.3 – Esquema da curva de concentração em função do tempo na entrada do reator	53
FIGURA 5.1 – Valores de DQO efluente (filtrada e não filtrada)	56
FIGURA 5.2 – Eficiência de remoção de DQO (filtrada e não filtrada)	57
FIGURA 5.3 – Valores de ácidos voláteis no efluente	58
FIGURA 5.4 – Perfil de DQO ao longo do comprimento do reator	59
FIGURA 5.5 – Porcentagem de CH ₄ no biogás	60
FIGURA 5.6 – Valores de DQO efluente (filtrada e não filtrada) durante a aplicação da carga de choque	61
FIGURA 5.7 – Foto do leito do reator compactado e das matrizes porosas com biomassa imobilizada	63
FIGURA 5.8 – Valores de DQO efluente (filtrada e não filtrada). Operação com DQO afluente aproximadamente igual a 1000 mg.L ⁻¹	65
FIGURA 5.9 – Eficiência de remoção de DQO (filtrada e não filtrada)	66
FIGURA 5.10 – Valores de ácidos voláteis no efluente	67
FIGURA 5.11 – Porcentagem de CH ₄ no biogás	68
FIGURA 5.12 – Perfil de DQO ao longo do comprimento do reator	69
FIGURA 5.13 – Valores de DQO efluente (filtrada e não filtrada) e de ácidos voláteis no efluente durante a aplicação da carga de choque	70
FIGURA 5.14 – Valores de porcentagem de CH ₄ no biogás obtidos durante a aplicação da carga de choque	70
FIGURA 5.15 – Valores de DQO efluente (filtrada e não filtrada). Operação com DQO afluente aproximadamente igual a 2000 mg.L ⁻¹	72
FIGURA 5.16 – Valores de ácidos voláteis no efluente	73
FIGURA 5.17 – Valores de DQO efluente (filtrada e não filtrada)	76

FIGURA 5.18 – Valores calculados de eficiência de remoção de DQO (filtrada e não filtrada)	76
FIGURA 5.19 – Valores medidos da concentração de ácidos voláteis no efluente	77
FIGURA 5.20 – Comparação dos valores de DQO efluente filtrada, durante operações com diferentes concentrações afluentes	80
FIGURA 5.21 – Comparação dos valores de ácidos voláteis no efluente durante operações com diferentes concentrações afluentes	80
FIGURA 5.22 – Comparação dos valores de porcentagem de CH_4 , durante operações com diferentes concentrações afluentes	81
FIGURA 5.23 – Perfis de concentração de DQO	83
FIGURA 5.24 – Ajuste de modelo cinético	86
FIGURA 5.25 – Velocidade de reação observada (R_{obs}) em função da concentração de substrato (S)	88
FIGURA 5.26 – Respostas do sistema à aplicação de cargas de choque. Valores de DQO efluente ($\text{DQO}_A = 2000 \text{ mg.L}^{-1}$)	90
FIGURA 5.27 – Respostas do sistema à aplicação de cargas de choque. Valores de DQO efluente ($\text{DQO}_A = 3000 \text{ mg.L}^{-1}$)	90
FIGURA 5.28 – Respostas do sistema à aplicação de cargas de choque. Valores de DQO efluente ($\text{DQO}_A = 4000 \text{ mg.L}^{-1}$)	91
FIGURA 5.29 – Respostas do sistema à aplicação de cargas de choque. Valores de DQO efluente ($\text{DQO}_A = 5000 \text{ mg.L}^{-1}$)	91
FIGURA 5.30 – Respostas do sistema à aplicação de cargas de choque. Valores de porcentagem de CH_4	95
FIGURA 5.31 – Valores de massa removida em função da sobrecarga	97
FIGURA 5.32 – Ajuste de modelo aos dados experimentais	99
FIGURA 5.33 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de MEV ($L/D = 4$)	102
FIGURA 5.34 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de MEV ($L/D = 4$)	103

FIGURA 5.35 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de MEV (L/D = 8)	104
FIGURA 5.36 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de MEV (L/D = 12)	105
FIGURA 5.37 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de MEV (L/D = 16)	106
FIGURA 5.38 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de microscopia de contraste de fase (L/D = 4)	108
FIGURA 5.39 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de microscopia de contraste de fase (L/D = 8)	109
FIGURA 5.40 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de microscopia de contraste de fase (L/D = 12)	110
FIGURA 5.41 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de microscopia de contraste de fase (L/D = 16)	110

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Composição do substrato contendo carboidratos	43
TABELA 4.2 – Cargas orgânicas aplicadas no RAHLF	44
TABELA 4.3 – Composição do substrato contendo ácidos voláteis e metanol como principais fontes de carbono	46
TABELA 4.4 – Cargas orgânicas aplicadas ao sistema	47
TABELA 4.5 – Valores de t^* para os experimentos	52
TABELA 5.1 – Parâmetros cinéticos aparentes	86
TABELA 5.2 – Valores das cargas orgânicas aplicadas	89
TABELA 5.3 – Valores calculados para as massas afluyente, efluente e removida	96
TABELA 5.4 – Valores do parâmetro de ajuste γ	100

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SÍMBOLOS

A = área sob a curva de concentração em função do tempo, $[M].[L]^{-3}.[T]$

D diâmetro da reator, $[L]$

E_B eficiência de remoção de DQO bruta, [%]

E_F eficiência de remoção de DQO filtrada, [%]

K_0^{app} constante cinética aparente de ordem zero, $[T]^{-1}$

K_1^{app} constante cinética aparente de primeira ordem, $[T]^{-1}$

K_2^{app} constante cinética aparente de segunda ordem, $[L]^3.[M]^{-1}.[T]^{-1}$

K_S^{app} constante cinética de saturação de substrato aparente, $[M].[L]^{-3}$

L comprimento do reator, $[L]$

M_A massa afluente, $[M]$

M_E massa efluente, $[M]$

M_R massa removida, $[M]$

Q vazão de líquido, $[L]^3.[T]^{-1}$

R^2 coeficiente de correlação

r_{max}^{app} velocidade máx. específica de utilização de substrato aparente, $[T]^{-1}$

r^{app} velocidade específica de utilização de substrato aparente, $[T]^{-1}$

S concentração de substrato, $[M].[L]^{-3}$

S_0 concentração inicial de substrato, $[M].[L]^{-3}$

S_c concentração da sobrecarga, $[M].[L]^{-3}$

T tempo, $[T]$

v_s velocidade superficial de líquido, $[L].[T]^{-1}$

V_{es} volume de escoamento, $[L]^3$

V_L volume líquido, $[L]^3$

V_T volume total, $[L]^3$

W massa removida por unidade de tempo e volume, $[M].[T]^{-1}.[L]^{-3}$

ε porosidade do leito, [%]

ABREVIATURAS

AVT = ácidos voláteis totais

CO = carga orgânica aplicada

DQO = demanda química de oxigênio

MEV = microscopia eletrônica de varredura

NAD = Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo

NADH = forma reduzida do NAD

RAHLF= reator anaeróbio horizontal de leito fixo.

ST = sólidos totais.

SST = sólidos em suspensão totais.

SSV = sólidos em suspensão voláteis.

RESUMO

CABRAL, A. K. A. (2000) *Avaliação do desempenho e estabilidade de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), submetido ao aumento progressivo na concentração de matéria orgânica afluyente e a cargas de choque orgânicas*. São Carlos, 2000. 124p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Submeteu-se um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) de bancada, ao aumento progressivo da concentração de matéria orgânica afluyente, e a cargas de choque orgânicas, com o objetivo de verificar-se seu desempenho e estabilidade operacional. O RAHLF foi construído com um tubo de boro-silicato de 100 cm de comprimento, 5,0 cm de diâmetro e 1995 ml de volume total e preenchido com lodo anaeróbio imobilizado em matrizes de espuma de poliuretano. O reator foi alimentado, inicialmente, com substrato composto principalmente de carboidratos em concentrações, expressas como Demanda Química de Oxigênio (DQO) de, aproximadamente, 200, 1000 e 2000 mg.l⁻¹. Posteriormente, os carboidratos foram substituídos por metanol e ácidos voláteis, em concentrações totais, aproximadas, de 2000, 3000, 4000 e 5000 mgDQO.l⁻¹. Atingido o estado estacionário para cada condição operacional, foram aplicadas cargas de choque, aumentando-se em três vezes o valor da DQO afluyente, durante período equivalente ao tempo de detenção hidráulica (sete horas). O sistema apresentou problemas operacionais durante os experimentos com carboidratos, quando submetido a 2000 mg DQO.l⁻¹, correspondente à taxa volumétrica de carregamento orgânico de 8,77 KgDQO.m⁻³.d⁻¹. Não foi verificado qualquer problema operacional durante os experimentos com substrato contendo metanol e ácidos voláteis, e o reator apresentou eficiência de remoção de DQO superior a 90%. Para o experimento com DQO afluyente igual a 2000 mg.l⁻¹, os parâmetros cinéticos foram estimados a partir de modelo cinético de 1ª ordem, obtendo-se valor de k_1 igual a 0,049 h⁻¹, nos demais experimentos ajustou-se modelo cinético de 2ª ordem com valor médio de k_2 equivalente a $2,0 \times 10^{-4}$ l.mg⁻¹.h⁻¹. Foram aplicadas cargas de choque orgânicas equivalentes a, aproximadamente, 17; 27; 40 e 47 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Os efeitos das sobrecargas orgânicas no reator foram transientes em todos os casos, tendo o reator voltado à condição inicial em, no máximo, 15 horas após o início das sobrecargas.

Palavras – chave: tratamento de águas residuárias; digestão anaeróbia; reator anaeróbio de leito fixo; cargas de choque orgânicas.

ABSTRACT

CABRAL, A. K. A. (2000) *Evaluation of the performance and stability of a Horizontal flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor (HAIS) subjected to progressively increasing concentrations of organic effluent material and to organic shock loads*. São Carlos, 2000. 124p. Thesis (Doctorate) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A Horizontal flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor (HAIS) was subjected to progressively increasing concentrations of organic effluent material and to organic shock loads with the purpose of investigating its operational performance and stability. The HAIS, consisting of a 100 cm long, 5 cm diameter borosilicate tube with a total volume capacity of 1995 mL, was filled with anaerobic sludge immobilized in foam and polyurethane matrixes. The reactor was initially fed with a substrate composed mainly of carbohydrates in concentrations, expressed as Chemical Oxygen Demand (COD), of approximately 200, 1000 and 2000 mg.L⁻¹. These carbohydrates were later replaced by methanol and volatile acids in total concentrations of 2000, 3000, 4000 and 5000 mgCOD.L⁻¹. Shock loads were applied after each operational condition became stationary, with the effluent COD tripled for a period equivalent to the hydraulic detention time (seven hours). The system presented operational problems during the experiments with carbohydrates when subjected to 2000 mg DQO.L⁻¹, which corresponded to a volumetric organic load index of 8,77 KgCOD.m⁻³.d⁻¹. No operational problems were detected during the experiments with substrates containing methanol and volatile acids, and the reactor presented a COD removal efficiency of over 90%. The kinetic parameters for the COD effluent with 2000 mg.L⁻¹ were estimated based on a first order kinetic model, which resulted in a k_1 value of 0,049 h⁻¹, while a kinetic model of the second order was used for the remaining experiments, with a mean value of k_2 equivalent to $2,0 \times 10^{-4}$ L.mg⁻¹.h⁻¹. Organic shock loads of approximately 17; 27; 40 and 47 kgCOD.m⁻³.d⁻¹ were applied. The effects of the organic overloads on the reactor were transient in every case, with the reactor returning to its initial condition at the most 15 hours after the beginning of the overloads.

Key words: wastewater treatment; anaerobic digestion; fixed bed reactor; organic shock loads

1. INTRODUÇÃO

O processo de digestão anaeróbia é, atualmente, largamente utilizado no tratamento de diversos tipos de resíduos. Em comparação com os processos aeróbios, os processos anaeróbios apresentam algumas vantagens, tais como: baixo consumo de energia por ocorrer na ausência de oxigênio o qual, em processos aeróbios, pode ser fornecido por meio de equipamentos eletromecânicos; menor produção de lodo; alto grau de estabilização do excesso de lodo; menor requerimento de nutrientes; produção de gás metano, que é combustível, possível de ser utilizado como fonte de energia.

Novas configurações de reatores vêm sendo estudadas com o intuito de se obter sistemas mais eficientes, pelo melhor aproveitamento do volume útil reacional, com a conseqüente diminuição do volume total e pela melhoria da estabilidade e facilidade de operação. Uma das tentativas nesse sentido consiste em desenvolver reatores anaeróbios com células imobilizadas que permitam maior retenção de biomassa no sistema.

O desenvolvimento de reatores anaeróbios com biomassa aderida propiciou avanço significativo no tratamento anaeróbio de águas residuárias. Tais biorreatores apresentam diversas vantagens quando comparados com reatores convencionais, sendo obtidas elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica quando se trabalha com altas taxas de carregamento, maiores tempos de detenção celular e melhor aproveitamento do volume útil reacional. Reatores anaeróbios com microrganismos imobilizados apresentam, também, melhores respostas quando submetidos a cargas de choque ou substâncias tóxicas, ocorrendo, em muitos casos, recuperação total do sistema.

O projeto e mudança de escala de reatores anaeróbios requerem o conhecimento das relações entre eficiência do processo e parâmetros físicos e bioquímicos. O estabelecimento da taxa de carregamento orgânica bem como da tolerância do sistema a flutuações nas características da água residuária a ser tratada, são condições importantes para a operação e controle do processo.

A aplicação de reatores anaeróbios no tratamento de águas residuárias industriais requer, devido às variações temporais das características dessas águas, o conhecimento da estabilidade do sistema quando submetido a cargas de choque com o objetivo de se obter unidades mais eficientes e operacionalmente seguras. Tem-se observado que muitos destes reatores não atingiram o limite de sua capacidade em relação as cargas orgânicas aplicadas, fato este que é de fundamental importância para sua otimização, bem como para a análise do desempenho e estabilidade dos reatores. Esta é uma das principais preocupações do presente trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Pretende-se neste trabalho avaliar o desempenho e estabilidade de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) contendo matrizes porosas de espuma de poliuretano para imobilização do lodo anaeróbio, submetido a variações de concentrações afluentes e a cargas de choque orgânicas, operando com afluente sintético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- avaliar o desempenho do reator com dois tipos de substratos sintéticos, um contendo carboidratos com principal fonte de carbono e outro contendo ácidos voláteis e metanol, e diferentes concentrações de matéria orgânica afluentes;
- desenvolvimento de metodologia para tratamento dos resultados obtidos durante os experimentos com aplicação das cargas de choque;
- avaliação da biomassa imobilizada após os experimentos com aplicação das cargas de choque.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

De acordo com MOSEY (1983), a digestão anaeróbia é um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular, no qual há interação de microrganismos que promovem a fermentação estável e auto-regulada da matéria orgânica, resultando, principalmente, em gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

No processo de digestão anaeróbia, o catabolismo da matéria orgânica é realizado por microrganismos anaeróbios pertencentes a várias espécies, capazes de sintetizar, tanto as enzimas necessárias para o catabolismo, como o material necessário à sua manutenção e crescimento.

O entendimento do processo de digestão anaeróbia, bem como os fatores que o afetam, é de grande importância para que se possam obter sistemas mais eficientes para o tratamento de efluentes.

SPEECE (1983) definiu o processo anaeróbio como sendo aquele no qual a matéria orgânica complexa é inicialmente hidrolizada, originando compostos de cadeias menores como monossacarídeos, ácidos graxos e aminoácidos. Subsequentemente, tem-se o estágio denominado de acidogênese, onde as moléculas resultantes da etapa anterior são levadas a ácidos voláteis (acético, propiônico, butírico), dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2). A acetogênese é o terceiro estágio do processo, quando os ácidos voláteis de cadeia longa são convertidos a H_2 , CO_2 e acetato. A última etapa é a metanogênica, que converte acetato e H_2 em CH_4 e CO_2 .

De acordo com FORESTI (1994), todas essas etapas devem ser mantidas em equilíbrio dinâmico, para que a metanogênese ocorra à velocidade máxima. O estabelecimento e a manutenção de tal equilíbrio estão relacionadas com a natureza das cargas aplicadas ao sistema, e com a intensidade com que o destino final de H_2 é afetado, devendo esse ser continuamente removido do meio, para assegurar que a produção de ácido acético não seja interrompida ou diminuída de forma drástica. Tal condição é essencial para que prevaleça a metanogênese, uma vez que essa só ocorre quando há produção de substratos específicos, como H_2 e ácido acético, responsáveis por 30 e 70 %, respectivamente, do gás metano gerado. Por esse motivo, torna-se importante o conhecimento das condições que favorecem o estabelecimento e manutenção da acetogênese.

3.1.1 CONTROLE DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

Ao trabalhar-se com digestão anaeróbia, é importante o entendimento das implicações resultantes dos fenômenos de troca de energia no auto-controle e cinética do processo, uma vez que as células vivas utilizam-se de reações com maior ganho energético. Quando ocorrem reações exergônicas, a energia livre liberada é utilizada em sínteses (reações endergônicas), verificando-se, assim, relação direta entre a capacidade de obtenção de energia e a velocidade de crescimento das espécies de microrganismos presentes no meio. Dessa forma, o crescimento de culturas mistas, em reatores anaeróbios, é função tanto de fatores positivos (relações de sintrofismos, presença de estimulantes no meio, dentre outros) como de negativos (inibições: ativa devido à presença de substâncias tóxicas ou passiva, causada pela competição pelos mesmos substratos).

O controle do processo de fermentação metanogênica, mesmo quando submetido a variações nos parâmetros operacionais que resultam em desequilíbrio nas relações inter-espécies, depende, em grande parte, de mecanismos internos que diminuam o impacto de tais perturbações no balanço energético do sistema.

O desbalanceamento do processo anaeróbio pode ser causado pelo aumento repentino da carga orgânica aplicada (carga de choque orgânica). Tal perturbação pode provocar desequilíbrio entre as fases acidogênica e metanogênica.

A interação entre os microrganismos metanogênicos acetoclásticos e os formadores de ácidos é amplamente conhecida, resultando no controle da concentração de ácido acético e do pH do sistema. Tais organismos possuem velocidades de crescimento distintas, sendo de 2-3 dias o tempo

de duplicação dos organismos metanogênicos acetoclásticos e de 2-3 horas, o dos organismos formadores de ácidos (ambos à 35°C). Dessa forma, de acordo com MOSEY (1983), tal controle é relativamente grosseiro e vulnerável a sobrecargas de ácidos, quando ocorre sobrecarga orgânica.

Uma forma mais efetiva de controle é operada através dos organismos utilizadores de H_2 (Figura 3.1).

Figura 3.1: Relações metabólicas no processo anaeróbico

(Fonte: MOSEY, 1983)

O H_2 é um produto metabólico importante no processo anaeróbico, pois afeta a conversão de substratos como álcoois, carboidratos, propionato

e butirato a metano e CO_2 , pelos organismos metanogênicos (SPEECE, 1996).

Baixas concentrações de H_2 no meio controla seu fluxo (entradas e saídas) nas diversas etapas da digestão anaeróbia, induzindo à reversão de sentido de reações bioquímicas, quando sua concentração se eleva. A retirada de H_2 do meio, imediatamente após sua formação, caracteriza o controle, pelos organismos hidrogenotróficos, do metabolismo dos organismos formadores de ácidos, dirigindo-o à formação de ácido acético (FORESTI, 1994).

A produção de H_2 acima da capacidade de assimilação dos organismos hidrogenotróficos (metanogênicos, redutores de sulfato e de nitrato) torna necessária a presença de outra via de disposição de elétrons que possa regenerar o NADH. Tal necessidade é preenchida pelas fermentações do piruvato a propionato, lactato e etanol e/ou da acetil-CoA a ácido butírico. Os organismos metanogênicos não utilizam diretamente tais produtos, ocorrendo, conseqüentemente, pelo acúmulo dos mesmos, queda dos valores de pH e comprometimento do processo de digestão anaeróbia (HARPER & POHLAND, 1986).

Concentrações de H_2 menores que 10^{-4} atm favorecem, termodinamicamente, a acetogênese impedindo a produção e o acúmulo de ácido propiônico. Em situações práticas, porém, a natureza do substrato a ser tratado, bem como as variações nas concentrações afluentes e na carga orgânica aplicada, irão afetar o equilíbrio entre produção e consumo de H_2 , acarretando o aparecimento de ácido propiônico e butírico no sistema. É importante ressaltar também que, ao ocorrerem tais perturbações, a massa de microrganismos consumidores de H_2 deve ser proporcionalmente maior

do que a dos produtores para que ocorra a absorção dos acúmulos de ácido propiônico e de H_2 .

Essa situação de equilíbrio dinâmico é considerada como o ponto central para a manutenção da eficiência e estabilidade de sistemas anaeróbios de tratamento, sendo um fator muito importante no aprimoramento do processo (HARPER & POHLAND, 1986).

A situação de colapso ocorre quando os organismos metanogênicos acetoclásticos perdem o controle do processo, sendo formadas grandes quantidades de ácido propiônico, em fenômeno conhecido como "sobrecarga de ácido propiônico" (MOSEY, 1983)

Uma análise das reações de degradação da glicose (equações 3.1; 3.2 e 3.3) permite verificar que as etapas que levam à sobrecarga de ácidos são mecanismos de controle de pH da fermentação.

