1. INTRODUÇÃO

Existem várias formas e alternativas para se tratar águas residuárias. Confrontos entre essas alternativas são comumente encontrados tanto na literatura quanto na prática. O primeiro confronto refere-se à escolha entre tratamentos que utilizam processos físicos-químicos e biológicos. Uma vez escolhido o tratamento por processo biológico depara-se com um segundo confronto: utilizar tecnologias aeróbias ou anaeróbias. Não existe uma solução definitiva e única para todos os casos. Para cada situação, estudos de viabilidade econômica e técnica devem ser realizados para a solução do problema. Concluída esta etapa, ainda resta a conscientização política e social que muitas vezes por interesses diversos, resultam na etapa limitante de um procedimento cujo objetivo final nada mais é que qualidade de vida para todos.

Em países tropicais, o esgoto sanitário, composto principalmente por proteínas, carboidratos e lipídeos, e contendo parcela mínima inorgânica, pode ser facilmente tratado por processo biológico. A tecnologia aeróbia já é amplamente conhecida e consolidada para tal fim, porém existem algumas desvantagens quando comparada à tecnologia anaeróbia, como, por exemplo, a produção excessiva de lodo e o alto custo de energia para provimento da aeração.

As pesquisas sobre novas configurações de reatores anaeróbios têm se intensificado nos últimos anos, indicando não somente a necessidade de buscar alternativas aos sistemas já estabelecidos, mas, principalmente, a necessidade de se desenvolver configurações otimizadas, que forneçam o máximo desempenho, segurança operacional e que apresentem mínimo custo. Dessa forma, os reatores anaeróbios estão em constante evolução a fim de tornar a biotecnologia anaeróbia viável para aplicação ampla ao tratamento de águas residuárias e, principalmente, para estabelecer as situações nas quais os sistemas anaeróbios podem ser empregados com segurança.

Dentre as novas configurações de reatores anaeróbios, o reator operado em bateladas seqüenciais tem se destacado pela versatilidade operacional e pelos bons resultados obtidos no tratamento de diversas águas residuárias. Proposto inicialmente por Dague *et al*. (1992), operando com biomassa auto-imobilizada na forma granular, foi

modificado por Ratusznei *et al*. (2000), com a introdução de suporte inerte para imobilização da biomassa. As hipóteses que fundamentaram a adoção de biomassa imobilizada nesses reatores foram baseadas na retenção de sólidos, incertezas de granulação, não necessidade de decantador secundário, melhoramento da resistência de transferência de massa na fase liquida e na fase sólida, entre outras.

Até o momento, poucos dados são encontrados na literatura sobre utilização de diferentes materiais para imobilização da biomassa em reatores operados em bateladas seqüenciais. No entanto, para o sucesso deste tipo de reator é de fundamental importância a escolha do tipo de suporte para a imobilização das células, pois é o suporte que determina a capacidade de retenção das células e, muitas vezes, que define o equilíbrio e diversidade da biota. O fenômeno de aderência, que depende das características físico-químicas do suporte como área superficial, rugosidade, porosidade, entre outros aspectos, poderá determinar o desempenho do sistema.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho de pesquisa foi a avaliação de desempenho de um reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais e aplicado ao tratamento de esgoto sanitário, contendo biomassa imobilizada em diferentes materiais inertes.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Avaliação da influência do tipo de material suporte sobre o desempenho do reator;
- ✓ Estimativa dos parâmetros cinéticos de degradação da matéria orgânica;
- ✓ Avaliação e caracterização da biomassa aderida a cada material suporte.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Reatores Anaeróbios Operados em Bateladas Seqüenciais (ASBR)

Os reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais (ASBR -Anaerobic Sequencing Batch Reactor) surgiram como alternativa aos sistemas contínuos, permitindo maior controle da retenção de sólidos no sistema e possibilidade de maior controle do processo. A operação de modo descontínuo permite o maior controle de qualidade do efluente, pois a descarga pode ser feita quando houver garantia do cumprimento dos padrões de emissão. Além disso, a não ocorrência de curtos circuitos, a não necessidade de decantadores primários e secundários e possibilidade de operação simples e estável são algumas vantagens dos processos descontínuos.