A equação (3.1), descreve a formação de dois mols de ácido acético e quatro de hidrogênio por mol de glicose. Quando ocorre sobrecarga orgânica, com conseqüente aumento na produção de ácido acético, a velocidade de produção dos microrganismos formadores de ácidos é mais elevada que a velocidade de consumo dos organismos metanogênicos acetoclásticos, que não perdem, nesse caso, o controle da fermentação.

Através da equação (3.2), verifica-se que o sistema pode absorver parcialmente a sobrecarga orgânica, transformando parte da glicose em ácido butírico (1 mol de ácido por mol de glicose) diminuindo as produções

de ácido e de H_2 por mol de glicose fermentada. Portanto, através desse mecanismo são controladas tanto a produção de ácido, quanto a de H_2 . Observa-se também, que a produção de H_2 é a metade da verificada na reação (3.1), sendo sua velocidade de acúmulo reduzida no meio.

A equação (3.3) descreve a perda do controle do potencial redox da fermentação pelos organismos metanogênicos. Nesse caso, a diminuição da pressão parcial de H_2 ocorre através da transferência de hidrogênio para os organismos acidogênicos, verificando-se aumento na produção de ácido propiônico (sobrecarga de ácido propiônico). O processo estará, então, seriamente comprometido, uma vez que a conversão de ácido propiônico a acético, só ocorre em baixas pressões de H_2 , através de organismos metanogênicos acetogênicos, cujo metabolismo encontra-se termodinamicamente desfavorecido. Se a metanogênese ocorrer via microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos, os organismos metanogênicos acetoclásticos não atuarão com taxas elevadas, devido à queda na produção de ácido acético e por fenômenos físicos de desagregação do lodo e carreamento pelo efluente.

Os fenômenos relatados anteriormente descrevem as principais consequências de sobrecargas orgânicas em reatores anaeróbios. Os efeitos de tais distúrbios podem ser parcialmente evitados na fase de concepção do sistema, a partir do conhecimento de fundamentos da cinética dos processos de digestão anaeróbia.

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos para avaliar o desempenho de reatores anaeróbios submetidos a cargas de choque. A análise desses trabalhos permite a avaliação das respostas desses sistemas às perturbações transientes, o entendimento dos mecanismos do processo e a comparação de diferentes tipos de biorreatores.

3. 2 TRABALHOS EXPERIMENTAIS

3.2.1. Reatores anaeróbios submetidos a cargas de choque e mudanças na concentração afluenta

O estudo dos trabalhos encontrados na literatura foi realizado com o objetivo de verificar-se de que forma foram aplicadas as cargas de choque, como e porque ocorreu o desbalanceamento do processo e se houve ou não a recuperação do sistema. Tais resultados são importantes uma vez que servem de base científica para o presente trabalho.

ROCKEY & FORSTER (1985) estudaram o desempenho de um reator contínuo anaeróbio de leito expandido (780 mL de volume total), tratando água residuária de indústria de doces. Foi aplicada carga orgânica inicial 1,2 kg DQO.m⁻³.d⁻¹, até ser atingido estado estacionário, caracterizado por percentuais constantes de remoção de DQO. A carga orgânica foi então aumentada, gradativamente, até ser atingido o valor de 24,2 kg DQO.m⁻³.d⁻¹. Os autores observaram que, para carga orgânica igual a 1,2 kg DQO.m⁻³.d⁻¹ o valor calculado de remoção de DQO foi de 72%, verificando-se a diminuição desse valor, com o aumento da carga orgânica aplicada (62% para 24,2 kg DQO.m⁻³.d⁻¹). A produção medida de biogás relacionou-se diretamente com a carga aplicada, sendo observado valor médio de 70% para o metano. A concentração de ácidos voláteis no efluente variou de 100 mg.L⁻¹, para baixos valores de carga orgânica, ao valor máximo de 600 mg.L⁻¹, durante aplicação de cargas elevadas. Também foram realizados experimentos com aplicação de cargas de choque, através de mudanças no tempo de detenção hidráulica. Durante esses experimentos, foi detectado aumento no valor de ácidos voláteis no efluente, até, aproximadamente,

2000 mg/L, e conseqüente queda no valor do pH de 7,0 para 4,2. Após 48 horas do restabelecimento das condições iniciais de operação, o sistema recuperou a eficiência. Dessa forma, concluiu-se que o sistema respondeu de forma satisfatória à elevação na carga orgânica aplicada, sendo o valor máximo obtido, para as condições experimentais desse trabalho, igual a 24,2 kg DQO.m⁻³.d⁻¹. O reator também foi eficiente nas respostas a cargas de choque, recuperando a estabilidade após 48 horas de trabalho com cargas normais.

HAMODA & KENNEDY (1986) analisaram o efeito de mudanças nas concentrações de substrato afluyente no desempenho de reator anaeróbio de filme fixo. Para a realização dos experimentos, foram utilizados quatro reatores com características construtivas semelhantes (volume útil de 22,4 L), operando em paralelo, à temperatura constante de 35°C e alimentados com substrato sintético, tendo ácido acético como principal fonte de carbono. Foram aplicadas concentrações afluentes de 2500, 5000, 10000 e 20000 mg.L⁻¹ nos quatro reatores, variando-se o tempo de detenção hidráulica de 0,4 a 5,7 dias, perfazendo cargas orgânicas de 1,3 a 17 KgDQO.m⁻³.dia⁻¹. Os resultados obtidos indicaram que a eficiência de remoção de DQO filtrada relacionou-se diretamente com o tempo de detenção hidráulica e inversamente com a carga orgânica aplicada. Elevada produção de biogás foi observada quando o sistema operou com alta carga orgânica. A concentração de ácido acético aumentou com a elevação da carga orgânica, sendo esse o único ácido detectado no efluente. Para concentração de matéria orgânica afluyente igual a 20.000 mg DQO.L⁻¹ e tempo de detenção hidráulico de 1,3 dias, perfazendo carga orgânica equivalente a 17 Kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, foi constatado o colapso do sistema.

Os autores concluíram que a utilização de substrato sintético, com ácido acético como principal fonte de carbono, permitiu a obtenção de valores de taxas de remoção de DQO ($14 \text{ Kg DQO.m}^{-3}\text{dia}^{-1}$) e de produção de metano ($5\text{m}^3\text{CH}_4.\text{m}^{-3}\text{dia}^{-1}$) próxima ao máximo teórico para tal parâmetros. Não foram observadas diferenças significativas entre os valores de DQO bruta e filtrada, indicando baixa concentração de matéria volátil suspensa no reator. Os autores ressaltaram, ainda, que a capacidade de carregamento de sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias está intimamente ligada à quantidade de biomassa ativa retida no reator, promovendo contato suficiente entre os microrganismos e o resíduo a ser degradado. Tal fato está, provavelmente, relacionado com o bom desempenho do sistema estudado, quando submetido à diferentes cargas orgânicas volumétricas.

LAQUIDARA et al. (1986) estudaram o efeito do aumento gradativo da taxa de carregamento orgânico em reator anaeróbio de disco rotativo. O reator foi operado com substrato sintético contendo carboidratos como fonte de carbono, e com carga orgânica constante igual a $10 \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, até atingir o estado estacionário, após o qual a carga orgânica foi aumentada (multiplicando-se por 2) sucessivamente, até a carga orgânica limitante de carregamento do sistema ser atingida. A carga orgânica limitante do processo foi aproximadamente $90 \text{ g DQO.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, após a qual ocorreu queda brusca na taxa de remoção de DQO. Durante o período de mudanças transientes na carga orgânica, foi observado aumento na produção de ácidos voláteis no reator. A metanogênese foi considerada a etapa limitante do processo.

KENNEDY et al. (1987) avaliaram a influência de dois substratos diferentes na operação de reator anaeróbio, submetido a variações na

concentração afluente de matéria orgânica. Foram utilizados oito reatores anaeróbios semelhantes, com fluxo descendente, biomassa imobilizada e volume útil igual a 22,4 L. Cada grupo de quatro reatores foi alimentado com substrato contendo diferentes fontes de carbono (sacarose e acetato), sendo aplicadas concentrações de matéria orgânica de 2.500, 5.000, 10.000 e 20.000 mg/L e tempo de detenção hidráulica variando de 0,4 a 7 dias, como descrito anteriormente por HAMODA & KENNEDY (1986).

Os autores realizaram testes de atividade específica com o lodo utilizado, demonstrando que:

- o afluente sintético contendo sacarose favoreceu o desenvolvimento de biofilme, com a presença de microrganismos acidogênicos e metanogênicos;
- o afluente sintético contendo acetato favoreceu essencialmente o crescimento de microrganismos metanogênicos.

Os autores observaram que os reatores alimentados com substrato de sacarose apresentaram colapso para carga de $10 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, enquanto que, os alimentados com substrato de acetato, tal situação foi verificada para carga orgânica igual a $17,1 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$. Foram observadas, também, maiores taxas de remoção de DQO, produção e porcentagem de metano (CH_4) quando foi usado substrato contendo acetato. Tal fato pode estar relacionado com o crescimento predominante de microrganismos metanogênicos.

BERMÚDEZ et al. (1988), submeteram um filtro anaeróbio a mudanças de concentrações de substrato e de cargas de choque orgânicas

e hidráulicas. O reator anaeróbio de leito fixo e fluxo descendente, com 1 litro de volume, foi operado, inicialmente, com substrato sintético de glicose durante 110 dias, com carga orgânica de $3,85 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica igual a 25 dias. Após o estabelecimento do estado estacionário, o substrato afluente foi substituído por água residuária de indústria de frutas enlatadas, com concentração de DQO aproximadamente igual a $3000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$. A substituição gradual do substrato foi realizada pelo aumento da concentração do resíduo industrial e diminuição da concentração de glicose no afluente. Para cada porcentagem de água residuária industrial foi aplicado um tempo de detenção hidráulica que variou de 25 dias (100% glicose) a 0,87 dias (100% resíduo industrial).

Durante os experimentos com cargas de choque hidráulicas, foi observada queda na produção de gás, relacionada provavelmente com: substâncias tóxicas (elevação da concentração de sulfato), limitações à transferência de massa, possível passagem de substrato pelo sistema sem ser tratado, carreamento de biomassa no efluente e subcarga devido à diminuição da concentração de DQO afluente. Os autores relataram também, que não foram verificadas respostas típicas à sobrecargas hidráulicas, uma vez que os valores de ácidos voláteis, eficiência de remoção de DQO e composição do biogás não sofreram alterações significativas.

Após o término dessa primeira etapa do experimento, o substrato foi novamente substituído por glicose, com a mesma concentração inicial, e reiniciada uma nova mudança do substrato aplicado. Foi utilizado, então, resíduo de indústria de queijo, com DQO equivalente a $70000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$. A carga orgânica aplicada variou de $3,84$ a $7,7 \text{ KgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, e o tempo de detenção hidráulica de 1,9 a 9,8 dias. O desempenho do reator foi

considerado satisfatório. Foi obtido valor de 60% de eficiência de remoção de DQO para a situação mais extrema, com carga orgânica de 7,7 KgDQO.m⁻³dia⁻¹, e tempo de detenção hidráulica de 1,9 dias. Para carga orgânica equivalente a 3,85 KgDQO.m⁻³dia⁻¹, e tempo de detenção hidráulica de 9,8 dias, a eficiência de remoção de matéria orgânica foi de 92%. Também não foram observadas variações nas concentrações de ácidos voláteis, nos valores de pH e composição do biogás. Os autores concluíram que o reator foi eficiente na operação com diferentes substratos, respondendo de forma satisfatória à aplicação de cargas de choque orgânicas e hidráulicas porém, não apresentando respostas características de reatores submetidos a tais perturbações.

DINOPOULOU et al. (1988) estudaram a influência dos parâmetros operacionais: tempo de detenção hidráulica, taxa de carregamento orgânico, concentração do substrato, pH e temperatura, no desempenho de reator acidogênico. Foi utilizado reator de mistura, com volume de três litros, alimentado com substrato sintético à base de extrato de carne, e com DQO afluente inicial de 2500 mg.L⁻¹. Uma série de seis experimentos foi realizada com o objetivo de analisar a influência de cada parâmetro operacional. Em cada experimento, foi variado o valor de determinado parâmetro, enquanto que os demais eram mantidos constantes. Os produtos de fermentação predominantemente encontrados no efluente foram os ácidos acético e propiônico, independentemente dos valores dos parâmetros operacionais. Para os valores críticos de concentração de matéria orgânica (medida como DQO) afluente igual a 3000 mg.L⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 6 h, o grau de acidificação encontrado foi de 30 a 60%. O grau de acidificação aumentou com o tempo de detenção hidráulica e diminuiu com a concentração afluente e carga orgânica, enquanto que o oposto foi

observado para a taxa de formação do produto. Elevados tempos de detenção hidráulica resultaram em aumento na concentração de ácido acético, enquanto que a concentração de ácido propiônico não foi afetada pelo tempo de detenção hidráulica, sendo uma função apenas da concentração inicial do substrato. A porcentagem de ácido acético nos ácidos voláteis totais aumentou com a elevação do pH e da temperatura, enquanto que a porcentagem de ácido propiônico diminuiu. De acordo com os autores, a importância das análises realizadas está no fato de que os organismos metanogênicos utilizam, diretamente, apenas ácido acético, hidrogênio e ácido fórmico, enquanto que os ácidos butírico e propiônico devem ser convertidos antes de serem utilizados. Dessa forma, o conhecimento da influência dos parâmetros operacionais no desempenho de reatores anaeróbios é de fundamental importância para a otimização do processo.

CAINE et al. (1991) analisaram o efeito de cargas de choque através da variação nos valores de pH, temperatura, cargas orgânica e hidráulica aplicadas, no desempenho de um filtro anaeróbio com recirculação de efluente, em escala piloto com 5,28 m³, utilizando como substrato, água residuária de indústria de sorvete, com DQO média equivalente a 6.000 mg.L⁻¹. As cargas de choque foram aplicadas durante períodos de oito horas, após o qual as condições iniciais de operação foram retomadas. As análises de sólidos suspensos voláteis, ácidos voláteis, DQO filtrada, pH e temperatura foram realizadas durante a aplicação da carga de choque e dezesseis horas após a interrupção da perturbação, tempo aproximadamente equivalente ao tempo de detenção hidráulica. A carga de choque de temperatura foi realizada desligando-se o equipamento de controle de temperatura, com o valor caindo de 30 °C para 25,5 °C. Foi

observada diminuição na produção de metano (CH_4) e a composição do gás variou durante a carga de choque (66% - 73% de metano). Após o restabelecimento das condições iniciais de operação, ocorreu aumento da produção de gás, indicando elevada atividade da biomassa. Não foi detectada instabilidade no processo, uma vez que a concentração de ácidos voláteis no efluente não variou, mantendo-se abaixo de 50 mg/L. O valor do pH também não apresentou variações significativas, mantendo-se entre 6,6 e 6,8. Os autores concluíram que a boa resposta do sistema à diminuição na temperatura deveu-se ao fato da recirculação do efluente ter evitado a queda brusca da temperatura no leito do reator. O abaixamento no valor do pH foi obtido suprimindo-se a adição de hidróxido de sódio (NaOH) por oito horas. A qualidade do efluente não sofreu deterioração significativa, sendo observadas pequenas variações na remoção de DQO.

A carga de choque orgânica foi aplicada por aumento da concentração de matéria orgânica afluenta (medida como DQO) para aproximadamente 12000 mg.L^{-1} durante oito horas. Durante o período de perturbação, foi observada uma queda na qualidade do efluente, com diminuição na eficiência de remoção de DQO. Ocorreram aumentos dos valores de produção de biogás e diminuição da produção de CH_4 (de 81 a 67%). Após o término da carga de choque, a produção de CH_4 voltou aos valores iniciais. A concentração de ácidos voláteis no efluente aumentou de 50 mg.L^{-1} para 164 mg.L^{-1} após oito horas. A razão entre ácido propiônico e acético, próxima a um no estado estacionário, aumentou para 2 a 3 no efluente e para 5 no leito do reator. Não foram observadas variações significativas do pH do efluente, apesar do aumento nas concentrações de ácidos voláteis.

De acordo com os autores, o aumento nas concentrações de ácidos voláteis pode ser devido à complexidade das respostas dos microrganismos presentes. A atividade de grupos individuais de organismos em uma mistura de populações anaeróbias é regulada pela pressão parcial de H_2 no líquido. Com a aplicação da carga de choque, a pressão parcial do H_2 aumentou, inibindo a atividade metanogênica.

Os mesmos autores aplicaram também, cargas de choque hidráulicas no sistema, através do aumento da vazão de 330 L.h^{-1} para 565 L.h^{-1} , por um período de 8h. A velocidade do líquido aumentou de 16 m.dia^{-1} para 21 m.dia^{-1} , o tempo de detenção hidráulica foi reduzido de 15,6 h para 9,3 h. A carga orgânica não foi mantida constante, mantendo-se a DQO afluente, o que resultou em cargas de choque combinadas orgânica e hidráulica. Foi observada queda na qualidade do efluente, com aumento de DQO efluente de 1200 mg.L^{-1} para 2970 mg.L^{-1} . Ocorreu aumento nos sólidos suspensos do efluente, responsável pela queda na qualidade do mesmo. Após 24 h, o efluente recuperou as condições iniciais.

Durante esse experimento com carga de choque hidráulica, ocorreu o aumento na produção de gás e diminuição na produção de CH_4 (56%). O valor do pH no efluente variou de 6,70 a 6,47. Porém, após 15 horas, o valor observado foi de 6,79. Foram detectadas também, elevadas concentrações de ácidos voláteis (555 mg.L^{-1}) e aumento da concentração de ácido propiônico em relação à de acético, fato esse relacionado com o aumento da pressão parcial de H_2 , como relatado anteriormente. Após o restabelecimento das condições anteriores à carga de choque, os valores dos parâmetros afetados diminuíram, sendo observada a recuperação do sistema, após, aproximadamente, vinte horas do início da perturbação.

Os autores concluíram que o sistema foi resistente a uma série de cargas de choque e que, apesar de parâmetros como concentração de ácidos voláteis, produção e composição do biogás, remoção de DQO e concentração de DQO efluente, bem como a estabilidade do processo terem sido afetados, o sistema recuperou a eficiência após aproximadamente 24h da aplicação das cargas de choque.

PAULA Jr. & FORESTI (1992) avaliaram o desempenho de reator anaeróbico de fluxo ascendente e manta de lodo, submetido a sucessivos aumentos na concentração de matéria orgânica afluenta (medida como DQO). Foi utilizado reator UASB com 10,5 L de volume, operando com vazão volumétrica igual a 16 L.d^{-1} , correspondente ao tempo de detenção hidráulica de 15,6 h. O reator foi alimentado com substrato sintético contendo glicose e nutrientes. Durante o experimento com variação da concentração afluenta, o sistema foi alimentado sucessivamente com concentrações de DQO que variaram de 1780 a 9700 mg.L^{-1} , correspondendo à taxa de carregamento orgânica volumétrica de 2,7 a $14,8 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$. Os autores observaram eficiências de remoção de DQO de 98 a 80% durante as variações nas concentrações afluentes. Foi concluído que o reator respondeu de forma satisfatória ao aumento gradual das concentrações afluentes, fato esse que permitiu mudanças operacionais no sistema, durante os períodos transientes, como forma de adaptação à nova carga aplicada.

CONVERTI et al. (1993) submeteram reator anaeróbico de leito fluidizado à variações na concentração de DQO afluenta ($4 \text{ a } 13 \text{ mg.L}^{-1}$) e no tempo de residência aplicado (5 a 68,2 h). Foi utilizado, como substrato, esgoto sanitário enriquecido com glicose para se obter a concentração afluenta desejada. Após um mês de operação, atingiu-se o estado

estacionário, sendo então realizados testes com diferentes concentrações afluentes e tempos de residência, com o objetivo de estudar o efeito da taxa de carregamento orgânica na eficiência do processo. Tal parâmetro variou de 4,1 a 24,4 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹.

Os experimentos realizados com o aumento no tempo de residência indicaram relação direta com a eficiência de remoção de DQO, que permanecendo elevada (maior que 70%) para tempo de residência de 5 horas. Os resultados indicaram também, que, para tempo de residência próximo a 5 horas, não foi verificado carreamento da biomassa com o efluente.

Os autores observaram ainda que, para taxas de carregamento orgânica superiores a 20 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, ocorreu a diminuição da porcentagem removida de DQO, com a elevação no valor da carga orgânica aplicada. Foram observadas também, elevações nas concentrações de ácidos voláteis no efluente, devido, provavelmente, ao desbalanceamento entre as etapas acidogênicas e metanogênicas do processo de digestão anaeróbia. Para sanar o problema, foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO₃), para neutralizar os ácidos orgânicos formados e evitar a diminuição do pH, que foi mantido em 7,4. A produção de metano diminuiu com o aumento na carga orgânica aplicada. Foi verificado aumento da porcentagem de CO₂ no biogás e, conseqüentemente, diminuição da porcentagem de CH₄.

Os autores concluíram que é importante a determinação da carga orgânica limitante do processo, a partir da qual ocorrerá aumento na concentração de ácidos orgânicos e possível colapso do sistema, se não forem aplicadas medidas reparadoras. É ressaltado, ainda, que a carga orgânica limitante é função também das características do substrato.

BLASZCZYK et. al. (1994) estudaram a resposta e a recuperação de grânulos anaeróbios submetidos a cargas de choque. Foi utilizado um reator UASB de 20 L tratando efluente de uma indústria de processamento de milho. No início do estudo, os grânulos foram submetidos a dois dias de carga de choque, com altas variações no pH, temperatura, elevada DBO e concentração de sulfeto, ocorrendo um declínio na produtividade. Porém, foi observado que os grânulos continuaram ativos e produziram gás, perdendo posteriormente a capacidade de sedimentação e flotando para o topo do reator. Foram operados, então, dois reatores UASB semelhantes ao primeiro, com o objetivo de estudar os efeitos das cargas de choque nos grânulos. Ao primeiro reator, foram adicionados 48 mg.L^{-1} de K_2HPO_4 e 96 mg/L de NH_4HCO_3 como nutrientes, enquanto o segundo reator foi alimentado apenas com o afluente. Os autores observaram que a adição de nutrientes causou aumento da biomassa acumulada mas, os grânulos não foram regenerados. Concluiu-se, então, que grânulos submetidos a cargas de choque tendem a flotar, sendo essa tendência diminuída com a adição de nutrientes no afluente. Quando não foram adicionados nutrientes, a quantidade de grânulos diminuiu gradualmente. Foi constatada, também, produção variável de gás nos reatores operados, e não foi encontrada nenhuma relação entre a produção de gás com outros parâmetros do processo, incluindo-se os fatores de choque.

BORJA et. al. (1994) estudaram a estabilidade e o desempenho de filtro anaeróbio submetido a mudanças transientes em parâmetros do processo (temperatura, pH, vazão e DQO afluentes). Foi utilizado reator com volume igual a 1 litro, alimentado com afluente de matadouro, com concentração de DQO inicial de 5050 mg.L^{-1} . Durante a operação em estado estacionário, foi observada eficiência de remoção de DQO igual a 94,5%

para taxa de carregamento orgânica de 10,1 kg DQO/m³ dia (tempo de detenção hidráulica de 12h). Após a operação em estado estacionário, a temperatura do reator foi alterada de 35°C, para inicialmente 10°C, e depois para 20°C, sendo mantida nesses valores por 5 e 10h cada uma. O valor do pH no reator foi mantido devido à capacidade de tamponamento do sistema, fato esse observado através da diminuição da concentração da alcalinidade do sistema. Com o restabelecimento da temperatura inicial no reator, as concentração de ácidos voláteis diminuíram e os valores iniciais foram obtidos após 15h. A concentração de DQO efluente aumentou e a porcentagem de metano no biogás diminuiu, devido, provavelmente, à baixa taxa de conversão de ácidos voláteis a metano. A produção de gás carbônico (CO₂) continuou devido à reação entre bicarbonato e ácidos voláteis e, também, como um dos produtos da fermentação de compostos orgânicos complexos.

Os autores estudaram ainda, mudanças nos valores de pH, através da adição de ácido ortofosfórico no afluente. Os valores de pH foram alterados para 3 e 10 e mantidos, ambos, durante 8 h. O aumento do valor do pH afluente (pH = 10), provocou a diminuição do pH efluente e da alcalinidade. A concentração efluente de ácidos voláteis aumentou, porém, não foi detectada nenhuma inibição da produção de CH₄. Durante a diminuição do valor do pH afluente (pH = 3), foram observadas quedas no pH e na alcalinidade efluentes, sendo esse o único parâmetro significativamente afetado. Após o restabelecimento do pH inicial de 7,1, as condições de operação foram normalizadas.

Os efeitos de perturbações transientes de vazão, na estabilidade do processo, foram estudados pelos mesmos autores. Aumentos de 100 a 150% na vazão afluente foram mantidos durante períodos de 5 e 10 h cada

um. Os resultados obtidos foram semelhantes aos observados durante a mudança na temperatura do sistema. Ocorreram aumentos nas concentrações efluentes de DQO e ácidos voláteis e diminuição no valor da alcalinidade. De acordo com os autores, o aumento da concentração de DQO efluente pode ter sido provocado pelo aumento da concentração de ácidos voláteis, sólidos suspensos totais e sobrecarga nas etapas de hidrólise e fermentação do processo anaeróbico. Foi observado, também, o aumento da produção de gás e diminuição da concentração de metano. Houve um aumento de 40 % nos sólidos suspensos devido, provavelmente, ao aumento da produção de gás e cisalhamento hidráulico, causando o desprendimento da biomassa. Após a suspensão da carga de choque, o sistema recuperou a estabilidade inicial, em um período de 7 a 12 h.

Foram realizados também, pelos autores anteriormente citados, experimentos de cargas de choque orgânicas. O valor da concentração de DQO afluente (5050 mg.L^{-1}) foi elevada em 100 % (10100 mg.L^{-1}) e 150 % (12625 mg.L^{-1}), durante 5 e 10h cada um, através da adição de uma solução de sangue animal ao afluente. Foi observada pequena diminuição do pH, enquanto que a concentração de ácidos voláteis aumentou rapidamente no efluente. Os sólidos suspensos voláteis, nos efluentes, aumentaram rapidamente durante o período com carga de choque, podendo estar associado ao aumento da produção de biogás. A concentração de DQO efluente aumentou 175 %. Tal elevação foi maior e mais rápida do que a observada quando do aumento na vazão afluente, para a mesma carga orgânica. Segundo os autores, tal fato pode ser esperado se for admitido que a taxa de remoção orgânica, para taxas de carregamento orgânicas constantes, não depende da concentração de DQO afluente. Em tais casos, a concentração de DQO no efluente pode aumentar com a elevação da DQO

afluente. Os autores concluíram que, para todas as variações aplicadas, foram observados aumentos da concentração de ácidos voláteis no efluente, indicando desbalanceamento entre as fases acidogênica e metanogênica do processo anaeróbio.

BORJA & BANKS (1995) aplicaram cargas de choque orgânica, hidráulica, de temperatura e de pH, em reator anaeróbio de leite fluidizado (volume igual a 1 L) operando a 35°C, tratando efluente de indústria de sorvete. O sistema foi inicialmente operado com concentração de DQO afluente equivalente a 5200 mg.L⁻¹, tempo de detenção hidráulica de 8h, perfazendo carga orgânica equivalente a 15,6 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹. Após atingido o estado estacionário, o reator foi submetido a variações nos valores de temperatura (10 e posteriormente 20°C), pH (3,0 e 10,0), mudanças transientes na vazão afluente (elevação de 100 e 150%) e cargas de choque orgânicas através da elevação da concentração de DQO afluente (10.400 e 13000 mg.L⁻¹). A metodologia utilizada durante os experimentos com cargas de choque foi semelhante à descrita anteriormente (BORJA et. al., 1994). Durante os períodos de perturbação no sistema, amostras de biogás e efluente foram coletadas a cada hora para verificação da estabilidade do biorreator, através da determinação da composição e produção do biogás; concentrações de DQO, ácidos voláteis e alcalinidade no efluente, bem como medidas de temperatura e pH. Os autores concluíram que o reator respondeu de forma satisfatória às cargas de choque aplicadas, apesar de ter sido observada piora na qualidade do efluente, devido ao aumento da concentração de ácidos voláteis. O sistema recuperou a estabilidade em períodos entre 6 e 16 horas após a suspensão das perturbações.

BORJA et. al. (1995) estudaram a influência da taxa volumétrica de carregamento orgânica na remoção de DQO solúvel, em reator de leito fixo e fluxo ascendente, com volume útil igual a 1L e alimentado com água residuária de matadouro. Os experimentos foram realizados por aumentos sucessivos da concentração de DQO afluente de 4700 a 28700 mg.L⁻¹, com variação da carga orgânica de 2,5 a 25 KgDQO.m⁻³.dia⁻¹. Os autores observaram dependência exponencial entre os parâmetros estudados. As menores remoções foram alcançadas para concentração de DQO afluente de 28700 mg/L e carga orgânica equivalente a 25 Kg DQO.m⁻³.dia⁻¹. Os baixos valores de eficiência de remoção foram relacionados com a elevação na concentração de ácidos voláteis do sistema (elevação de 210 para 1250 mg.L⁻¹ HAc), os quais podem ter inibido o processo de digestão anaeróbia.

YEH et. al. (1995) avaliaram o desempenho de reator anaeróbio com disco rotativo, submetido a variações da concentração de DQO afluente e tempo de detenção hidráulico. Foram utilizados três reatores semelhantes operados em paralelo, aos quais foram aplicados tempos de detenção hidráulicas de 8, 16 e 32 horas e concentrações de DQO afluente de 3.248, 8425 e 12150 mg.L⁻¹. A produção de biogás aumentou com a elevação do valor da concentração de DQO afluente e diminuição do tempo de detenção hidráulica, ou seja, durante a aplicação de maiores cargas orgânicas, foram observadas maiores produções de gás. Por outro lado, a porcentagem de metano (CH₄) no biogás diminuiu com a elevação da carga orgânica aplicada, devido, provavelmente, à elevação das concentrações de ácidos voláteis e gás carbônico (CO₂) no sistema. O acúmulo de ácidos voláteis pode ter inibido a produção de metano pela metanogênese. Foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO₃) para neutralizar os ácidos voláteis formados, o que pode ter contribuído para o aumento da porcentagem de CO₂ no gás.

A máxima eficiência de remoção alcançada (82%) foi com a carga orgânica de 2,4 Kg DQO.m⁻³.dia⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 3 horas. Para carga orgânica equivalente a 9,1 Kg DQO.m⁻³.dia⁻¹ a eficiência de remoção foi de 75%, não tendo sido observada queda significativa nesses valores, indicando que o reator respondeu de forma satisfatória às perturbações.

XING et. al. (1997) analisaram os efeitos de longas variações da concentração de substrato, em comunidade anaeróbia dispersa em reator anaeróbio de mistura completa. As perturbações foram realizadas por aplicações de concentrações afluentes de 1600 mg.L⁻¹ de substrato contendo glicose e nutrientes, por período de três dias consecutivos, seguida da alimentação do sistema, durante período de três dias também, com substrato contendo nutrientes. Tais ciclos de perturbações foram mantidos durante 400 dias, sendo o sistema operado com vazão constante de 150 mL.dia⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 10 dias. A resposta do reator à perturbação foi caracterizada por rápido acúmulo de produtos metabólicos intermediários resultantes da fermentação da glicose. Nos primeiros 18 dias de operação (equivalente a três ciclos completos), foi observado aumento das concentrações de DQO, acetato e propionato no efluente. Imediatamente após o início das perturbações, ocorreu elevação da concentração de hidrogênio e etanol no sistema. Durante os períodos com alimentação restrita apenas ao substrato com nutrientes, o etanol acumulado foi rapidamente metabolizado. Porém, acúmulos periódicos dessa substância foram observados até a completa recuperação da atividade dos organismos consumidores de hidrogênio. Também foram detectadas diminuições dos valores de pH e da produção de gás, gerado apenas quando o sistema foi alimentado com substrato contendo glicose.

De acordo com os autores, o rápido aumento da concentração de ácidos voláteis provocou diminuição da capacidade de tamponamento do sistema, com conseqüente queda do valor do pH, afetando a velocidade de crescimento dos organismos metanogênicos. Os microrganismos metanogênicos consumidores de hidrogênio foram afetados de forma significativa, uma vez que ocorreu o rápido acúmulo de hidrogênio no sistema, indicando diminuição na população ou da atividade desses organismos.

Após o desbalanceamento inicial do sistema, os autores observaram nova condição, quando foi caracterizado um estado estacionário "metaestável", com baixas remoções de DQO, baixos valores de pH e de produção de biogás. Porém, foi observada maior estabilidade do sistema quando comparada com a etapa descrita anteriormente.

Posteriormente, foi constatada a queda das concentrações de ácidos voláteis e o restabelecimento de estado estacionário, com elevada eficiência de remoção de DQO. Os autores concluíram que ocorreram mudanças na comunidade de microrganismos anaeróbios, para adaptação à perturbação aplicada. Tal fato foi verificado através de estudos cinéticos, genéticos e morfológicos dos microrganismos presentes.

A partir da análise dos trabalhos experimentais apresentados anteriormente, pode-se ressaltar a importância do estudo e determinação da carga orgânica limitante de reatores anaeróbios, como parâmetro operacional e de projeto. Verifica-se, também, que o tempo de detenção celular elevado, característico de reatores com biomassa aderida, está relacionado com melhores respostas do sistema à cargas de choque (LAQUIDARA, 1986; HAMODA & KENNEDY, 1986; BERMUDEZ et al., 1988; BORJA et al., 1994).

BLASZCZYK et al. (1994) concluíram que grânulos anaeróbios submetidos à cargas de choque, tendem a diminuir sua atividade e flotar mais facilmente, sendo carregados do sistema. Tal tendência diminuiu quando nutrientes foram adicionados ao reator.

De acordo com os trabalhos analisados anteriormente, a resposta de reatores anaeróbios submetidos a cargas de choque é freqüentemente associada ao desbalanceamento da relação simbiótica entre as populações acidogênicas e metanogênicas. A velocidade de crescimento específica dos microorganismos acidogênicos é mais elevada que a dos metanogênicos. Dessa forma, quando ocorrem situações de sobrecarga, observa-se a diminuição do pH, acúmulo de ácidos voláteis, elevação da concentração de H_2 na solução e na fase gasosa, e aumento da quantidade de CO_2 no biogás. Pode ocorrer também, o aumento da taxa volumétrica de produção de gás, mas tal fenômeno não é necessariamente atribuído à produção de CH_4 . Se a sobrecarga possuir magnitude e duração suficientes, pode ocorrer o colapso do sistema.

3.2.2 Obtenção dos parâmetros cinéticos

O processo anaeróbio de estabilização da matéria orgânica é realizado por comunidades de microorganismos que interagem simbioticamente absorvendo os nutrientes do meio e, através de reações bioquímicas, transformando-os em produtos finais que serão devolvidos ao ambiente. O principal resultado dessas reações bioquímicas é o crescimento celular, parâmetro que está relacionado com a velocidade de utilização de substrato.

HAMODA & KENNEDY (1986), tratando substrato sintético à base de acetato, em reator anaeróbio de leito fixo, aplicando várias concentrações de DQO afluyente, utilizaram cinética de ordem $\frac{1}{2}$ para descrever a velocidade de utilização do substrato.

A partir de balanço de massa em estado estacionário, e cinética tipo Monod, WANG et al. (1986) avaliaram o coeficiente de velocidade e taxa máxima de utilização de substrato para diferentes concentrações bacterianas em biofilme.

KENNEDY et al. (1987), operando um reator anaeróbio de fluxo ascendente com substratos a base de sacarose e acetato, estimaram parâmetros cinéticos de expressão de Monod, a partir de balanço de massa em estado estacionário. Os autores obtiveram equações para o cálculo da eficiência de remoção de DQO e concentração total de biomassa no reator.

PAULA Jr. & FORESTI (1992) estimaram os parâmetros cinéticos globais da equação de Monod, através de balanço de massa em estado estacionário, em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, alimentado com substrato sintético contendo glicose. O sistema foi submetido a aumentos sucessivos da carga orgânica afluyente e os estudos cinéticos indicaram que os parâmetros cinéticos globais foram, provavelmente, afetados pelos aumentos das concentrações de DQO afluyente.

ZAIAT & FORESTI (1997) estimaram os parâmetros cinéticos da degradação de substrato, a partir dos perfis de concentração de DQO e ácidos voláteis ao longo do comprimento do reator. Foi utilizado, para a realização dos experimentos, Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), alimentado com substrato sintético contendo glicose como principal fonte de carbono. Os parâmetros cinéticos aparentes foram

estimados a partir de balanço de massa, considerando reator tubular ideal. Foi ajustado modelo cinético de primeira ordem, o qual descreveu, de forma satisfatória, os resultados experimentais.

3.2.3 Modelagem de reatores anaeróbios.

A complexidade do processo anaeróbio, torna difícil o desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevam tal processo, sendo necessárias várias simplificações para a obtenção de descrição matemática desse tipo de tratamento.

MOLLETA et al. (1986) desenvolveram modelo matemático para descrever o processo anaeróbio. Os autores consideraram a digestão anaeróbia como duas etapas (acidogênica e matanogênica), a partir de balanço de massa e utilização da equação de cinética de Monod modificada, considerando o crescimento celular e a velocidade de metabolismo de produtos separadamente. O modelo foi testado em reatores tipo batelada, com dois tipos de substrato: resíduo de indústria de processamento de ervilha e substrato sintético contendo sacarose e ácidos orgânicos. O modelo simulou a produção de metano de forma satisfatória.

THOMAS & NORDSTEDT (1993) propuseram modelo genérico de digestão anaeróbia para a simulação de vários tipos de reatores e substratos. No desenvolvimento do modelo, os reatores de fluxo contínuo foram considerados como sendo formados por "n" compartimentos de tamanhos iguais e mistura completa. A partir de balanço de massa e considerando dois tipos de substrato (fácil e difícil biodegradabilidade), foram obtidas as expressões para a determinação dos parâmetros. Foi utilizada a equação de Monod para descrever a cinética de crescimento microbiano,

enquanto as velocidades de consumo dos substratos foram descritas a partir de cinética de primeira ordem.

LABIB et al. (1993) descreveram, através de modelo matemático, as respostas em estados estacionário e transiente de consórcio anaeróbio utilizando butirato como substrato. A população microbiana foi descrita como seqüência de três reações de crescimento. O modelo simulou as concentrações dos produtos intermediários da fermentação (acetato e hidrogênio), incorporando sua inibição à oxidação do butirato e estimulação da metanogênese. Foi utilizada expressão de Monod modificada, para descrever a conversão de butirato, como inibição por produto, pelos organismos acetogênicos produtores de hidrogênio. A partir de cinética de Monod simples, foram obtidos os parâmetros cinéticos para os organismos consumidores de hidrogênio e acetoclásticos. As reações de crescimento e utilização de substrato foram incorporadas a balanços de massa, considerando reator de mistura completa, resultando em equações diferenciais ordinárias, que foram resolvidas numericamente.

O modelo proposto pelos autores foi ajustado com resultados experimentais obtidos em reator anaeróbio de alta taxa, em escala de laboratório, operando com carga orgânica inicial, de butirato, equivalente a 10 g DQO.L⁻¹.d⁻¹. O reator foi submetido a mudanças na carga orgânica de butirato; aplicação de concentração elevada de acetato (perturbação tipo pulso) e concentração de butirato mantida constante; injeção durante 100 minutos de gás hidrogênio no sistema também, para concentração constante de butirato e aumentos gradativos na concentração de hidrogênio. Todos esses experimentos foram comparados com os resultados previstos pelo modelo para as concentrações de butirato, acetato e pressão parcial de H₂.

Os autores concluíram, a partir das simulações realizadas, que a maior causa de instabilidade em reatores submetidos a sobrecarga, é o acúmulo de ácidos voláteis e consequente queda do pH. Os microorganismos que utilizam butirato foram mais sensíveis à sobrecarga de acetato do que de hidrogênio. Elevadas concentrações de acetato podem ter causado a perda de biomassa e acumulação de ácidos, causando queda no pH e consequente colapso do processo. Foi observado também, melhor estabilidade e menor requerimento de alcalinidade para controle do pH. Sobrecargas de hidrogênio não influenciaram significativamente a estabilidade do consórcio microbiano, uma vez que a pressão parcial do hidrogênio foi controlada através da atividade dos organismos consumidores de H_2 . O modelo foi eficiente na previsão da resposta do sistema a sobrecargas orgânicas.

MARSILI-LIBELLI & BENI (1996), desenvolveram modelo matemático para descrever digestores anaeróbios submetidos a cargas de choque. O modelo foi estruturado considerando o substrato dissolvido, que é parcialmente utilizado para o crescimento celular (acidogênico), e convertido em ácidos voláteis (como o ácido acético) e CO_2 . Os ácidos voláteis, por sua vez, são utilizados no metabolismo dos organismos metanogênicos, gerando metano e biomassa a partir do crescimento celular. As equações do modelo foram obtidas através de balanço de massa em reator tipo mistura completa e biomassa imobilizada. A dinâmica de utilização do substrato foi descrita utilizando expressão de Monod modificada, incorporando fatores de produção de biomassa acidogênica, ácidos voláteis e CO_2 . Os parâmetros cinéticos da biomassa também foram obtidos utilizando modelo cinético de Monod modificado.

Para o ajuste do modelo, foram realizados experimentos com cargas de choque de ácido acético ($82000 \text{ mgHac.L}^{-1}$, por 10 minutos) e acetato de sódio ($82000 \text{ mg NaAc .L}^{-1}$ por 10 minutos). Foi utilizado filtro anaeróbio com recirculação e biofilme fixo, operando com concentração de DQO afluyente igual a 10000 mg.L^{-1} . Foi observado, em ambos os casos, aumento da produção de metano, enquanto ocorreu consumo de ácido acético. O valor do pH diminuiu rapidamente durante a carga de choque e foi necessário longo tempo para restabelecimento do valor original. A alcalinidade a bicarbonato também foi afetada pela perturbação, ocorrendo diminuição no seu valor. Os valores dos parâmetros analisados estabilizaram-se após 10 h, porém não foi recuperada a eficiência original do sistema. Os autores concluíram que o modelo apresentou boa concordância com os dados experimentais, sendo ferramenta útil na previsão de cargas de choque e controle de processos.