A operação dos reatores anaeróbios em batelada seqüencial compreende quatro etapas: alimentação, reação, sedimentação e descarga.

O tempo de alimentação pode ser variável e o sistema pode operar na forma descontínua (batelada) ou descontínua-alimentada (batelada alimentada). O aumento do tempo de alimentação resulta em menores concentrações de substrato dentro do reator e pode evitar cargas de choque iniciais.

A segunda etapa do ciclo é a chamada fase de reação. Durante esta etapa, pode haver agitação mecânica ou agitação por borbulhamento do próprio biogás gerado no sistema, ou pela recirculação do líquido. A duração desta etapa dependerá, basicamente, das velocidades de consumo de substratos primários e intermediários para geração do gás metano.

A terceira fase do ciclo é a da sedimentação do lodo. Nesta fase não se deve permitir o arraste do lodo. Desta forma, esta fase é extremamente dependente da formação de lodo auto-imobilizado com boas características de sedimentação. Este fator definirá o tempo de duração desta fase, podendo variar de alguns minutos até algumas horas.

A descarga é a última etapa do ciclo e deve ocorrer o mais rapidamente possível sem permitir arraste considerável de sólidos.

A operação em bateladas seqüenciais resulta em altas concentrações de substrato no

início da operação e, conseqüentemente, em alta produção de biogás. A baixa concentração de substrato no fim do ciclo resulta em baixa velocidade de produção de gás, favorecendo a sedimentação adequada da biomassa. A biomassa, em tais reatores, deve se encontrar preferencialmente na forma de grânulos (biomassa auto-imobilizada) para permitir eficiente separação de sólidos. De acordo com Angenent & Dague (1995), a formação de lodo granulado é vantajosa, pois, nessa conformação, o lodo apresenta ótima capacidade de sedimentação e maior atividade metanogênica específica. Ainda, de acordo com os mesmos autores, nos reatores anaeróbios descontínuos, a formação de lodo granulado ocorre num período de, aproximadamente, 5 meses após a incubação com lodo não granulado. Quando se adiciona algum polímero catiônico, este período pode diminuir para apenas dois meses (Wirtz & Dague, 1994). Estes últimos autores estudaram o fenômeno da granulação em reatores anaeróbios em bateladas seqüenciais tratando glicose, com intuito de se minimizar o tempo requerido para partida do sistema. A adição do polímero catiônico apresentou o melhor efeito benéfico para a granulação entre outras substâncias empregadas para o mesmo fim, entre elas foram testados carvão ativado, sílica e cloreto férrico, além do polímero.

Dague *et al*.(1992) realizaram estudos iniciais em ASBR utilizando leite em pó desnatado e efluente de suinocultura. Hollopeter & Dague (1994) e Ndon & Dague (1997) utilizaram o ASBR para tratar chorume de aterro sanitário municipal e água residuária sintética, à base de leite em pó desnatado, respectivamente.Brito *et al*. (1997), avaliaram o desempenho deste mesmo tipo de configuração no tratamento de águas residuárias de baixa carga. Todos estes autores obtiveram resultados positivos no que se refere à remoção de matéria orgânica, expressa em DQO, e remoção de sólidos (principalmente sólidos suspensos), indicando o potencial desta configuração para tratamento de águas residuárias, seja ela qual for desde que predominantemente orgânica, bastando fazer ajustes para oferecer condições adequadas de operação para que se tenha a otimização do processo e conseqüente sucesso no tratamento da água residuária em questão. Dessa forma, a tecnologia anaeróbia operada em bateladas seqüenciais é uma tecnologia a ser empregada no tratamento de águas residuárias, principalmente quando ela é necessariamente requerida, como por exemplo, em indústrias que produzem água residuária de maneira intermitente.

Os principais fatores que afetam o desempenho de reatores anaeróbios descontínuos,

de acordo com Zaiat *et al*. (2001), são: a agitação, o valor inicial da relação entre concentração de substrato/concentração de biomassa aplicada (S/X), a geometria do reator e a forma de alimentação.