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os trabalhos apresentados na literatura enfatizam a importância da determinação da capacidade de carregamento de reatores anaeróbios. Vários autores estudaram o efeito de mudanças na concentração de matéria orgânica afluenta e da aplicação de cargas de choque no desempenho e estabilidade de diferentes configurações de bioreatores anaeróbios. Tais perturbações transientes provocam desestabilização no processo anaeróbio interferindo, principalmente, no equilíbrio entre as fases acidogênica e metanogênica.

Os autores ressaltam também, as vantagens dos reatores com células imobilizadas, sobre os sistemas contendo microorganismos em suspensão. Reatores utilizando biomassa aderida a suportes inertes, apresentam maiores tempos de detenção celular e pouco arraste das células pelo líquido efluente. Tal fato possibilita maior contato entre o substrato e a biomassa e, conseqüentemente, melhores eficiências de remoção de matéria orgânica e maior tolerância a cargas de choque.

A composição do substrato também é fator importante para a análise de reatores submetidos a variações dos valores dos parâmetros operacionais, uma vez que diferentes fontes de carbono favorecerão o desenvolvimento de populações microbianas distintas, o que pode interferir na capacidade de carregamento do sistema.

A modelagem matemática das cargas de choque aplicadas em reatores anaeróbios ainda é pouco estudada, devido à complexidade em desenvolver-se modelos matemáticos em estado transiente e que descrevam, satisfatoriamente, a resposta do sistema a tais cargas de choque. Os poucos trabalhos encontrados na literatura foram realizados em

sistemas específicos, com diferentes configurações de reatores, e de composições de substrato e utilização de critérios empíricos.

O desenvolvimento de novas configurações de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias, implica na realização de estudos fundamentais que possam caracterizar o desempenho e a estabilidade do sistema, quando submetido a cargas de choque, gerando parâmetros fundamentais para aumento de escala e projeto, a partir da utilização de critérios racionais.

4. METODOLOGIA

4.1 ASPECTOS GERAIS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

A avaliação do desempenho e estabilidade do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), quando submetido a variações nas concentrações afluentes e cargas de choque orgânicas foi realizada a partir de uma série de experimentos subdivididos da seguinte forma:

- mudança da concentração de matéria orgânica afluente (medida como DQO);
- aplicação das cargas de choque orgânicas.

Foram utilizados dois tipos de substratos sintéticos diferentes, com o objetivo de avaliar o desempenho do sistema para condições diferentes de utilização de substrato (KENNEDY et al., 1986).

4.2 DESCRIÇÃO DAS INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

Foi utilizado inicialmente, Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) construído em vidro boro-silicato com 100 cm de comprimento e 5,0 cm de diâmetro perfazendo uma relação comprimento diâmetro (L/D) de aproximadamente 20. Ao longo do comprimento, e na parte superior do mesmo, foi instalado um tubo perfurado para a coleta do gás gerado durante o processo. O esquema das instalações experimentais é apresentado na Figura 4.1. Essa configuração de reator foi desenvolvida por FORESTI et. al.(1995), em trabalho realizado no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC)/ Universidade de São Paulo (USP).

Figura 4.1: Esquema das instalações experimentais. (1) Reservatório de substrato, (2) Bomba peristáltica Watson-Marlow, (3) Amostradores, (4) Medidor de produção de gás, (5) corte transversal do reator, (6) zona preenchida pelo recheio, (7) tubo para coleta de gás.

Do volume total do reator (1991 mL), 1735 mL foram usados como volume útil e 256 mL (13% do total) destinados à separação do gás. Foram alocados amostradores intermediários, ao longo do reator, em posições correspondentes a L/D de 4, 8, 12 e 16.

Tal configuração de reator foi utilizada na primeira etapa dos experimentos, com substrato sintético à base de carboidratos. Foram detectados vários problemas de entupimento no sistema de coleta de gás, sendo, então, realizadas modificações em tal sistema. O tubo perfurado para coleta de gás foi substituído por pontos alocados ao longo do comprimento do reator, na parte superior do mesmo (Figura 4.2). Tais mudanças no sistema de coleta de gás melhoraram a eficiência da amostragem, facilitando o andamento dos experimentos, uma vez que não ocorreram mais entupimentos. A discussão dos problemas citados está detalhada no item 5.

Figura 4.2: Esquema de Reator Anaeróbico Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada, com sistema de coleta de gás modificado. (1) Reservatório de substrato, (2) Bomba peristáltica Watson-Marlow, (3) Amostradores, (4) Medidor de produção de gás, (5) sistema de coleta de gás.

O reator, com amostradores de gás modificados, teve seu volume útil (V_u) alterado para 1995 mL (volume realmente ocupado pelas biopartículas) e volume de escoamento (V_{es}) de 798 mL (calculado multiplicado-se o volume útil pela porosidade do leito, ε de 40%)

4.3 SUPORTE PARA IMOBILIZAÇÃO DO LODO ANAERÓBIO

Como suporte para imobilização de lodo anaeróbio, foi utilizada espuma de poliuretano com densidade de 20 Kg.m^{-3} cedida pela EDMIL-Indústria e Comércio Ltda. A espuma foi utilizada na forma de cubos com, aproximadamente, 5 mm de lado.

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV), Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos suspensos Voláteis (SSV) de acordo com métodos descritos pela APHA (1985). Ácidos Voláteis Totais (AVT) como ácido acético (HAc) foram analisados de acordo com metodologia descrita por Dillalo & Albertson (1961), enquanto que, para as análises de Alcalinidade, como CaCO_3 , foi seguida metodologia de Ripley et. Al. (1986).

4.5 COMPOSIÇÃO DOS GASES POR CROMATOGRAFIA

A composição do biogás foi monitorada através de cromatografia gasosa, utilizando-se cromatógrafo Gow-Mac com detector de condutividade térmica e coluna "Porapak Q" (2m x ¼' – 80 a 100 mesh), tendo hidrogênio a 1 mL.s⁻¹, como gás de arraste.

4.6 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

Após o término da etapa experimental, com a aplicação de todas as cargas de choque previstas, foram realizadas as análises microbiológicas do lodo anaeróbio imobilizado. As amostras de lodo foram coletadas nos pontos alocados ao longo do comprimento do reator (L/D igual a 4, 8, 12, 16, e 20), obtendo-se, dessa forma, a caracterização da biomassa presente.

Foram realizadas análises de microscopia de contraste de fase, utilizando-se microscópio Olympus modelo BH2, e microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se microscópio de varredura digital Zeiss DSM-960.

As amostras para microscopia eletrônica de varredura foram submetidas à técnica desenvolvida por NATION (1983) e adaptada por ARAÚJO (1994). A fixação das amostras foi realizada utilizando-se solução tampão fosfato com concentração 0,1M (pH = 7,3), contendo 2,5% de gluteraldeído, permanecendo 12 horas, a 4°C, nessa solução. Após a fixação, as amostras foram submetidas a três lavagens consecutivas, utilizando solução tampão fosfato, sendo então desidratadas através da exposição, a soluções de etanol (50%, 70%, 80%,

90%, 95% e 100%) cada, durante 10 minutos. Posteriormente, as amostras foram pós-fixadas, sendo expostas durante 30 segundos à solução de hexametildessilazane (HMDS). Como etapa final as amostras foram secas em estufa por 2 horas e recobertas com ouro.

4.7 DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS

4.7.1 Operação do reator com substrato sintético contendo carboidratos

O reator foi operado, inicialmente, com vazão constante de aproximadamente $3,5 \text{ L.d}^{-1}$, perfazendo tempo de detenção hidráulica de cerca de 5 h (baseado no volume de escoamento V_{es}). Os ensaios foram realizados à temperatura controlada de $30 \pm 1^\circ\text{C}$, sendo o reator mantido em câmara de controle de temperatura. Foi utilizado substrato sintético à base de carboidratos cuja composição consta da Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição do substrato (para concentração de DQO afluente de aproximadamente 2000 mg/L). Fonte: adaptada de DEL NERY (1987)

Composto	Concentração (mg/L)
Amido (40%)	800,0
Sacarose (35%)	700,0
Glicose (25%)	500,0
Sulfato de níquel	1,0
Sulfato ferroso	5,0
Cloreto férrico	0,5
Cloreto de cálcio	47,0
Cloreto de cobalto	0,08
Óxido de selênio	0,07
Fosfato de potássio monobásico	8,5
Fosfato de potássio dibásico	21,7
Bicarbonato de sódio	2000,0
Uréia	125,0
Fosfato de sódio dibásico	33,4

O leito do reator foi preenchido com lodo anaeróbio, proveniente de UASB tratando esgoto sanitário, imobilizado em matrizes de espuma de poliuretano, segundo metodologia desenvolvida por ZAIAT et. al. (1994).

Os experimentos foram realizados utilizando-se diferentes concentrações de matéria orgânica afluente (medida com DQO), como descrito na Tabela 4.2.

Para cada concentração afluente utilizada, o reator foi operado até atingir o estado estacionário, quando foram obtidos os perfis de concentração de DQO através da coleta de amostra nos pontos alocados ao longo do

comprimento do reator (L/D equivalente a 4, 8, 12, 16 e 20). A seguir, foram aplicadas cargas de choque orgânicas, através do aumento na concentração de DQO afluente, correspondendo a três vezes o valor da concentração afluente, durante período equivalente ao tempo de detenção hidráulica (baseado no volume de escoamento). Por exemplo, para concentração de matéria orgânica afluente equivalente a 200 mg/L foi aplicada carga de choque orgânica de 600 mg/L durante 5h. Após o período de aplicação da carga de choque, as condições iniciais de operação do sistema foram reestabelecidas, sendo o reator monitorado até ser verificado novo estado estacionário, quando foi novamente mudada a carga orgânica aplicada.

Tabela 4.2- Cargas Orgânicas aplicadas no RAHLF

S_0 (mgDQO.L ⁻¹)	CO_i^1 (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)	CO_c^1 (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)	CO_i^2 (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)	CO_c^2 (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)
200	0,35	1,06	0,88	2,64
1000	1,75	5,27	4,39	13,20
2000	3,52		8,77	

S_0 = concentração de matéria orgânica afluente, medida como DQO;

¹ = cálculo baseado no volume total de 1991 mL;

² = cálculo baseado no volume de escoamento de 796 mL;

CO_i = carga orgânica volumétrica inicial;

CO_c = carga de choque orgânica.

Durante as operações em estado estacionário, foram realizadas análises de concentração de matéria orgânica (DQO) afluyente e efluente (bruta e filtrada), ácidos voláteis totais, alcalinidade, pH e cromatografia gasosa, três vezes por semana, de acordo com os métodos citados anteriormente. Foram, também, realizadas análises de Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV), Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV). Porém, os valores desses parâmetros encontraram-se abaixo do limite mínimo de detecção do método utilizado.

Para os experimentos com aplicação de cargas de choque orgânicas, foram realizadas análises horárias de DQO efluente (bruta e filtrada), pH, alcalinidade, ácidos voláteis totais e composição do biogás (BORJA & BANKS 1995). Tais parâmetros foram monitorados durante período equivalente a três vezes o tempo de detenção hidráulica (baseado no volume de escoamento) aplicado ao sistema, com o objetivo de obter-se toda a resposta do reator à perturbação, de acordo com estudos hidrodinâmicos com traçadores realizados previamente no reator (CABRAL, 1995).

O sistema foi operado com substrato sintético à base de carboidratos até ser atingida sua capacidade de carregamento, quando foram aplicadas novas condições experimentais.

4.7.2 Operação do reator com substrato sintético contendo ácidos voláteis e metanol

Na segunda etapa do trabalho experimental, o Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) foi operado com vazão constante de, aproximadamente, $2,6 \text{ L.d}^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica de cerca de 7h (baseado no volume de escoamento). O substrato sintético utilizado está descrito na Tabela 4.3. Foi usado, como inóculo, lodo de reator UASB tratando efluente de indústria de papel KRAFT.

Tabela 4.3: Composição do substrato com ácidos voláteis e metanol como fontes de carbono . Fonte: adaptado de Del Nery (1992).

Composto	Concentração (mg/L)
Acetato de sódio	2000,0
Ácido propiônico	170
Ácido butírico	310
Metanol	2,2 mL/L
Sulfato de níquel	1,0
Sulfato ferroso	5,0
Cloreto férrico	0,5
Cloreto de cálcio	47,0
Cloreto de cobalto	0,08
Óxido de selênio	0,07
Fosfato de potássio monobásico	8,5
Fosfato de potássio dibásico	21,7
Bicarbonato de sódio	2000,0
Cloreto de amônia	222,0
Fosfato de sódio dibásico	33,4

Como descrito anteriormente, o reator foi operado com diferentes concentrações afluentes de matéria orgânica (DQO) de acordo com a Tabela 4.4. Para cada carga orgânica aplicada, após ser atingido o estado estacionário, foram realizados os perfis de concentração de DQO e, posteriormente, aplicadas as cargas de choque orgânicas.

Tabela 4.4 - Valores das cargas orgânicas aplicadas ao sistema

So	Sc	CO _i ¹	CO _i ²	CO _c ¹	CO _c ²
(mgDQO.L ⁻¹)	(mgDQO.L ⁻¹)	(KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	(KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	(KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	(KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)
2000	5244	2,61	6,52	6,83	17,10
3000	8447	3,91	9,40	11,0	27,52
4000	12400	5,21	13,03	16,16	40,40
5000	14450	6,52	16,30	18,83	47,10

¹ – Cálculos baseados no volume total de 1995 mL

² – Cálculos baseados no volume de escoamento de 798 mL

Onde:

So – concentração de matéria orgânica inicial (mgDQO.L⁻¹);

Sc – sobrecarga orgânica (mgDQO.L⁻¹);

CO_i – carga orgânica volumétrica inicial, (KgDQO.m⁻³.d⁻¹);

CO_c – carga de choque orgânica (KgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Os métodos utilizados para realização das análises físico-químicas, durante os períodos de operação em estado estacionário e transiente (experimentos com cargas de choque), foram identicos aos descritas no ítem 4.7.1.

Após a aplicação de todas as cargas orgânicas previstas, foram realizadas as análises microbiológicas, como descrito anteriormente, e finalizada a etapa experimental do trabalho.

4.8 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS APARENTES

Os parâmetros cinéticos aparentes foram estimados considerando-se o reator como tubular ideal, de acordo com estudos hidrodinâmicos realizados previamente (CABRAL, 1995; DE NARDI, 1997).

A partir de balanço de massa em estado estacionário (ZAIAT & FORESTI, 1997), tem-se:

$$R_{obs} = \frac{-\varepsilon \cdot v_s}{D} \cdot \frac{dS}{d(L/D)} \quad (4.1)$$

Nessa expressão R_{obs} é a velocidade observada de consumo de substrato; ε , a porosidade do leito; v_s , a velocidade superficial do líquido; D , o diâmetro do reator; S a concentração de DQO na fase líquida, ao longo da posição longitudinal.

4.8.1 Ajuste de modelo cinético de ordem zero

O ajuste foi realizado a partir da expressão cinética de ordem zero, equação (4.2):

$$r_0^{app} = K_0^{app} \quad (4.2)$$

Nessa equação, r_0^{app} é a velocidade específica aparente de utilização de substrato e K_0^{app} é a constante cinética aparente de ordem zero.

Igualando-se as equações (4.1) e (4.2) e integrando-se, obtém-se a expressão linearizada (4.3)

$$(S - S_0) = \frac{K_0^{app} \cdot D}{\varepsilon \cdot v_s} (L / D) \quad (4.3)$$

A partir dos gráficos de $(S - S_0)$ em função de (L/D) , são obtidos os valores de K_0^{app} .

4.8.2 Ajuste de modelo cinético de primeira ordem

O ajuste foi realizado a partir da expressão cinética de primeira ordem, equação (4.4):

$$r_1^{app} = K_1^{app} \cdot S \quad (4.4)$$

Nessa equação, r_1^{app} é a velocidade específica aparente de utilização de substrato; S , é a concentração de substrato; e K_1^{app} é a constante cinética aparente de segunda ordem.

Igualando-se as equações (4.1) e (4.4) e integrando-se, obtém-se a expressão (4.5)

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = -\frac{K_1^{app} \cdot D}{\varepsilon \cdot v_s} (L / D) \quad (4.5)$$

A partir dos gráficos de $\ln(S/S_0)$ em função de (L/D) , utilizando-se os dados de perfil de DQO ao longo do comprimento do reator, obtêm-se os valores de K_1^{app} .

4.8.3 Ajuste de modelo cinético de segunda ordem

Para o modelo cinético de segunda ordem, o ajuste aos dados experimentais foi realizado de forma semelhante a descrita anteriormente. A cinética de segunda ordem é descrita de acordo com a equação (4.6).

$$r_2^{app} = K_2^{app} \cdot S^2 \quad (4.6)$$

Nessa equação, r_2^{app} é a velocidade específica aparente de utilização de substrato; S , é a concentração de substrato; e K_2^{app} é a constante cinética aparente de segunda ordem.

Igualando-se as equações (4.1) e (4.6) e integrando-se, obtém-se a expressão (4.7).

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} = - \frac{K_2^{app} \cdot D}{\varepsilon \cdot v_s} \cdot (L / D) \quad (4.7)$$

Os valores de K_2^{app} são, dessa forma, obtidos a partir dos gráficos de $(1/S - 1/S_0)$ em função de (L/D) .

4.8.4 Ajuste de modelo cinético de Monod

O modelo cinético de Monod é descrito pela expressão (4.8).

$$r_{obs} = r_{max} \frac{S}{K_s^{app} + S} \quad (4.8)$$

Nessa equação, r_{obs} é a velocidade específica observada de utilização de substrato; S , é a concentração de substrato; r_{max}^{app} é a velocidade específica máxima aparente de utilização de substrato e K_s^{app} é a constante aparente de saturação de substrato.

Igualando-se as equações (4.1) e (4.8) e integrando-se, obtém-se a expressão linearizada (4.9).

$$\frac{\ln(S_0 / S)}{(S_0 - S)} = - \left[\frac{r_{max}^{app} \cdot D}{\epsilon v_s \cdot K_s^{app}} \cdot \frac{(L / D)}{(S_0 - S)} + \frac{1}{K_s^{app}} \right] \quad (4.9)$$

A partir dos gráficos de $(L/D)/(S_0-S)$ em função de $\ln(S_0/S)/(S_0-S)$, são obtidos os parâmetros cinéticos aparentes r_{max}^{app} e K_s^{app} .

4.9 CÁLCULO DA MASSA DE MATÉRIA ORGÂNICA REMOVIDA, MEDIDA COMO DQO, DURANTE OS EXPERIMENTOS COM CARGAS DE CHOQUE

Para o cálculo da massa removida foi considerado tempo (t^*) definido como o tempo equivalente ao período onde todo o efeito da carga de choque foi representado nas curvas respostas, variando para os experimentos realizados (Tabela 4.5). A massa removida foi calculada a partir da diferença entre os valores de massas afluentes e efluentes.

Tabela 4.5 – Valores de t^* para os experimentos realizados

Experimento	t^* (h)
1 ($DQO_A = 2000 \text{ mg.L}^{-1}$)	17
2 ($DQO_A = 3000 \text{ mg.L}^{-1}$)	13
3 ($DQO_A = 4000 \text{ mg.L}^{-1}$)	15
4 ($DQO_A = 5000 \text{ mg.L}^{-1}$)	15

(a) Cálculo da massa afluentes (M_A)

A massa afluentes aplicada ao sistema, durante os experimentos com carga de choque, foi calculada a partir da integração da curva de concentração afluentes (S_0) em função do tempo (t). Considerou-se o tempo $t = 0$, o momento do início da aplicação da carga de choque. A integral da curva é apresentada na equação (4.10) e um esquema da curva de entrada no reator de concentração de matéria orgânica em função do tempo na Figura 4.3

Figura 4.3: Esquema da curva de entrada no reator de concentração de matéria orgânica em função do tempo durante experimentos com aplicação de carga de choque.

$$M_A = \left[\int_{t_0}^t S_c \cdot dt + \int_t^{t^*} S dt \right] \cdot Q \quad (4.10)$$

Como S_c e S são constantes, resolvendo a integral da equação (4.10), tem-se:

$$M_A = [S_c(t^* - t_0) + S(t^* - t)] \cdot Q \quad (4.11)$$

Onde:

M_A = massa afluyente (g);

S = concentração de matéria orgânica em operação normal (mgDQO.L⁻¹);

S_c = concentração de matéria orgânica na carga de choque (mgDQO.L⁻¹);

Q = vazão volumétrica (L.h⁻¹)

(b) Cálculo da massa efluente (M_E)

A massa efluente foi calculada integrando-se as curvas respostas obtidas durante os experimentos com aplicação de carga de choque. A

integração da curva foi realizada considerando-se o tempo t^* (Tabela 4.5) para cada experimento, que representou a resposta real da sistema à perturbação.

$$M_E = \left[\int_{t_0}^{t^*} S \, dt \right] \cdot Q \quad (4.12)$$

A partir dos valores calculados das massas afluentes e efluentes, foram obtidos os valores da massa removida (M_R), de acordo com a equação (4.13).

$$M_R = M_A - M_E \quad (4.13)$$

Foi calculada, então, a massa removida por unidade de tempo, por

$$W = \frac{M_R}{V_u \cdot t^*} \quad (4.14)$$

unidade de volume (W), de acordo com a equação (4.14).

Onde:

W = massa removida por unidade de tempo por unidade de volume ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$);

V_u = volume útil, equivalente a 1995 mL;

4.10 MODELAÇÃO DA RESPOSTA DO REATOR A SOBRECARGA ORGÂNICA

Com o objetivo de descrever matematicamente as respostas do sistema as cargas de choque, os dados foram tratados de maneira a tentar ajustar um modelo matemático que melhor represente essas respostas. Tais resultados estão apresentados no próximo capítulo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OPERAÇÃO COM SUBSTRATO SINTÉTICO À BASE DE CARBOIDRATOS

5.1.1 Concentração de matéria orgânica afluenta de aproximadamente 200 mgDQO.L⁻¹

Nessa etapa inicial do trabalho, o reator foi operado com concentração de matéria orgânica afluenta, medida como DQO, de aproximadamente 200 mg.L⁻¹

Na Figura 5.1 são apresentados os valores obtidos para a concentração de matéria orgânica, medida como DQO, efluente (não filtrada e filtrada) em função do tempo.

Figura 5.1: Valores de DQO efluente (não filtrada e filtrada) durante a operação do reator com DQO_A de aproximadamente 200 mg.L^{-1} . Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

A partir da análise da Figura 5.1 pode-se verificar oscilação nos valores de DQO efluente, tanto não filtrada quanto filtrada, nos primeiros 15 dias de operação. Nesse período, a DQO efluente não filtrada foi de $45 \pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$ (máximo de 80 mg.L^{-1} e mínimo de 15 mg.L^{-1}) e a DQO filtrada de $36 \pm 19 \text{ mg.L}^{-1}$ (máximo de 74 mg.L^{-1} e mínimo de 11 mg.L^{-1}). Após o 15º dia de operação a DQO não filtrada apresentou valor de $16 \pm 7 \text{ mg.L}^{-1}$ (máximo de 31 mg.L^{-1} e mínimo de 7 mg.L^{-1}) a DQO filtrada de $11 \pm 8 \text{ mg.L}^{-1}$ (máximo de 31 mg.L^{-1} e mínimo de 2 mg.L^{-1}), indicando estabilidade operacional.

Comparando-se os valores de DQO não filtrada e filtrada observa-se que não ocorreram variações significativas dos mesmos. Esse fato indica um baixo arraste de biomassa (sólidos em suspensão voláteis) aderida na espuma de poliuretano, confirmado pela análise de SSV no efluente, cujas concentrações apresentaram-se abaixo do limite mínimo de detecção do método.

Os picos observados na Figura 5.1 podem estar relacionados com problemas operacionais. Foi observado que o nível do líquido no reator e a produção de gás são parâmetros relacionados entre si, e que apresentaram

variações sensíveis ao longo do período de operação. A baixa concentração de DQO aplicada nesse experimento resultou na baixa produção de gás, que não adquiriu pressão suficiente para expulsar o líquido presente no tubo de coleta. Esse tubo para coleta do gás foi, inicialmente, perfurado apenas na parte superior, para evitar que o líquido entrasse no mesmo, e atravessasse o reator, percorrendo um caminho preferencial. Como foi verificado o problema de carreamento de líquido para o tubo e seu aprisionamento, devido à baixa pressão de gás, foi necessário perfurar o tubo na sua parte inferior inicial, para garantir melhor escoamento do líquido, evitando-se caminhos preferenciais pelo tubo de coleta de gás.

Os valores calculados para as eficiências de remoção de DQO não filtrada e filtrada em função do tempo são apresentados na Figura 5.2. Foram observadas variações da eficiência durante o início da operação e os valores tornaram-se mais estáveis após o 15º dia.

Figura 5.2: Eficiência de remoção de DQO não filtrada e filtrada durante a operação do reator com DQO_A de aproximadamente 200 mg.L^{-1} . Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

No 35º dia de operação, devido a problemas causados pela rápida proliferação de material extracelular, causando entupimento no reator.

Dessa forma o reator foi desmontado e o tubo de coleta retirado para ser perfurado em sua geratriz inferior.

Na Figura 5.3, são apresentados os valores de ácidos voláteis em função do tempo. Os resultados confirmam os fatos discutidos anteriormente. O pico no valor de ácidos voláteis observado no 10º dia de operação foi, possivelmente, devido a problemas com a amostragem.

Figura 5.3. Valores de ácidos voláteis no efluente em função do tempo

Após atingida a estabilidade operacional, procedeu-se à coleta de amostras para a obtenção do perfil de DQO (31º dia de operação) em função do comprimento do reator. As amostras foram coletadas em pontos intermediários ao longo do comprimento do reator na razão comprimento/diâmetro (L/D) de 4, 8, 12, 16 e 20. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.4.

Figura 5.4: Perfil de DQO ao longo do comprimento do reator, durante a operação do reator com DQO_A de aproximadamente 200 mg.L^{-1} . Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Analisando-se a curva do perfil de DQO da Figura 5.4 pode-se observar queda gradual no valor medido de DQO efluente filtrada, até $L/D = 8$. Depois desse ponto, a diminuição do valor medido tornou-se menos acentuada, indicando que praticamente toda a degradação do substrato ocorreu até $L/D = 8$, o que equivale ao tempo de detenção de 2,1 horas. Esse fato sugere que, devido às diferentes concentrações de substrato e de produtos intermediários, diferentes populações poderão se desenvolver em regiões distintas do reator.

No gráfico da Figura 5.5, pode-se observar que a percentagem de CH_4 no biogás efluente apresentou valor mínimo de 86% e máximo de 94%. Apesar desses valores apresentarem-se em faixa considerada boa, indicando boa atividade metanogênica, vários problemas foram detectados no sistema de coleta de gás. Durante a maior parte do experimento, foram detectados pequenas variações nesses valores, mesmo após o 15º dia de operação, quando já havia sido verificada estabilidade nos valores medidos de DQO e ácidos voláteis.

A baixa pressão de gás no sistema de coleta, possivelmente permitia a entrada de ar, interferindo nas amostras coletadas. Além disso, o gás não

5.1.1.1 Experimento com aplicação da carga de choque orgânica

Foi aplicada carga de choque orgânica equivalente a três vezes o valor da DQO afluente (aproximadamente 600 mg/L), durante período de 5 horas, perfazendo sobrecarga orgânica equivalente a aproximadamente 2,64 Kg DQO.m⁻³.d⁻¹ (baseada no volume de escoamento de 796 mL). Os resultados obtidos para a carga de choque orgânica são apresentados na Figura 5.6.

Figura 5.6: Valores de DQO efluente não filtrada e filtrada durante a aplicação da carga de choque ($DQO_A = 600 \text{ mg.L}^{-1}$). Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Analisando-se a Figura 5.6, verifica-se que, durante o período de aplicação da carga de choque, não ocorreram mudanças significativas nos valores de DQO efluente (não filtrada e filtrada). Após 7h do início do experimento com sobrecarga orgânica, observou-se queda brusca dos valores desses parâmetros, que permaneceram inferiores aos limites de detecção do método. Tal fato pode estar relacionado ao aumento da concentração de matéria orgânica afluente, na forma de substrato

facilmente degradável, resultando em aumento na velocidade de reação e, conseqüentemente, maior eficiência no processo de digestão anaeróbia.

Não foi observada a presença de sólidos voláteis no efluente, uma vez que os valores de DQO efluente não filtrada e filtrada não variaram significativamente. Tal fato foi verificado através da realização da análise de sólidos suspensos voláteis (SSV), cujos valores mantiveram-se, também, abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado.

Após o restabelecimento das condições iniciais de operação, foi aplicada nova concentração de matéria orgânica afluenta (medida como DQO), descrita no próximo item.

5.1.2 Concentração de matéria orgânica afluenta (DQO) de aproximadamente 1000 mg/L

Após a mudança da concentração de DQO afluenta para aproximadamente 1000 mg.L⁻¹, verificou-se que o arraste de líquido no coletor de gás continuou. Observou-se, também, que tal fato estava relacionado com a proliferação de "material branco leitoso", nas duas primeiras seções do reator. Esse material provocava o entupimento parcial do leito do reator e aumento no nível de líquido o que, por sua vez, acarretava o arraste de líquido para o tubo de coleta de gás, e a formação de caminhos preferencias no reator. Para tentar evitar o problema do arraste do líquido no sistema de coleta de biogás, foi feita uma modificação nesse sistema, que passou a ser localizado na entrada e não na saída do reator, como inicialmente previsto.

O reator foi operado durante 30 dias, com DQO afluenta de aproximadamente 1000 mg.L⁻¹, porém, sempre foram detectados problemas no nível de líquido, decorrentes da presença do material anteriormente citado. Após esse período, ocorreu a colmatação da primeira seção do leito do reator, como pode ser verificado na Figura 5.7.

(a)

$L/D = 4$ $L/D = 8$ $L/D = 12$ $L/D = 16$

(b)

Figura 5.7: (a) Foto do leito do reator compactado; (b) foto das matrizes porosas coletadas nos pontos de amostragem intermediários ($L/D = 4, 8, 12, 16$). Operação com $DQO_A \sim 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ e substrato sintético contendo carboidratos com fonte de carbono.

Na Figura 5.7 (a), pode-se verificar o leito do reator compactado e, na Figura 5.7 (b), são mostradas matrizes de espuma com células imobilizadas coletadas nos pontos de amostragem intermediários ($L/D = 4, 8, 12, 16$).

Foram realizadas análises de microscopia ótica, com o objetivo de tentar caracterizar tal material gelatinoso, porém, não foram obtidos resultados conclusivos, pois o método utilizado mostrou-se inadequado. Como o objetivo proposto no início do trabalho deveria ser cumprido em tempo limitado, optou-se pela continuidade dos trabalhos experimentais.

Devido ao problema de compactação do leito, citado anteriormente, o reator foi reinoculado e foi iniciada uma nova operação, com DQO afluente de aproximadamente 1000 mg.L^{-1} .

Para tentar solucionar o problema da proliferação do material branco, que supos-se ser derivado da atividade acidogênica, foi adicionado sulfato de sódio, para obter-se concentração de 50 mg.L^{-1} de sulfato no afluente, até que o reator atingisse uma eficiência em torno de 80%, tornando-se operacionalmente mais estável. Após esse período, a concentração de sulfato no afluente foi aumentada para 100 mg.L^{-1} .

De acordo com pesquisas anteriores (VAZOLLER et. al., 1996), a presença de sulfato em concentrações baixas pode favorecer a via metabólica que leva à formação de acetato, sem que haja a formação de grandes quantidades de polímeros extra-celulares. Essa hipótese não está comprovada em definitivo. É possível que a ocorrência ou não do fenômeno observado dependa da composição do substrato. Porém, a adição de sulfato (com concentração equivalente a 100 mg.L^{-1}) teve por objetivo, interferir na via metabólica que leva à formação dos polímeros extra-celulares.

Na Figura 5.8 são apresentados os dados obtidos para a DQO efluente (não filtrada e filtrada) em função do tempo.

Figura 5.8: Dados de DQO efluente (não filtrada e filtrada) em função do tempo, durante operação com $DQO_A \sim 1000 \text{ mg.L}^{-1}$. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Analisando-se a Figura 5.8 pode-se verificar a queda nos valores de DQO efluente não filtrada e filtrada, nos primeiros 15 dias de operação. Nesse período, a DQO efluente não filtrada foi de $176 \pm 96 \text{ mg.L}^{-1}$ (máximo de 351 mg.L^{-1} e mínimo de 69 mg.L^{-1}) e a DQO filtrada de $139 \pm 98 \text{ mg.L}^{-1}$ (máximo de 314 mg.L^{-1} e mínimo de 35 mg.L^{-1}). No 12º dia de operação, observou-se aumento significativo nos valores de DQO efluente (não filtrada e filtrada), devido a problemas operacionais relacionados ao bombeamento do substrato. Após o 15º dia de operação, a DQO não filtrada apresentou valor de $72 \pm 14 \text{ mg.L}^{-1}$ (máximo de 109 mg.L^{-1} e mínimo de 55 mg.L^{-1}) e a DQO filtrada de $53 \pm 16 \text{ mg.L}^{-1}$ (máximo de 81 mg.L^{-1} e mínimo de 38 mg.L^{-1}), indicando estabilidade operacional.

Comparando-se os valores de DQO não filtrada e filtrada observa-se que não ocorreram variações significativas, indicando baixo arraste da biomassa (sólidos em suspensão voláteis) aderida à espuma de poliuretano. Esse fato foi confirmado pela análise de SSV do efluente, cujas concentrações se apresentaram abaixo do limite mínimo de detecção do método.

Os valores calculados de eficiência de remoção de DQO em função do tempo, são apresentados na Figura 5.9. Foram observadas variações da eficiência até o 15º dia de operação, a partir do qual o reator tornou-se mais estável. No 12º dia de operação, observou-se queda na eficiência de remoção devido ao problema já citado anteriormente.

Figura 5.9: Eficiência de remoção de DQO não filtrada e filtrada, durante operação com $DQO_A \sim 1000 \text{ mg.L}^{-1}$. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização

Os valores de ácidos voláteis (efluente), em função do tempo, são apresentados na Figura 5.10. Pode-se observar maior estabilidade desses valores a partir do 15º dia de operação, confirmando assim a estabilidade operacional do sistema.

Figura 5.10: Valores de ácidos voláteis em função do tempo, durante operação com $DQO_A \sim 1000 \text{ mg/L}$. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Não foram observadas variações consideráveis nos valores obtidos para alcalinidade. Os valores de alcalinidade a bicarbonato afluente foram de $538 \pm 29 \text{ mg.L}^{-1}$ de CaCO_3 e efluente de $589 \pm 26 \text{ mg.L}^{-1}$ de CaCO_3 . A geração de alcalinidade a bicarbonato confirma a estabilidade operacional da sistema.

Na Figura 5.11 são apresentados os valores de porcentagem de metano em função do tempo.

Figura 5.11: Porcentagem de CH₄ em função do tempo, durante operação com DQO_A ~ 1000 mg/L. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização

Os valores de porcentagem de CH₄ no biogás, oscilaram entre 63 e 76%, tornando-se mais estáveis a partir do 15º dia de operação. A confiabilidade dos valores da concentração de metano foi prejudicada pela persistente presença de líquido no sistema de coleta de gás. Esses resultados, portanto, não representam, de forma adequada, a estabilidade de operação do reator.

A partir dos resultados apresentados, pode-se verificar que o reator apresentou período de partida relativamente curto, aproximadamente 15 dias. Porém, apresentou problemas com o sistema de coleta de gás, prejudicando, assim, a obtenção dos valores da concentração de metano.

Após atingida a estabilidade operacional, procedeu-se à coleta de amostras para a obtenção do perfil de DQO (19º dia de operação) em função do comprimento do reator. As amostras foram coletadas em pontos intermediários, ao longo do comprimento do reator, na razão comprimento/diâmetro (L/D) de 4, 8, 12, 16 e 20. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.12.

Figura 5.12: Perfil de DQO ao longo do comprimento do reator, durante operação com $DQO_A \sim 1000$ mg/L. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Analisando-se a curva do perfil de DQO pode-se observar queda gradual nos valores de DQO ao longo do comprimento do reator. Após a obtenção dos resultados do perfil de DQO, foi aplicada carga de choque orgânica igual a três vezes o valor da carga em estado estacionário, através do aumento correspondente da concentração de DQO afluente. Essa carga de choque foi equivalente à carga orgânica (CO) de aproximadamente 13,20 Kg DQO.m⁻³ dia (baseada no volume de escoamento de 796 mL), tendo sido aplicada durante um período de cinco horas, semelhante ao tempo de detenção hidráulica do sistema.

5.1.2.1 Experimento com aplicação da carga de choque

Os resultados obtidos durante o experimento com aplicação da carga de choque são apresentados nas Figuras 5.13 e 5.14.

Figura 5.13: Valores de DQO efluente (não filtrada e filtrada) e de ácidos voláteis no efluente, obtidos durante a carga de choque. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Figura 5.14: Valores de porcentagem de CH_4 obtidos durante a carga de choque. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

A partir da análise dos resultados de DQO não filtrada e filtrada e ácidos voláteis no efluente, pode-se verificar o aumento dos valores desses parâmetros até aproximadamente 8h do início da carga de choque. Após esse tempo, verifica-se a diminuição da concentração da DQO não filtrada e filtrada, bem como dos ácidos voláteis. Os valores obtidos após 24h do início do experimento com a carga de choque indicam que, apesar do sistema ter sido inicialmente afetado por essa perturbação, houve aparentemente recuperação do mesmo embora esse fato tenha sido verificado com uma amostra após 24 horas. Não foram coletadas amostras do ponto de 10h até 24h porque, baseado nos resultados obtidos no experimento para $DQO_A = 200 \text{ mg.L}^{-1}$, imaginou-se que as amostras coletadas durante o período correspondente a duas vezes o tempo de detenção hidráulica seriam suficientes para verificar o efeito da carga de choque no processo. Porém, os resultados obtidos indicam que as amostragens devem ser realizadas durante período de tempo mais longo para que se possa melhor monitorar a resposta do sistema a sobrecargas orgânicas.

A forma das curvas obtidas nos gráficos de DQO e ácidos voláteis indicam possível comportamento de escoamento tipo pistonado, fato este que pode ser melhor verificado se as amostras forem coletadas durante um período de tempo maior, equivalente a três vezes o tempo de detenção hidráulica, de acordo com estudos hidrodinâmicos previamente realizados no reator (CABRAL, 1995).

Na Figura 5.14, são apresentados os resultados de porcentagem de CH_4 . Analisando-se tais valores observa-se que, a variação não foi significativa (90 a 93%), indicando que, possivelmente, tal parâmetro não foi afetado pela sobrecarga orgânica.

Os resultados obtidos durante o período da aplicação da carga de choque indicam que ocorreu aumento das concentrações de DQO efluente e de ácidos voláteis porém, o reator recuperou a sua eficiência operacional no período de 24 horas. Foi verificada a necessidade da coleta de amostras durante período de tempo maior, para que todo o efeito da carga de choque

possa ser adequadamente observado. Os valores obtidos para porcentagem de metano indicaram que não houve desbalanceamento do processo.

A utilização de sulfato, na concentração de 50 mg.L^{-1} não foi eficiente para evitar a proliferação do material extracelular citado anteriormente. Dessa forma, optou-se por elevar-se sua concentração para 100 mg.L^{-1} , numa nova tentativa de controle da formação desse material.

No próximo item são apresentados os resultados iniciais da operação do sistema com $\text{DQO}_A \sim 2000 \text{ mg.L}^{-1}$.

5.1.3 Concentração de matéria orgânica afluyente de aproximadamente $2000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$

Na Figura 5.15 são apresentados os resultados iniciais para a operação com $\text{DQO}_A \sim 2000 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 5.15: valores de DQO afluyente e efluente não filtrada e filtrada obtidos durante a operação do reator com $\text{DQO}_A \sim 2000 \text{ mg.L}^{-1}$. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Figura 5.16: Valores de concentração de ácidos voláteis no efluente obtidos durante a operação do reator com $DQO_A \sim 2000 \text{ mg.L}^{-1}$. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Analisando-se os gráficos das Figuras 5.15 e 5.16, referentes aos valores de DQO e eficiência de remoção, pode-se verificar a queda nesses valores até o 8º dia de operação, após o qual o sistema apresentou instabilidade operacional.

Durante essa fase de operação, observou-se rápida formação do “material branco” extracelular, em comparação com as demais operações ($DQO_A \sim 200 \text{ mg.L}^{-1}$ e $DQO_A \sim 1000 \text{ mg.L}^{-1}$). Esse material espalhou-se ao longo do comprimento do reator, ocupando grande parte do mesmo. Devido a este fato, o nível do líquido no interior do reator aumentou, e como consequência, o sistema de coleta de gás foi preenchido com líquido. Esse colapso do sistema explica os aumentos nos valores de DQO efluente.

Foi necessário abrir o reator para desentupimento do mesmo. Verificou-se, então, que o sistema de coleta de gás estava também entupido com o “material branco”. A operação do sistema foi interrompida na tentativa de solucionar os problemas citados.

A realização da etapa experimental foi, de certa forma, prejudicada por problemas operacionais inerentes ao processo anaeróbio e pela

configuração do reator. Tais problemas, porém, respondem ao objetivo principal dessa pesquisa que é o de estabelecer os limites operacionais do reator RAHLF.

Deve-se considerar, no entanto, que a composição do substrato e não apenas sua concentração, é também fator determinante no desempenho, uma vez que define as populações que participam do processo, bem como seus produtos metabólicos.

Os problemas operacionais observados foram os seguintes:

- dificuldade no controle das pressões internas de gás. As variações de pressão provocaram afogamento do leito ou drenagem do reator;
- colmatção do leito devido à formação de material gelatinoso não caracterizado.

Um dos problemas mais constantes foi a entrada de líquido no sistema de coleta de gás que, apesar de não ter afetado o desempenho do reator, interferiu nas medidas de concentração de biogás. Para tentar sanar tal problema, modificou-se a configuração do coletor de gás, que passou a ser localizado na saída do reator. Dessa forma, esperava-se evitar que entupimentos parciais no leito do reator provocassem a inundação do coletor de gás. Tal objetivo não foi alcançado, uma vez que o problema persistiu durante a operação do sistema.