De acordo com Angenent & Dague (1995), a agitação intensa pode causar ruptura dos grânulos e a agitação intermitente melhora a eficiência de separação gás-sólido, favorecendo a sedimentabilidade do lodo e melhorando o desempenho do processo.

Rodrigues *et al.* (2003) utilizaram agitação mecânica de líquido com impelidor tipo turbina com 6 pás planas em ASBR, com volume total de 5 *l* tratando esgoto sanitário sintético. Os autores variaram a agitação de 0 rpm até 75 rpm, obtendo-se uma rotação ideal de 50 rpm para retenção de sólidos e manutenção dos grânulos sem que ocorresse ruptura. Eficiências de 80% e 88% de amostras brutas e filtradas, respectivamente, foram atingidas na remoção de matéria orgânica, expressa em DQO.

Sarti (2004) operou ASBR em escala piloto tratando esgoto sanitário. O sistema concebido de 1,2 m^3 tinha capacidade de tratamento de 1,95 $m^3.dia^{-1}$. O reator era provido de agitação mecânica com impelidores do tipo turbina com 6 pás planas verticais. Similarmente a Rodrigues et al. (2003), Sarti (2004) notou a integridade dos grânulos utilizando-se rotação de 30 rpm. O autor também variou a rotação de 0 rpm até 60 rpm, constatando ser de 30 a 50 rpm a faixa ótima de operação para este tipo de configuração. Foram atingidas eficiências médias de 60% e 85% em remoção de DQO e SST, respectivamente. Dessa forma, comprovou-se a potencialidade do ASBR com agitação mecânica para o tratamento de esgoto sanitário como unidade secundária de tratamento, necessitando de complemento posterior para cumprimento dos padrões de emissão.

A relação entre concentração de substrato e concentração de biomassa (S/X) é muito importante nos processos descontínuos utilizando biomassa auto-imobilizada (granulada), pois é um dos principais parâmetros relacionados à granulação da biomassa. De acordo com Sung & Dague (1995) e Reyes III & Dague (1995), baixas relações S/X (razão entre concentração de substrato e concentração de biomassa) resultaram em ótima granulação do lodo com boas características de sedimentação. Dessa maneira, quando o objetivo é tratar esgoto sanitário utilizando-se desta configuração, acredita-se não haver problemas relacionados a este fator, dado ao fato do valor da concentração da matéria orgânica não ser significativamente alto.

A forma de alimentação, descontínua ou descontínua alimentada, pode afetar o desempenho de reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais, pois afeta diretamente as relações S/X aplicadas e, conseqüentemente, a retenção de sólidos no sistema. De acordo com Angenent & Dague (1995), o aumento do tempo de alimentação resultou em diminuição da concentração de ácidos voláteis totais (AVT), intermediários da degradação anaeróbia. Novamente, quando a proposta for o tratamento de esgoto sanitário, esse fator não é de grande interesse, dado ao fato da composição deste tipo de substrato não apresentar valores elevados para ácidos voláteis totais.

Os maiores problemas detectados na operação de reatores descontínuos são: possibilidade de existência de zonas mortas; altos tempos necessários para sedimentação em relação ao tempo de reação, como apresentado em trabalhos de Droste & Massé (1995) e de Zhang *et al*. (1996), nos quais o tempo de sedimentação representou até 25% do tempo total do ciclo; arraste considerável de sólidos na descarga; partida lenta (granulação em aproximadamente 6 meses); poucos estudos sobre agitação; poucos estudos sobre forma de alimentação (descontínua ou descontínua alimentada); possível inibição devido a flutuações na carga orgânica.

Uma forma de se procurar resolver os problemas identificados nos reatores anaeróbios descontínuos é o estudo de novas configurações destes reatores. Uma alternativa promissora é a utilização de tais processos com células imobilizadas em suporte inerte, conforme proposto por Zaiat *et al*. (2001). A utilização de suportes inertes resulta em maior retenção de sólidos no sistema, evitando o arraste observado nos reatores contendo células auto-imobilizadas e evitando a fase de sedimentação, diminuindo o tempo total do ciclo.

Estudos iniciais em reatores descontínuos contendo células imobilizadas foram realizados por Ratusznei *et al*. (2000, 2001) e Camargo *et al*. (2000). Os resultados obtidos nesses trabalhos estabelecem algumas bases conceituais sobre tais reatores, indicando o potencial para aplicação prática.