Nos experimentos seguintes, foi utilizado reator com nova configuração de coleta de gás (Figura 4.2). O reator foi totalmente preenchido com as matrizes de espuma de poliuretano com lodo imobilizado. O nível do líquido foi controlado através de selo hídrico, para que se formasse uma camada de gás, sendo este coletado em três pontos na parte superior e ao longo do comprimento do reator.

A formação do “material branco”, já citado anteriormente, foi um dos problemas mais graves detectados durante a operação do sistema. Para $DQO_A \sim 2000 \text{ mg.L}^{-1}$, foi observada uma grande proliferação desse material, afetando o desempenho do sistema devido à formação de caminhos preferenciais e tendo, como consequência, o colapso do reator nessas condições. Dessa forma, verificou-se que, a utilização do sulfato, em

concentrações de 50 e 100 mg.L⁻¹, não foi eficiente no controle da proliferação do "material branco" no reator. Para tentar solucionar tal problema foram testadas duas alternativas:

(a) O reator foi operado nas mesmas condições utilizadas para a operação com DQO_A ~ 2000 mg.L⁻¹, porém com aumento no tempo de detenção hidráulico para aproximadamente 7 horas. O objetivo era verificar se o colapso do sistema, observado na operação anterior, fôra causado pelo desbalanceamento do processo no primeiro segmento do reator, devido à elevada carga orgânica ali aplicada;

(b) operação do sistema com substrato modificado, com ácidos voláteis (acético, propiônico e butírico) e metanol como fontes de carbono (Tabela 4.2), para verificar se a proliferação do "material branco", citado anteriormente, foi devida à composição do substrato.

5.1.4 Concentração da matéria orgânica afluyente de aproximadamente 2000 mgDQO.L⁻¹ e tempo de detenção hidráulica modificado (7 horas)

Nessa etapa, o reator foi operado com tempo de detenção de aproximadamente sete horas, DQO_A= 2000 mg.L⁻¹ e carga orgânica equivalente a 6,5 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹. Foi utilizado o mesmo substrato, tendo como fontes de carbono glicose, sacarose e amido. O objetivo desta etapa foi o de verificar se, durante a operação anterior (tempo de detenção de 5 horas), o colapso do reator foi devido ao desbalanceamento do processo. Os resultados de DQO efluente (não filtrada e filtrada), eficiência de remoção de DQO e ácidos voláteis são apresentados nas Figuras 5.17; 5.18 e 5.19 respectivamente.

Figura 5.17 : Valores medidos de DQO efluente (não filtrada e filtrada) em função do tempo obtidos durante operação com $DQO_A \sim 2000 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica de 7 h. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Figura 5.18: Valores calculados de eficiência de remoção de DQO não filtrada e filtrada em função do tempo obtidos durante operação com $DQO_A \sim 2000 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica de 7 h. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Figura 5.19: Valores da concentração de ácidos voláteis no efluente em função do tempo obtidos durante operação com $DQO_A \sim 2000 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica de 7 h. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Como pode ser observado a partir das Figuras que mostram os perfis de DQO e eficiência de remoção de DQO, durante os vinte e quatro dias de operação, os valores de DQO efluente (não filtrada e filtrada) mantiveram-se em torno de 1000 mg.L^{-1} e a eficiência de remoção de DQO em torno de 60%. Por outro lado, os valores de ácidos voláteis apresentaram queda durante o período de operação.

Nesse experimento, foi observada a formação do mesmo material gelatinoso extracelular já citado anteriormente. No décimo primeiro dia de operação, foi necessário limpar o leito do reator para retirada do material. Porém, não foi observada melhora da eficiência de remoção de DQO e, após o vigésimo quarto dia de operação, ocorreu a colmatação do leito sendo, dessa forma, comprometidas as condições operacionais.

Durante a operação do reator com substrato facilmente degradável (glicose, sacarose e amido), ocorreu grande formação de material extracelular que interferiu nas condições operacionais do sistema. Para DQO

afluente em torno de 2000 mg.L^{-1} e carga orgânica de $8,77 \text{ KgDQO.m}^{-3}.\text{d}$ (baseada no volume de escoamento), ocorreu o colapso do sistema, verificado através da baixa remoção de DQO, instabilidade nos valores de ácidos voláteis e colmatção do leito do reator.

Conclui-se, desse fato, que o Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) não se constitui em reator anaeróbio adequado para o tratamento desse tipo de água residuária para altas concentrações de DQO. Por outro lado, para concentrações afluentes iguais ou inferiores a 1000 mg.L^{-1} , o reator mostrou excepcional eficiência tanto nas condições normais de operação, quanto durante e após a aplicação da carga de choque orgânica.

A estratégia de aumento do tempo de detenção hidráulica de 5 h para 7 h não foi suficiente para evitar o colapso do sistema. A grande proliferação do material extracelular foi o principal causador da colmatção do leito do reator, impossibilitando a continuidade da operação do sistema nessas condições. Portanto, o desbalanceamento do processo não foi decorrente das cargas orgânicas aplicadas, e sim, da rápida formação desse material, provocando a colmatção do leito.

O interesse em dar continuidade ao trabalho sobre o efeito de cargas de choque orgânicas, aliado ao fato de que sistemas de duas fases apresentam enorme potencial de uso no tratamento de afluentes facilmente acidificáveis, levou à mudança na composição do substrato.

Sabe-se que os reatores da fase metanogênica são alimentados principalmente por ácidos voláteis. Dessa maneira, foi utilizado um substrato com nova composição, tendo como fontes de carbono ácidos voláteis e metanol (Tabela 4.2).

Dessa forma, o reator foi reinoculado utilizando-se lodo proveniente de reator anaeróbio tratando efluente de indústria de papel reciclado. Optou-se por essa mudança de inóculo uma vez que o reator anaeróbio, onde foram coletados os inóculos anteriores, encontrava-se fora de operação.

5.2 OPERAÇÃO COM SUBSTRATO SINTÉTICO CONTENDO ÁCIDOS VOLÁTEIS E METANOL E TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA DE 7 HORAS

Nos experimentos realizados utilizando-se substrato sintético com metanol e ácidos voláteis como principais fontes de carbono, foram testadas quatro concentrações diferentes de matéria orgânica afluenta (2000, 3000, 4000 e 5000 mg.L⁻¹), medidas como DQO, e as respectivas sobrecargas orgânicas.

Nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 apresentam-se os valores obtidos, durante a operação do sistema anterior à aplicação das sobrecargas orgânicas, de DQO efluente filtrada, ácidos voláteis no efluente e porcentagem de CH₄ no biogás para as quatro concentrações aplicadas.

Tais figuras foram construídas com o objetivo de verificar-se o efeito do aumento na concentração de matéria orgânica afluenta no desempenho e estabilidade do sistema, bem como evitar-se que o texto se tornasse repetitivo. Nesses gráficos são apresentados os principais resultados, estando os demais listados nas Tabelas do Apêndice.

Figura 5.20: Valores obtidos de DQO efluente filtrada, durante operações com diferentes concentrações afluentes, substrato contendo ácidos voláteis e tempo de detenção hidráulica de 7 h. Experimento 1 ($DQO_A = 2000 \text{ mg.L}^{-1}$); Experimento 2 ($DQO_A = 3000 \text{ mg.L}^{-1}$); Experimento 3 ($DQO_A = 4000 \text{ mg.L}^{-1}$); Experimento 5 ($DQO_A = 5000 \text{ mg.L}^{-1}$);

Figura 5.21: Valores obtidos de ácidos voláteis no efluente durante operações com diferentes concentrações afluentes, substrato contendo ácidos voláteis e tempo de detenção hidráulica de 7 h. Experimento 1 ($DQO_A = 2000 \text{ mg.L}^{-1}$); Experimento 2 ($DQO_A = 3000 \text{ mg.L}^{-1}$); Experimento 3 ($DQO_A = 4000 \text{ mg.L}^{-1}$); Experimento 5 ($DQO_A = 5000 \text{ mg.L}^{-1}$);

Figura 5.22: Valores obtidos de porcentagem de CH_4 no biogás efluente durante operações com diferentes concentrações afluentes, substrato contendo ácidos voláteis e tempo de detenção hidráulica de 7 h. Experimento 1 ($\text{DQO}_A = 2000 \text{ mg.L}^{-1}$); Experimento 2 ($\text{DQO}_A = 3000 \text{ mg.L}^{-1}$); Experimento 3 ($\text{DQO}_A = 4000 \text{ mg.L}^{-1}$); Experimento 5 ($\text{DQO}_A = 5000 \text{ mg.L}^{-1}$);

Os valores de DQO efluente filtrada, ácidos voláteis no efluente e porcentagem de CH_4 no biogás indicam que, para a concentração afluente de aproximadamente 2000 mg.L^{-1} , foi observado, também período de partida do reator até o 15º dia de operação. Tal fato ratifica o que já foi previamente observado nas operações discutidas anteriormente.

Para as demais concentrações de matéria orgânica afluente aplicadas, não foram observados períodos de partidas. Imediatamente após a mudança dos valores da concentração afluente, foram observadas elevadas taxas de remoção de DQO e baixas concentrações de ácidos voláteis no efluente. Os parâmetros avaliados apresentaram, durante todo o período de monitoramento, estabilidade nos seus valores.

As porcentagens calculadas de CH_4 no biogás mantiveram-se na faixa entre 86 e 95, indicando estabilidade operacional e boa atividade metanogênica.

A concentração afluente de 5000 mg.L^{-1} apresentou resultados relativamente melhores do que os observados para as demais

voláteis efluentes, após ser atingido o estado estacionário, estiveram abaixo de 100 mg.L^{-1} , indicando, provavelmente, um lodo completamente adaptado às condições experimentais.

Durante as operações com diferentes concentrações de matéria orgânica afluentes, os perfis de concentração de DQO ao longo do comprimento do reator, foram obtidos após ser verificado o estabelecimento de estado estacionário (Figura 5.23).

Figura 5.23: Perfis de concentração de DQO ao longo do comprimento do reator, para concentrações afluentes aproximadamente iguais a: (a) 2000 mg.L⁻¹; (b) 3000 mg.L⁻¹; (c) 4000 mg.L⁻¹ (d) 5000 mg.L⁻¹.

O perfil de DQO obtido durante a operação com concentração de matéria orgânica afluente de aproximadamente 2000 mg.L⁻¹ (Figura 5.23 a), apresentou queda gradual nos seus valores. Para os demais perfis obtidos, durante operações com concentrações afluentes de aproximadamente 3.000, 4.000 e 5.000 mg.L⁻¹ (Figura 5.23 b, c e d), observou-se que ocorreu queda brusca nesses valores no primeiro ponto de amostragem (L/D = 4), ou

seja, no primeiro segmento do reator. Grande parte da remoção obtida foi alcançada nesse primeiro ponto: 87%, para $DQO_A \sim 3.000 \text{ mg.l}^{-1}$; 88%, para $DQO_A \sim 4.000 \text{ mg.l}^{-1}$ e 92%, para $DQO_A \sim 5.000 \text{ mg.l}^{-1}$.

O substrato utilizado, contendo metanol e ácidos voláteis (acetato, propiônico e butírico), é bastante favorável para a metanogênese. Durante o experimento 1, a forma atenuada do perfil de DQO, indica que a degradação ocorreu ao longo do comprimento do reator, como descrito anteriormente. Para os demais experimentos, que apresentaram perfis mais agudos, essa degradação ocorreu, predominantemente, na primeira fase do reator. Esse fato pode estar relacionado com a adaptação da biomassa ao substrato, ocorrida a partir do experimento 2.

A análise desses resultados indica, também que, com o aumento da concentração de matéria orgânica afluenta ocorreu aumento na velocidade de reação.

5.2.1 Estimativa dos parâmetros cinéticos aparentes

Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir dos perfis de concentração de DQO, porém é importante ressaltar que o único perfil que se mostrou adequado para obtenção desses parâmetros foi o do experimento com DQO afluente de 2000 mg.L^{-1} . Nos demais experimentos os perfis obtidos apresentaram forma diferente, com queda brusca dos valores medidos no primeiro ponto de amostragem, indicando a inadequação para descrever o comportamento do sistema. Dessa forma, os parâmetros cinéticos foram obtidos apenas como aproximação inicial da cinética do, sendo necessário estudos específicos para a obtenção de parâmetros cinéticos mais confiáveis e representativos

Os parâmetros cinéticos aparentes foram obtidos através dos perfis de DQO ao longo do reator, utilizando metodologia descrita no item 4.8 e as equações (4.5) e (4.7). As curvas ajustadas obtidas constam da Figura 5.24 e os valores dos parâmetros da Tabela 5.1.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 5.24: Ajuste de modelo cinético, para concentrações afluentes aproximadamente iguais a: (a) 2000 mg.L⁻¹; (b) 3000 mg.L⁻¹; (c) 4000 mg.L⁻¹ (d) 5000 mg.L⁻¹.

Tabela 5.1- Parâmetros cinéticos aparentes e coeficientes de correlação dos ajuste das retas da Figura 5.24

DQO _A (mg.l ⁻¹)	Modelo cinético	Parâmetro	R ²
2000	1 ^a ordem	$k_1^{app} = 0,049 \text{ h}^{-1}$	0,967
3000	2 ^a ordem	$k_2^{app} = 2,21 \cdot 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	0,9288
4000	2 ^a ordem	$k_2^{app} = 2,21 \cdot 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	0,8323
5000	2 ^a ordem	$k_2^{app} = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	0,979

Foram realizadas diversas tentativas de ajustes de modelos cinéticos: ordem zero, primeira ordem, segunda ordem e Monod. Os resultados obtidos não se ajustaram ao modelo de Monod. O modelo que melhor representou o comportamento cinético do experimento 1 (DQO de 2000 mg.l⁻¹) foi o de primeira ordem, para os demais experimentos, o modelo de segunda ordem foi mais representativo.

No experimento 1, o perfil de DQO no reator foi realizado no 19º dia após a partida e, provavelmente, a biomassa presente era diferente (biomassa não adaptada ao substrato) da observada nos demais experimentos.

Nos demais experimentos, o ajuste ao modelo cinético de segunda ordem indica que a velocidade global de remoção (dS/dt) variou exponencialmente com a concentração de substrato aplicada. Os valores do parâmetro k_2^{app} não apresentaram variação significativa, com valor médio igual a $2,0 \cdot 10^{-4}$. A Figura 5.25, permite uma melhor visualização dessa tendência. Os cálculos foram realizados utilizando-se o valor médio de k_2^{app} (equação 5.1).

$$R_{obs} = (2,0 \times 10^{-4}) \times S^2 \quad (5.1)$$

Figura 5.25 Velocidade de reação observada (R_{obs}) em função da concentração de substrato (S), obtidos através de modelo cinético de segunda ordem.

Os valores de concentração de substrato abaixo de 3000 mg.L^{-1} e intermediários entre 3000 , 4000 e 5000 mg.L^{-1} , foram estimados utilizando-se o modelo cinético de segunda ordem (equação 5.1). A forma da curva obtida na Figura 5.25 indica que a maior concentração aplicada resultou em valor de R_{obs} inferior ao máximo, observada pela tendência crescente da curva até esse valor de concentração.

Os valores de k_2^{app} estimados para os experimentos 3, 4 e 5 indicaram que não houve inibição do processo com o aumento na concentração de matéria orgânica afluente, uma vez que não foi observada variação significativa nos valores desse parâmetro. Conclui-se, portanto, que na faixa de concentrações a que o reator foi submetido, não ocorreu inibição do processo. Pelo contrário, apesar de não ter havido variação significativa do coeficiente cinético (k_2^{app}), a velocidade global de utilização de substrato foi significativamente maior.

O modelo cinético da equação 5.1 deve ser aplicado com bastante cautela, não devendo ser generalizado para outros tipos de substratos e de condições experimentais.

5.2.2 Experimentos com aplicação de cargas de choque orgânicas

Na Tabela 5.2 estão listados os valores de carga orgânica inicial (CO_i), anterior à aplicação da sobrecarga orgânica, e carga de choque orgânica (CO_c), para os experimentos com substrato contendo ácidos voláteis (acetato, propiônico e butírico) e metanol. As cargas de choque orgânicas foram aplicadas durante 7 h, após esse tempo, foram restabelecidas as condições iniciais de operação.

Tabela 5.2- Valores das cargas orgânicas aplicadas ao sistema

So	Sc	CO_i^1	CO_i^2	CO_c^1	CO_c^2
(mgDQO.L ⁻¹)	(mgDQO.L ⁻¹)	(KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	(KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	(KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	(KgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)
2000	5244	2,61	6,52	6,83	17,10
3000	8447	3,91	9,40	11,0	27,52
4000	12400	5,21	13,03	16,16	40,40
5000	14450	6,52	16,30	18,83	47,10

¹ – Cálculos baseados no volume total de 1995 mL

² – Cálculos baseados no volume de escoamento de 798 mL

Onde:

So – concentração de matéria orgânica inicial (mgDQO.L⁻¹);

Sc – sobrecarga orgânica (mgDQO.L⁻¹);

CO_i – carga orgânica volumétrica inicial, anterior à aplicação das cargas de choque (KgDQO.m⁻³.d⁻¹);

CO_c – carga de choque orgânica (KgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Nas Figuras 5.26, 5.27, 5.28 e 5.29 estão apresentadas as curvas com os valores medidos de DQO (filtrada e não filtrada) e ácidos voláteis efluentes para os experimentos com aplicação das cargas de choque orgânicas.

Figura 5.26: Respostas do sistema à aplicação de cargas de choque. Valores medidos de DQO (filtrada e não filtrada) e ácidos voláteis no efluente para o experimento 1 ($DQO_A = 2000 \text{ mg.L}^{-1}$). Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Figura 5.27: Respostas do sistema à aplicação de cargas de choque. Valores medidos de DQO (filtrada e não filtrada) e ácidos voláteis no efluente para o experimento 2 ($DQO_A = 3000 \text{ mg.L}^{-1}$). Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Figura 5.28: Respostas do sistema à aplicação de cargas de choque.

Valores medidos de DQO (filtrada e não filtrada) e ácidos voláteis no efluente para o experimento 1 ($DQO_A = 4000 \text{ mg.L}^{-1}$). Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

Figura 5.29: Respostas do sistema à aplicação de cargas de choque.

Valores medidos de DQO (filtrada e não filtrada) e ácidos voláteis no efluente para o experimento 1 ($DQO_A = 5000 \text{ mg.L}^{-1}$). Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização..

As formas dos gráficos de DQO (filtrada e não filtrada) e de ácidos voláteis nos efluentes, para todos os experimentos realizados, foram muito semelhantes, indicando que o efeito da aplicação das cargas de choque foi o mesmo para todas as concentrações utilizadas. Pode-se verificar que, em todos os casos, ocorreu aumento rápido das concentrações desses parâmetros (após aproximadamente 3 h do início da sobrecarga), com decaimento contínuo a partir de aproximadamente 10 h após o início da carga de choque. No experimento 1 (Figura 5.26), os resultados obtidos após 14h do início do experimento com a carga de choque indicam que, apesar do reator ter sido inicialmente afetado por essa perturbação, houve completa recuperação da tratabilidade do reator. Nos experimentos 3, 4 e 5 (Figuras 5.27, 5.28 e 5.29), as recuperações ocorreram após 15, 15 e 12 horas, respectivamente.

As formas das curvas obtidas nos gráficos de DQO e de ácidos voláteis indicam também, desvios da idealidade do escoamento da fase líquida no reator, pois após cerca de 3 horas do início da aplicação da carga de choque orgânica, foram observados aumentos nas concentrações de DQO efluente. As ocorrências desses aumentos eram esperados 7 horas após início das aplicações das cargas de choque, se o reator apresentasse comportamento ideal. As cargas de choque foram aplicadas durante períodos de 7 horas e, após aproximadamente 3 horas da suspensão dessas aplicações (10 horas após o início de cada experimento), foram detectados os maiores valores de DQO efluente, correspondente a, aproximadamente, 11% do valor da DQO afluente aplicada durante a carga de choque.

Reatores com escoamento ideais deveriam apresentar dispersão menos acentuada que os observadas nos gráficos das Figuras 5.26 a 5.29. Nessas condições, a DQO efluente deveria ter permanecido estável até aproximadamente 7 horas após o início de cada experimento, quando ocorreriam aumentos nesses valores, relativos aos efeitos reais das cargas de choque orgânicas. As Figuras 5.26 a 5.29 indicam, ainda, que o reator

recuperou-se rapidamente da aplicação da carga de choque e respondeu, de forma satisfatória, à utilização de substrato contendo metanol e ácidos voláteis como fontes de carbono.

Na Figura 5.29 (experimento 5, com concentração de matéria orgânica de 5000 mg.L^{-1}), observam-se diferenças entre os valores de DQO efluente filtrada e não filtrada, no período de 6 a 10 horas após o início do experimento, sendo os valores das amostras não filtradas, superiores aos das filtradas. Tal diferença, não observada nos experimentos anteriores, pode estar relacionada com o desprendimento de biomassa e seu carreamento pelo líquido efluente. Como a quantidade de amostra coletada era limitada e as análises realizadas posteriormente, não foi possível realizar-se medidas de sólidos suspensos voláteis (SSV) no efluente para confirmar tal suposição.

Em todos os experimentos realizados com aplicação de cargas de choque orgânicas, o sistema mostrou-se capacitado a absorver tais perturbações, recuperando a estabilidade operacional após, em média, 15 h do início da aplicação das sobrecargas. Reatores contendo células imobilizadas são, geralmente, considerados mais tolerantes a perturbações operacionais, uma vez que o desprendimento de biomassa e seu carreamento no efluente são minimizadas (Annachhatre, 1996). Esse fato pode estar relacionado com o bom desempenho apresentado pelo Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) no amortecimento das cargas de choque aplicadas.

Dados semelhantes foram obtidos por BORJA et al. (1994), estudando os efeitos de cargas de choque orgânicas em reator anaeróbio de fluxo descendente, tratando efluente de matadouro. As formas das curvas de DQO obtidas para aplicação de cargas de choque com concentrações afluentes, equivalentes a 100 e 150% da DQO inicial, são semelhantes às apresentadas neste trabalho. Observou-se aumentos de 175 % no valor da DQO efluente durante os experimentos com cargas de

choque, porém o reator recuperou a estabilidade operacional após 12 h da sua suspensão.

BORJA & BANKS (1995) estudaram o efeito de cargas de choque orgânicas em reator anaeróbio de leito fluidizado. Foi observado aumento da concentração de DQO efluente durante o período com carga de choque e as curvas respostas obtidas são semelhantes às aquelas observadas neste trabalho. Os autores ressaltaram ainda, que tal aumento na DQO efluente pode ter sido causado pelo aumento da concentração de ácidos voláteis e/ou de sólidos suspensos, ou pela passagem pelo reator de afluente sem ser tratado, devido à queda na eficiência do processo. Foram verificados também, aumentos nas concentrações efluentes de ácidos voláteis. Porém, no presente trabalho, como o afluente já continha ácidos voláteis, o aumento da concentração de DQO efluente durante a carga de choque foi, provavelmente, devido à incapacidade do reator em assimilar completamente tal perturbação.

Na Figura 5.30, são apresentados os resultados obtidos para a porcentagem de CH_4 . Tal parâmetro não apresentou variações significativas em seu valor, indicando, mais uma vez, que não foi afetado pelas cargas de choque aplicadas e, conseqüentemente, não ocorreu desbalanceamento do processo. No entanto, como discutido anteriormente, a pequena queda ocorrida na porcentagem de metano no biogás reforça fato importante, observado nos demais experimentos, com relação à resposta do reator à sobrecarga de ácidos, qual seja, que a queda de eficiência deve decorrer, principalmente, da incapacidade do reator de assimilar completamente as altas concentrações de ácidos aplicadas. A partir desses dados, é possível obter-se o limite de aplicação do reator, uma vez que as cargas de choque de ácidos provocaram aumentos da DQO efluente, sem causar o desbalanceamento do reator. Deve-se destacar, mais uma vez, que a natureza do substrato é determinante no desbalanceamento de reatores submetidos a cargas de choque, por poderem provocar mudanças nas vias metabólicas das populações acidogênicas, podendo levar o reator ao

colapso, por sobrecarga de ácido propiônico. Não tendo ocorrido esse desbalanceamento, deve-se supor que o reator não teve suas vias metabólicas afetadas, recuperando-se após as passagens das ondas de sobrecargas orgânicas.

Figura 5.30: Resposta do sistema à aplicação das cargas de choque.

Porcentagem de CH₄: (a) experimento 1, DQO_A = 2000 mg.L⁻¹; (b) experimento 2, DQO_A = 3000 mg.L⁻¹; (c) experimento 3, DQO_A = 4000mg.L⁻¹; (d) experimento 4, DQO_A = 5000 mg.L⁻¹. Os pontos do gráfico estão ligados, por linhas, apenas para melhor visualização.

5.2.3 Cálculo da massa de matéria orgânica removida, medida como DQO, durante os experimentos com cargas de choque

Na Tabela 5.3 são apresentados os valores calculados para as massas afluyente, efluente e removida.

Tabela 5.3 Valores calculados para as massas afluyente; efluente e removida.

Experimento	Sc (mg.L ⁻¹)	M _A (g)	M _E (g)	M _R (g)	W (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)
1	5244	6,71	0,61	6,10	0,18
2	8447	8,41	0,46	7,95	0,31
3	12400	13,02	0,81	12,21	0,41
4	14450	15,51	1,05	14,46	0,48

Onde:

Sc – sobrecarga orgânica, medida como DQO (mgDQO.L⁻¹);

M_A – massa afluyente ao sistema (g);

M_E – massa efluente ao sistema (g);

M_R – massa removida do sistema (g);

W – massa removida do sistema por unidade de tempo por unidade de volume (g.L⁻¹.h⁻¹)

No gráfico da Figura 5.31 são apresentados os valores da massa removida por unidade de tempo por unidade de volume (W), em função da sobrecarga (Sc).

Figura 5.31 – Valores da massa removida por unidade de tempo por unidade de volume (W), em função da sobrecarga (Sc).

O ajuste da linha de tendência aos dados da Figura 5.31 indica relação linear entre os valores de massa removida e os de sobrecarga estudadas. Dentro dessa faixa de valores, o aumento no valor da carga orgânica resultou em conseqüente elevação no valor da massa removida, indicando que o reator não alcançou sua capacidade máxima de remoção para o substrato utilizado. Caso esse fato tivesse ocorrido, provavelmente o valor da massa removida tornar-se-ia independente da sobrecarga aplicada. As diferenças nos valores de W para os experimentos 1 e 2; 2 e 3, foram 0,13 e 0,10, respectivamente, praticamente iguais. Entretanto, os experimentos 3 e 4, apresentaram diferença de 0,07, menor do que os valores observados anteriormente. Essa diminuição na diferença entre os valores da massa removida (W) indica tendência a um valor limite superior de capacidade de assimilação do reator. Esperava-se que a tendência assintótica a um valor limite superior pudesse ser claramente estabelecida a partir dos resultados obtidos, tendo em vista a magnitude das cargas de choque aplicadas em valores absolutos. No entanto, a cada aumento da carga de choque, ocorreu aumento proporcional na capacidade de assimilação, ao contrário do esperado. Embora seja do maior interesse o

estabelecimento da capacidade limite de assimilação de cargas de choque do reator, a extrapolação para valores acima dos obtidos experimentalmente pode levar a erros graves, pois o reator não apresentou a resposta típica que seria esperada. É provável que a resposta obtida seja decorrente do método utilizado para aplicações das cargas de choque, que permitiu a adaptação prévia do reator a valores elevados de DQO. Será importante a obtenção de dados, em possíveis trabalhos futuros, que determinem a capacidade máxima do sistema em absorver cargas orgânicas, dada a importância desse parâmetro para a otimização do reator.

5.2.4 Modelação da resposta do reator a sobrecarga orgânica

Foi detectado, a partir das curvas respostas obtidas, fenômeno de dispersão longitudinal, caracterizado pela presença de caudas nessas curvas. Verificou-se também, atraso no pico das curvas, o que, provavelmente, pode estar relacionado com o fenômeno de adsorção do substrato nas matrizes porosas. Tal fenômeno era esperado, uma vez que a difusão do substrato no recheio do reator faz parte do processo global, no qual substratos são metabolizados, através de reações bioquímicas, gerando produtos que serão utilizados em etapas posteriores do processo.

Dessa forma, foi ajustado modelo matemático com o objetivo de tentar, inicialmente, descrever o comportamento do sistema quando submetido a cargas de choque orgânicas (equação 5.1). Essa equação é semelhante a do modelo de pequena dispersão utilizado para análise hidrodinâmica de reatores, porém o parâmetro γ , nesse caso, é função da dispersão longitudinal, da velocidade superficial do líquido, do comprimento do reator e da cinética bioquímica.

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \gamma \frac{\partial^2 S}{\partial Z^2} - \frac{\partial S}{\partial Z} \quad (5.1)$$

A partir de metodologia descrita por LEVENSPIEL (1974) foi ajustado o modelo proposto aos pontos experimentais. Os gráficos com os ajustes são apresentados na Figura 5.32; os coeficientes de correlação e o parâmetro γ obtidos estão listados na Tabela 5.4.

Figura 5.32: Ajuste do modelo aos dados experimentais, obtidos durante experimentos com aplicação das cargas de choque

Tabela 5.4- Valores do parâmetro γ e dos coeficiente de correlação (R^2) para os ajustes do modelo aos dados experimentais

Experimento	γ	R^2
1 ($DQO_A = 2000 \text{ mg.L}^{-1}$)	0,07	0,975
2 ($DQO_A = 3000 \text{ mg.L}^{-1}$)	0,04	0,987
3 ($DQO_A = 4000 \text{ mg.L}^{-1}$)	0,05	0,980
4 ($DQO_A = 4000 \text{ mg.L}^{-1}$)	0,03	0,987

A análise da Figura 5.32 demonstra que o modelo proposto descreveu, de forma satisfatória, a resposta do sistema às aplicações de cargas de choque orgânicas. Os coeficientes de correlação obtidos (Tabela 5.4) confirmam tal fato, uma vez que foram sempre superiores a 0,97.

O parâmetro γ , apresentou discrepância em seus valores. O valor obtido para o experimento 1 foi inferior aos demais. Nos experimentos 2, 3 e 4 esses parâmetros foram praticamente constantes. Tal fato pode ter relação com a cinética do processo, uma vez que um comportamento semelhante foi observado na estimativa dos parâmetros cinéticos. O parâmetro obtido para o experimento 1 foi, provavelmente, afetado tanto pela característica cinética desse experimento, que diferiu dos demais, como pela dispersão longitudinal, uma vez que os demais fatores que poderiam interferir no valor de γ foram mantidos constantes para todos os experimentos (velocidade superficial do líquido e comprimento do reator)

É importante ressaltar ainda, que na operação de sistemas aneróbios em carga, o cálculo do parâmetro γ englobou também, provavelmente, os fenômenos de reações bioquímicas e de transferências de massa, característicos do processo.

O modelo descrito pela equação (5.1) foi ajustado às curvas respostas experimentais obtidas durante os experimentos com aplicação das cargas de choque orgânicas. Foram obtidos bons ajustes, com

coeficientes de correlação superiores a 0,97, indicando que o modelo pode ser utilizado como aproximação inicial da resposta do sistema a perturbações transientes. Entretanto, os valores do parâmetro γ de ajuste do modelo indicaram que o reator, como era esperado, sofreu interferência dos fenômenos de reações bioquímicas e de transferência de massa, características da operação de reatores bioquímicos. Dessa forma, a aplicação desse modelo, em situações semelhantes às deste trabalho, deve ser realizada de forma bastante criteriosa e apenas como ferramenta descritiva dos resultados, levando-se em conta as limitações do mesmo e as interferências dos fenômenos característicos dos processos biológicos.

5.2.5 Análises microbiológicas da biomassa imobilizada

Após o término da etapa experimental do trabalho, foram coletadas amostras da biomassa imobilizada nos pontos amostradores alocados em $L/D = 4, 8, 12$ e 16 , sendo realizadas as análises de microscopia de contraste de fase e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas Figuras 5.33 a 5.37 estão apresentadas a disposição das diferentes morfologias de bactérias e arqueas, e as biopartículas na espuma de poliuretano obtidas através de microscopia ótica de varredura.

(a)

(b)

Figura 5.33 – Morfologias observadas nas espumas de poliuretano através de MEV (amostragem em L/D = 4). (a) células semelhantes a *Methanosaeta* sp; (b) células semelhantes a *Methanosaeta* sp e bacilos.

(a)

(b)

Figura 5.34 – Morfologias observadas nas espumas de poliuretano através de MEV (amostragem em L/D = 4). (a) cocos e bacilos; (b) células semelhantes a *Methanosaeta* sp e bacilos.

(a)

(b)

Figura 5.35 – Disposição das células e grânulos nas espumas de poliuretano através de MEV (amostragem em L/D = 8). (a) estruturas semelhantes a *Methanosaeta* sp; (b) microgrânulos aderidos ao poro da espuma de poliuretano.

(a)

(b)

Figura 5.36 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de MEV (amostragem em L/D = 12). (a) e (b) cocos.

(a)

(b)

Figura 5.37 – Morfologias bacterianas observadas nas espumas de poliuretano através de MEV (amostragem em L/D = 16). (a) e (b) células semelhantes a *Methanosaeta* sp e cocos.

Nas fotos da Figura 5.33, relativas ao primeiro ponto de amostragem em L/D = 4, observou-se a presença de arqueas metanogênicas, principalmente semelhantes ao gênero *Methanosaeta* sp. Também foram

detectados cocos e bacilos (Figura 5.34). A mesma tendência foi verificada no segundo ponto de amostragem (Figura 5.35 a), $L/D = 8$, onde foram observadas células semelhantes a *Methanosaeta* sp. Micro-grânulos aderidos ao poro da espuma são apresentados na Figura 5.35 (b). Tal forma de adesão foi observada em todos os pontos de amostragem do reator.

No ponto de amostragem 3, em $L/D = 12$, foi observada também a predominância do gênero *Methanosaeta* sp. Entretanto, a presença de cocos metanogênicos (Figura 5.36 a e b) foi mais acentuada do que nos pontos de amostragem anteriores. Em $L/D = 16$, quarto ponto de amostragem, foi, também verificado o predomínio de arqueas metanogênicas semelhantes a *Methanosaeta* sp (Figura 5.37 a) e também a presença de cocos (Figura 5.37 b).

De forma geral, de acordo com as análises de MEV, a distribuição de microorganismos mostrou-se homogênea ao longo do comprimento do reator, com a presença de estruturas semelhantes a cocos e bacilos, porém com a predominância de arqueas metanogênicas do gênero *Methanosaeta* sp.

A biomassa observada apresentou forte adesão ao suporte poroso, tanto na forma de micro-grânulos (Figura 5.35 b) aderidos aos poros da espuma, como distribuída na superfície da mesma (Figuras 5.33; 5.35 a e 5.37 b). Entretanto, aparentemente, como foi observado por ZAIAT (1996), a distribuição das bactérias na matriz suporte não apresentou conformação bem estruturada. Segundo esse autor, essa distribuição espacial nas espumas de poliuretano pode ser fator importante para a obtenção de curtos períodos de partida e utilização ótima de substratos primários e produtos intermediários. A grande concentração de biomassa fortemente aderida à espuma de poliuretano foi, provavelmente, um dos fatores importantes para as recuperações de tratabilidade observadas nos experimentos com cargas de choque.

Nas Figuras 5.38 a 5.41 são apresentadas as fotos da biomassa, obtidas através de microscopia de contrastes de fase.

Figura 5.38 – Morfologias bacterianas nas espumas de poliuretano, observadas através de microscopia de contraste de fase (amostragem em $L/D = 4$); (a) filamentos semelhantes a *Methanosaeta*; (b) agrupamentos de células semelhantes a cocos; (c) cocos fluorescentes; (d) bacilos fluorescentes.

Figura 5.39 – Morfologia bacterianas nas espumas de poliuretano, observadas através de microscopia de contraste de fase (amostragem em L/D = 8); (a) bacilos fluorescentes; (b) morfologia semelhante a *Methanosaeta* e bacilos curvos de borda arredondada; (c) *Methanosarcina*; (d) *Methanosaeta*.

Figura 5.40 – Morfologias bacterianas nas espumas de poliuretano, observadas através de microscopia de contraste de fase (amostragem em L/D = 12); (a) e (b) células semelhantes *Methanosarcina*.

Figura 5.41 – Morfologias bacterianas nas espumas de poliuretano, observadas através de microscopia de contraste de fase (amostragem em L/D = 16); (a) morfologia semelhante a *Methanosaeta*; (b) células semelhantes a *Methanosarcina*.

Diferentes morfologias foram observadas nas matrizes porosas durante as análises por microscopia de contraste de fase, confirmando as análises realizadas através de MEV. A amostragem foi realizada nos pontos alocados ao longo do comprimento do reator em L/D equivalente a 4, 8, 12 e 16. Foram detectadas as presenças de morfologias semelhantes ao gênero *Methanosaeta sp.* (Figura 5.39, 5.40 e 5.41), *Methanosarcina sp.* (em todos os pontos de amostragem); bacilos retos, curvos e fluorescentes (Figuras 5.38 e 5.39); cocos metanogênicos (Figura 5.38).

A caracterização morfológica da biomassa foi bastante homogênea ao longo do comprimento do reator, com a predominância do gênero *Methanosaeta sp.* Entretanto foi verificada a presença de microrganismos semelhantes ao gênero *Methanosarcina*, que não havia sido observada durante a microscopia eletrônica de varredura. Tal fato pode estar relacionado com a forma de preparação das amostras para realização dessa análise, podendo ter ocasionado o desprendimento desses microrganismos das matrizes porosas.

Um dos aspectos mais surpreendentes da análise microscópica efetuada foi a verificação da predominância das bactérias acetoclásticas do gênero *Methanosaeta sp.* Devido à composição do substrato sintético à base de acetado e metanol, bem como das concentrações aplicadas, era de se esperar a predominância de microrganismos do gênero *Methanosarcina sp.* Essa hipótese baseia-se em um dos fundamentos mais bem aceitos sobre a metanogênese, qual seja, a de que, na competição por acetato, as *Methanosarcina sp.* predominam quando o sistema é submetido a elevadas concentrações, enquanto que a *Methanosaeta sp.* predomina em baixas concentrações (ZENDER, 1988).

Baseado nos resultados obtidos, deve-se restringir a validade da afirmativa às condições experimentais em que se basearam.

6. CONCLUSÕES

6.1 OPERAÇÃO COM SUBSTRATO SINTÉTICO CONTENDO CARBOIDRATOS

- ✓ Nos experimentos com concentrações de matéria orgânica afluyente medidas como DQO em torno de 200 e 1000 mg.L⁻¹ o período de partida do reator foi de aproximadamente 15 dias. O reator respondeu de forma satisfatória à aplicação de cargas de choque orgânicas, porém foram observados problemas decorrentes da rápida formação de material extracelular que interferiu nas condições operacionais do sistema.
- ✓ Para DQO afluyente em torno de 2000 mg.L⁻¹ e carga orgânica equivalente a 8,77 KgDQO.m⁻³.dia⁻¹ (baseado no volume de escoamento), ocorreu o colapso do sistema, verificado através de baixa eficiência de remoção de DQO, instabilidade nos valores de ácidos voláteis no efluente e colmatção do leito do reator.

- ✓ A utilização de sulfato e o aumento do tempo de detenção hidráulica foram estratégias utilizadas com o objetivo de se evitar o colapso do reator, porém tais medidas se mostraram ineficientes. O desbalanceamento do processo foi decorrente da rápida proliferação de material extracelular e conseqüente colmatção do leito do reator. Esse fenômeno deve ser atribuído à composição do substrato, contendo carboidratos, e não ao valor da taxa de carregamento orgânico aplicada.

6.2 OPERAÇÃO COM SUBSTRATO SINTÉTICO CONTENDO ÁCIDOS VOLÁTEIS E METANOL

- ✓ Não foi observada a inibição do processo decorrente do aumento nas concentrações de matéria orgânica aplicadas ao sistema. Para o experimento com DQO afluente de 2000 mg.L⁻¹, foi confirmado o curto período de partida do reator (aproximadamente 15 dias).
- ✓ Os parâmetros cinéticos aparentes foram estimados a partir dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem. Entretanto esses parâmetros são específicos para as condições ambientais e operacionais do reator e para o substrato utilizados neste trabalho. A utilização genérica de tais parâmetros para a otimização e aumento de escala de reatores anaeróbios pode acarretar erros na avaliação das velocidades de consumo de substrato.
- ✓ O reator respondeu bem à aplicação de cargas de choque. A resposta obtida foi, em todos os experimentos, semelhante a uma curva gaussiana, sendo que o valor máximo de DQO efluente foi sempre da ordem de 11% do valor da DQO aplicada.

- ✓ Em todos os experimentos, após em média 15 horas do início da aplicação da carga de choque, o reator voltou a apresentar o mesmo desempenho que apresentava anteriormente à aplicação da carga de choque, mostrando-se extremamente resistente a esse tipo de perturbação.
- ✓ A carga de choque máxima aplicada foi de $47 \text{ kg.DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Verificou-se o aumento crescente no valor da massa de matéria orgânica removida (expressa como DQO) com o aumento da carga de choque, na faixa de valores aplicados, indicando que o reator não atingiu, nesta pesquisa, sua capacidade máxima de remoção de DQO.
- ✓ O desenvolvimento da metodologia para o cálculo da massa de matéria orgânica removida durante os experimentos com aplicação das cargas de choque, representou contribuição importante para a análise dos dados obtidos tornando-se ferramenta útil para verificação da capacidade máxima de remoção de DQO.
- ✓ O modelo proposto para descrever os dados de resposta às cargas de choque apresentou um bom ajuste aos dados experimentais. Os valores do parâmetro γ de ajuste do modelo apresentaram variações ao longo dos experimentos realizados, indicando que o reator sofreu a interferência dos fenômenos bioquímicos e de transferência de massa.
- ✓ A aplicação do modelo, como ferramenta descritiva da resposta de reatores anaeróbios a aplicação de cargas de choque, deve ser realizada de forma bastante criteriosa, levando-se em conta as limitações do modelo e as possíveis interferências características da operação de reatores em carga.

7. SUGESTÕES

As sugestões para trabalhos futuros são as seguintes:

- ✓ Aplicação de cargas orgânicas crescentes à partir da máxima obtida neste trabalho para verificação da capacidade limite de remoção do sistema.
- ✓ Operação do reator com diferentes tipos de substratos utilizando o valor da carga orgânica máxima obtida nesse trabalho.
- ✓ Desenvolvimento de modelo matemático que descreva de forma satisfatória situações de carga de choque, levando-se em conta as reações bioquímicas do processo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, J. C. (1994), **Acompanhamento da Evolução do Biofilme e Caracterização Química e Biológica em Reator de Leito Fluidificado Tratando Esgoto Sanitário Sintético**. São Carlos, SP. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos (EESC)/Universidade de São Paulo (USP).

BORJA, R.; BANKS, C. J.; WANG, Z. (1994) Stability and Performance of an Anaerobic Downflow Filter Treating Slaughterhouse Wastewater under Transient Changes in Process Parameters, *Biotechnology Appl. Biochemistry*, **20**: 371-383.

- BORJA, R.; BANKS, C. J.; MARTÍN, A. (1995) Influence of the Organic Volumetric Loading Rate on Soluble Chemical Oxygen Demand Removed in a Downflow Fixed-Bed Reactor Treating Abattoir Wastewater, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **64**: 361-366
- BORJA, R.; BANKS, C. J. (1995) Response of an Anaerobic Fluidized Bed Reactor Treating Ice-Cream Wastewater to Organic, Hydraulic, Temperature and Ph Shocks, *Journal of Biotechnology*, **39**: 251-259.
- BERMÚDEZ, J. J.; JIMENO, A.; CÁNOVAZ-DÍAS, M.; MANJÓN, A.; IBORRA, J. L. (1988) Stability of an Anaerobic Percolating Filter During Successive Feed Changes and Hydraulic Overloadings, *Process Biochemistry*, 178-181.
- BLASZCZYK, R.; GARDNER, D. and KOSARIC, N. (1994), Response and Recovery of Anaerobic Granules from Shock Loading, *Water Research*, **28**: 675-680.
- CABRAL, A. K. **Caracterização Hidrodinâmica de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo**. São Carlos, SP. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) / Universidade de São Paulo (USP).
- CAINE, M. E. ; ANDERSON, G. K. and DONNELLY, T. (1991), A study into the effect of a series of Shocks on a Pilot-scale Anaerobic Filter, in: **Proceedings of the 45th Industrial Waste Conference. Purdue University**, 451-461.

- CONVERTI, A.; DEL BORGHI, M. and FERRAILOLO, G. (1993), Influence of organic loading rate on the anaerobic treatment of high strength semisynthetic waste waters in a biological fluidized bed, *The Chemical Engineering Journal*, 52,B21-B28.
- DEL NERY, V. (1987), **Utilização de Lodo Anaeróbio Imobilizado em Gel no Estudo de Partida de Reator de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo**. São Carlos, SP. Dissertação - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP.
- DEL NERY, V. (1992), **Digestão Anaeróbia em Duas Fases com Culturas Mistas Acidogênicas e Metanogênicas Imobilizadas Separadamente em Gel Ágar**. São Carlos, SP. Tese - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP.
- DILALLO, R. I.; ALBERTSON, O. E. (1988) Volatile Acid Direct Tritation. *Journal WPCF*, **33**: 356-365.
- DINOPOULOU, G.; RUDD, T.; LESTER, J. N. (1988) Anaerobic Acidogenesis of a Complex Wastewater: I. Influence of Operational Parameters on Reactor Performance, *Biotechnology and Bioengineering*, **31**: 958-968.
- FORESTI, E. (1994) Fundamentos de Processos Anaeróbios, in **Anais do III Taller y Seminario Latino Americano. Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales**. Editado por: M. Vinhãs, M. Soubes, L. Borzacconi e L. Muxi. Páginas 97-110.

- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; DEL NERY, V. (1995) Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor for Paper Industry Wastewater Treatment. *Brazilian J. Chem. Eng.*, **12**: 235-239
- HAMODA, M. F.; KENNEDY, K. J. (1986) Biomass Retention and Performance of Anaerobic Fixed-Film Reactors Treating Acetic Acid Wastewater, *Biotechnology and Bioengineering*, **30**: 272-281.
- HARPER, S.; POHLAND, G. (1986) Recent Developments in Hydrogen Management During Anaerobic Biological Wastewater Treatment, *Biotechnology Report*, **28**: 585-602.
- KENNEDY, K. J.; HAMODA, M. F.; DROSTE, R. L. (1987) Kineticcs of Downflow Anaerobic Attached Growth Reactors, *Journal WPCF*, **59**: 212-221.
- LABIB, F.; FERGUSON, J. F.; BENJAMIN, M. M.; MERIGH, M.; RICKER, N. L. (1993) Mathematical Modeling of an Anaerobic Butyrate Degrading Consortia: Predicting their Response to Organic Overloads, *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 2673-2684.
- LAQUIDARA, M. J.; BLANC, F. C.; O'SHAUGHNESSY, J. C. (1986) Development of Biofilm, Operating Characteristics and Operational Control in the Anaerobic Rotating Biological Contactor Process, *Journal WPCF*, **58**: 107-114.
- MARSILI-LIBELLI, S.; BENI, S. (1996) Shock Load Modelling in the Anaerobic Digestion Process, *Ecological Modelling*, **84**: 215-232.

- MOLETTA, R.; VERRIER, D.; ALBAGNAC, G. (1986) Dynamic Modelling of Anaerobic Digestion, *Water Research*, **20**: 427-434.
- MOSEY, F. E. (1983), Mathematical Modeling of Anaerobic Process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose, *Water Science Technology*, **15**: 209-232.
- NATION, J. L. (1983), A New Method Using Hexamethyldisilazane for Preparation of Sost Tissues for Scanning Electron Microscope, *Stain Technology*, **58**: 347-351.
- PAULA Jr., D. R. & FORESTI, E. (1992) Kinectic Studies on a UASB Reactor Subjected to Increasing COD Concentration, *Water Science and Technology*, **25**: 103-111.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. (1986), Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-strength Waste, *Journal WPCF*, **58**: 406-411.
- ROCKEY, J. S. & FORSTER, C. F. (1985) Use of an anaerobic expanded bed reactor for the treatment of a strong confectionery waste water, *Chem Eng Res Des*, **63**: 300-304.
- SPEECE, R. E. (1983), Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater Treatment, *Environmental Science and Tecnology*, **17**: 461a-426a.
- SPEECE, R. E. (1996) **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters**. 1st edition. Archae Press, Tennessee.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1998). American Public Health Association / American Water Works Association, Water Environment Federation. 20 ed. Washington, DC, USA.

THOMAS, M. V. & NORDSTEDT, R. A (1993) Generic Anaerobic Digestion Model for the Simulation of Various Reactor Types and Substrates, *American Society of Agricultural Engineering*, **36**: 537- 544.

VAZOLLER, R. F.; MONTENEGRO, M. A P.; CALLADO, N.; FORESTI, E. (1996) Uma proposta para o metabolismo do sulfato em um Biodigestor Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo, operando com glicose, acetato e metanol, **in Anais do Simpósio Nacional de Fermentações**. UFScar, São Carlos, SP.

XING, J.; CRIDDLE, C.; HICKEY, R. (1997) Effects of a Long-Term Periodic Substrate Perturbation on an Anaerobic Community, *Water Research*, **31**: 2195-2204.

YEH, A. C.; LU, C.; LIN, M. R. (1995) Performance of an Anaerobic Rotating Biological Contactor: Effects of Flow Rate and Influent Organic Strength, *Water Research*, **31**: 1251-1260.

ZAIAT, M. (1992), **Desenvolvimento de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) para Tratamento de Águas Residuárias**. São Carlos, SP. Tese - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP.

ZAIAT, M. & FORESTI, E. (1997) Method for Estimating the Kinetics of Substrate Degradation in Horizontal-flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor, *Biotechnology Techniques*, **11**: 315-318.

ZENDER, A. J. B. (1988) **Biology of Anaerobic Microorganisms**. John Wiley & Sons, 872 páginas.

APÊNDICE

1 OPERAÇÃO COM SUBSTRATO CONTENDO CARBOIDRATOS

1.1 DQO afluente aproximadamente igual a 200 mg.l⁻¹

Tabela A1: Valores das concentrações de DQO afluente, efluente (bruta e filtrada) e das eficiências de remoção em relação as DQO bruta e filtrada.

Tempo (d)	DQO _A (mg.L ⁻¹)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	E _B (%)	E _F (%)
1	179	58	55	67	69
2	177	80	74	55	58
3	209	56	54	73	74
4	175	47	34	73	80
5	205	41	35	80	83
6	185	69	47	63	75
7	180	42	34	77	81
8	185	25	24	86	87
9	190	72	52	62	73
10	-	-	-	92	94
11	193	15	11	86	91
12	183	25	16	83	89
13	192	32	22	-	-
14	-	-	-	84	93
15	179	28	12	92	91
16	167	14	15	89	95
17	190	21	10	87	87
18	191	24	24	-	-
19	-	-	-	-	98
20	179	9	4	95	98
21	192	12	4	94	87
22	-	-	-	88	98
23	203	14	4	93	91
24	163	24	15	85	-
25	-	-	-	-	-
26	265	16	12	94	95
27	161	13	14	92	91
28	-	-	-	-	-
29	197	7	2	96	99

Tabela A1... (continuação)

Tempo (d)	DQO _A (mg.L ⁻¹)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	E _B (%)	E _F (%)
35	173	7	4	96	98
37	195	31	31	84	84
38	195	16	9	-	-

Tabela A2: Dados de alcalinidade afluente e efluente

Tempo (d)	Alcalinidade afluente (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Alcalinidade efluente (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
1	-	76
2	87	78
3	76	74
4	87	78
5	99	77
6	95	82
7	104	87
8	91	85
9	104	74
12	82	82
13	69	78
15	91	74
16	91	82
17	87	82
18	82	87
20	91	81
21	82	82
22	82	87
23	78	82
24	82	78
26	87	87
27	87	87
29	91	87
36	82	78
37	78	69

Tabela A 3: Valores da carga de choque para a operação com
 $DQO_A \sim 200 \text{ mg.L}^{-1}$.

Tempo (h)	$DQO_A \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$DQO_{EB} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$DQO_{EF} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$
0	192	21	16
1	640	16	16
2	640	16	13
3	640	18	16
4	640	16	13
5	640	16	13
6	192	18	16
7	192	21	16
8	192	0	0
9	192	0	0
10	192	0	0

1.2 DQO afluente aproximadamente igual a 1000 mg.L^{-1}

Tabela A4: Valores das concentrações de DQO afluente, efluente (bruta e filtrada) e das eficiências de remoção em relação as DQO bruta e filtrada.

Operação com $DQO_A \sim 1000 \text{ mg.L}^{-1}$

Tempo (d)	$DQO_A \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$DQO_{EB} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$DQO_{EF} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$E_B \text{ (%)}$	$E_F \text{ (%)}$
1	975	351	314	64	68
3	929	186	143	80	85
5	926	136	85	85	91
8	953	133	93	86	90
10	975	109	76	89	92
12	959	252	225	74	76
15	920	69	35	92	96
17	943	89	49	90	95
19	923	78	78	91	95
22	1003	78	78	92	93
24	1003	109	109	89	92
25	1007	55	55	94	96
26	1007	56	56	94	95,7

Tabela A6 (continuação)	
Tempo (d)	Ácidos voláteis (mg Hac.L ⁻¹)
22	25
24	40
26	21

Tabela A7: Valores da alcalinidade afluyente e efluente (mg/L CaCO₃).

Operação com DQO_A ~ 1000 mg.L⁻¹

Tempo (d)	Alcalinidade afluyente (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Alcalinidade efluente (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
1	464	597
3	527	557
5	554	575
8	536	578
10	556	599
12	502	563
15	557	583
17	548	600
19	548	606
22	565	583
24	538	572
26	564	657

Tabela A 8: Dados para as concentrações de DQO afluyente e efluente bruta e filtrada durante o experimento com a carga de choque. Operação com

DQO ~ 1000 mg.L⁻¹

Tempo (h)	DQO _A (mg.L ⁻¹)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)
0	1007	55	38
1	2975	55	36
2	2975	69	38
3	2975	79	57
4	2975	95	62

Tabela A8 (continuação)			
Tempo (h)	DQO _A (mg.L ⁻¹)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)
5	2975	102	71
6	1007	124	93
7	1007	159	133
8	1007	193	174
9	1007	202	171
10	1007	186	162
24	1007	56	43

Tabela A 9: Dados da porcentagem de CH₄ para o experimento com a carga de choque. Operação com DQO_A ~ 1000 mg.L⁻¹.

Tempo (h)	Porcentagem deCH ₄ (%)
0	71
1	68
2	67
3	65
4	63
5	60
6	59
7	58
8	58
9	58
10	60
24	73

Tabela A.10: Dados de ácidos voláteis para o experimento com a carga de choque. Operação com DQO_A ~ 1000 mg.L⁻¹.

Tempo (h)	Ácidos voláteis (mgHAc.L ⁻¹)
0	40
1	33
2	18
3	21

Tabela A10

(continuação)

Tempo (h)	Ácidos voláteis (mgHAc.L ⁻¹)
4	25
5	33
6	45
7	65
8	78
9	74
10	53
24	21

1.3 DQO afluente aproximadamente igual a 2000 mg.l⁻¹

Tabela A11: Valores das concentrações de DQO afluente, efluente (bruta e filtrada) e das eficiências de remoção em relação as DQO bruta e filtrada.

Operação com DQO_A ~ 2000 mg.L⁻¹

Tempo (d)	DQO _A (mg.L ⁻¹)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	E _B (%)	E _F (%)
1	1900	533	430	72	77
3	2025	463	334	77	83
6	1930	392	213	79	89
8	1952	270	138	86	93
10	1985	734	542	63	73
13	1970	539	345	73	82
15	1970	413	236	79	88
17	2040	501	321	75	84
22	1895	594	420	68	78

Tabela A 12: Dados da porcentagem de CH₄ para operação com DQO_A ~ 2000 mg.L⁻¹

Tempo (d)	Porcentagem de CH ₄ (%)
1	69
2	70
3	70
4	70

Tabela A12

(continuação)

Tempo (d)	Porcentagem de CH ₄ (%)
5	67
8	71
9	71
10	69
11	63
12	78
15	73
16	77
17	77
18	76
19	77
22	71

Tabela A 13: Dados de ácidos voláteis efluente para operação com DQO_A ~
2000 mg.L⁻¹

Tempo (d)	Ácidos voláteis (mg Hac.L ⁻¹)
1	224
3	91
6	18
8	38
10	94
13	175
15	131
22	197

2 OPERAÇÃO COM SUBSTRATO CONTENDO ÁCIDOS VOLÁTEIS E METANOL.

2.1 DQO afluente aproximadamente igual a 2000 mg.l⁻¹

Tabela A 14: Dados de DQO efluente , eficiência de remoção, ácidos voláteis efluente e porcentagem de CH₄ para operação com DQO_A ~ 2000 mg.L⁻¹

Tempo (d)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	E _b (%)	E _F (%)	CH ₄ (%)	AVT (mgHac.L ⁻¹)
1	1834	1030	59	30	86	592
3	1047	997	58	60	89	590
6	572	522	75	77	89	310
8	611	527	72	76	90	355
13	324	297	87	88	88	123
15	85	61	96	67	89	126
20	126	118	95	96	89	50
21	60	34	97	98	89	30
23	35	30	98	99	91	-
26	66	38	97	98	94	-
28	37	35	98	99	94	-
30	42	30	98	99	94	-

Tabela A 15: Perfil de DQO para operação com DQO_A ~ 2000 mg.L⁻¹

L/D	0	4	8	12	16	20
DQO	2540	1045	553	214	208	61

Tabela A 16: Dados para as concentrações de DQO afluente e efluente bruta e filtrada durante o experimento com a carga de choque. Operação com DQO ~ 2000 mg.L⁻¹

Tempo (h)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	CH ₄ (%)	AV (mgHac.L ⁻¹)
0	99	84	93	249
1	96	81	92	66
3	225	175	91	81
4	247	205	90	90
5	349	312	90	174
6	423	403	90	229
7	559	506	90	304
8	608	583	90	323
9	729	690	91	389
10	726	716	92	410
11	644	597	92	358
12	496	443	92	251
13	307	263	92	161
14	193	167	93	124
15	167	139	92	101
16	145	128	93	123
17	112	94	93	84
18	94	89	92	46
19	95	77	93	62

2.2 DQO afluente aproximadamente igual a 3000 mg.L⁻¹

Tabela A 17: Dados de DQO efluente , eficiência de remoção, ácidos voláteis efluente e porcentagem de CH₄ para operação com DQO_A ~ 3000 mg.L⁻¹

Tempo (d)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	E _b (%)	E _F (%)	CH ₄ (%)	AVT (mgHac.L ⁻¹)
1	293	261	89	90	92	153
3	101	74	96	97	94	41
6	72	41	98	99	91	46
9	80	58	97	98	90	42
14	93	67	97	98	91	64
16	73	51	97	98	91	65
19	105	46	97	98	92	64

Tabela A 18: Perfil de DQO para operação com DQO_A ~ 3000 mg.L⁻¹

L/D	0	4	8	12	16	20
DQO	3254	411	218	132	66	55

Tabela A 19: Dados para as concentrações de DQO afluente e efluente bruta e filtrada durante o experimento com a carga de choque. Operação com DQO ~ 3000 mg.L⁻¹

Tempo (h)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	CH ₄ (%)	AV (mgHac.L ⁻¹)
0	70	39	93	64
1	69	32	91	49
3	113	58	88	54
4	184	137	88	55
5	281	226	88	146
6	390	306	88	193
7	619	554	87	310

Tabela A19 (continuação)

Tempo (h)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	CH ₄ (%)	AV (mgHac.L ⁻¹)
8	703	605	89	369
9	778	719	89	454
10	673	646	89	358
11	511	444	91	286
12	321	281	92	192
13	174	146	92	124
14	130	71	92	90
15	80	56	92	97
16	84	45	92	111
17	66	52	92	94
18	67	47	92	58
19	67	47	92	52

2.3 DQO afluente aproximadamente igual a 4000 mg.l⁻¹

Tabela A 20: Dados de DQO efluente , eficiência de remoção, ácidos voláteis efluente e porcentagem de CH₄ para operação com DQO_A ~ 4000 mg.L⁻¹

Tempo (d)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	E _b (%)	E _F (%)	CH ₄ (%)	AVT (mgHac.L ⁻¹)
1	48	39	99	99	87	67
6	76	55	98	99	92	76
8	56	29	99	99	91	95
15	77	60	98	99	93	75
17	71	53	98	99	93	78
20	103	67	98	98	93	87
21	48	34	99	99	-	-
27	111	78	97	98	92	96
28	51	33	99	99	-	-

Tabela A 21: Perfil de DQO para operação com $DQO_A \sim 4000 \text{ mg.L}^{-1}$

L/D	0	4	8	12	16	20
DQO	4472	511	121	99	76	34

Tabela A 22: Dados para as concentrações de DQO afluente e efluente bruta e filtrada durante o experimento com a carga de choque. Operação com $DQO \sim 4000 \text{ mg.L}^{-1}$

Tempo (h)	$DQO_{EB} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$DQO_{EF} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$CH_4(\%)$	$AV \text{ (mgHac.L}^{-1}\text{)}$
0	58	34	92	96
1	106	69	91	117
2	214	146	90	115
3	385	321	90	184
4	559	491	89	345
5	547	471	89	404
6	1080	880	89	408
7	1100	1100	89	460
8	1304	1260	90	596
9	1040	980	92	451
10	749	663	93	313
11	530	461	92	220
12	340	295	92	180
13	262	183	92	128
14	173	137	92	100
15	132	83	93	86
16	102	73	93	110
17	83	43	93	113
18	89	52	93	102

2.4 DQO afluente aproximadamente igual a 5000 mg.l⁻¹

Tabela A 23: Dados de DQO efluente , eficiência de remoção, ácidos voláteis efluente e porcentagem de CH₄ para operação com DQO_A ~ 5000 mg.L⁻¹

Tempo (d)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	E _b (%)	E _F (%)	CH ₄ (%)	AVT (mgHac.L ⁻¹)
1	406	331	93	94	92	148
3	238	167	96	97	93	157
6	242	194	98	9	91	239
9	443	271	92	95	91	18
11	204	148	96	97	91	131
13	216	124	96	98	91	111
15	104	68	98	98	89	75
18	84	68	99	99	92	63
20	81	59	98	99	93	83
22	83	48	98	99	91	119
25	104	76	98	98	93	62
27	97	65	98	99	-	-

Tabela A 24: Perfil de DQO para operação com DQO_A ~ 5000 mg.L⁻¹

L/D	0	4	8	12	16	20
DQO	5030	400	169	131	94	65

Tabela A 25: Dados para as concentrações de DQO afluente e efluente bruta e filtrada durante o experimento com a carga de choque. Operação com DQO ~ 5000 mg.L⁻¹

Tempo (h)	DQO _{EB} (mg.L ⁻¹)	DQO _{EF} (mg.L ⁻¹)	CH ₄ (%)	AV (mgHac.L ⁻¹)
0	96	24	91	40
1	200	121	88	62
2	330	167	89	107
3	525	290	88	103
4	350	240	88	203
5	730	840	87	259
6	1650	1120	87	725
7	2380	2120	87	630
8	2570	1990	89	1069
9	2120	1510	88	772
10	970	704	89	356
11	482	360	89	95
12	258	134	89	131
13	166	90	89	65
14	134	88	90	56
15	118	61	90	62
16	99	55	90	51