Os reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais e contendo biomassa imobilizada em suporte inerte (ASBBR - anaerobic sequencing batch biofilm reactor), surgem como alternativa viável para o tratamento de esgoto sanitário (Sarti *et al.*, 2002). Este tipo de reator, testado previamente para tratamento de várias águas residuárias sintéticas, apresentou desempenho satisfatório, principalmente quando operado com

material suporte (espuma de poliuretano) para aderência da biomassa.

3.2. ASBBR e Suportes para Imobilização da Biomassa Anaeróbia

O uso de suportes porosos na imobilização de biomassa em sistemas anaeróbios reduz o tempo de partida, permitindo a aplicação de altas taxas de carregamento orgânico, favorecendo o crescimento do biofilme (Alves, *et al*. 1999). Segundo estes autores, o fenômeno de aderência depende das propriedades físico-químicas da superfície do suporte (porosidade, área superficial, rugosidade do material, distribuição do tamanho dos poros), pois estas propriedades determinam a capacidade de retenção das células. Os autores ainda constataram que o tipo de suporte utilizado pode influenciar a atividade metanogênica devido às possíveis interações químicas entre o material, o meio líquido e os microorganismos envolvidos. A composição do substrato também influencia na aderência dos microorganismos, já que substratos que proporcionam um grande crescimento do biofilme são menos sensíveis às características do material de suporte.

Ratusznei *et al*. (2000) desenvolveram nova configuração do reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais, o qual foi aplicado ao tratamento de água residuária sintética com baixa concentração de matéria orgânica. Os autores utilizaram espuma de poliuretano como suporte de imobilização no reator que continha um volume de 2,5 *l*. A temperatura era mantida a 30°C e a agitação era realizada por meio de agitador magnético, alocado ao fundo do reator, a uma intensidade de agitação de 500 rpm. A duração do ciclo foi de 8 h tratando 0,5 *l* por ciclo. Em seguida, Ratusznei *et al*. (2001), variaram a velocidade de agitação no mesmo reator nos seguintes valores: 0, 50, 100, 200, 350, 500 e 750 rpm. Os resultados obtidos pelos autores permitiram concluir que o sistema atingiu estabilidade em curto período de partida e alta retenção de sólidos, validando as hipóteses assumidas para proposição desta nova configuração. Concluíram, ainda, que o aumento da agitação resultou em diminuição de resistência à transferência de massa na fase líquida, uma vez que os valores dos parâmetros cinéticos aumentaram.

A transferência de massa na fase sólida (interna) e na fase líquida (externa) foi estudada por Cubas *et al*. (2002 e 2003) em ASBBR de 5 *l*. A transferência da massa na fase sólida foi estudada variando-se o tamanho dos cubos de espuma de poliuretano

utilizada como suporte de imobilização nas seguintes arestas: 5, 10, 20 e 30 mm. O reator foi alimentado com esgoto sintético (500 $mgDQO.L^{-1}$), com ciclos de 8 h e velocidade de agitação de 500 rpm. O desempenho do reator não foi limitado pela resistência de massa na fase sólida, principalmente com cubos entre 5 mm a 20 mm de aresta. No entanto, com cubo de 30 mm de aresta, o desempenho do reator foi menor quando comparado com as outras condições, porém ainda satisfatório. Com o mesmo objetivo de se estudar a transferência de massa na fase sólida, foram efetuados estudos cinéticos com dados obtidos experimentalmente. Ajustou-se modelo de primeira ordem modificado, modelo este que será mais aprofundamente explicado nos próximos capítulos, especificamente no Capítulo 4. Os valores obtidos da constante cinética foram de 0,59 h^{-1} e 0,48 h^{-1} para cubos de aresta entre 5 e 20 mm e de 30 mm, respectivamente. A qualidade do efluente foi melhorada quando se diminuiu o tamanho do suporte, uma vez que a concentração do substrato residual aumentou exponencialmente com o aumento do tamanho do suporte. A transferência de massa na fase líquida foi estudada no mesmo reator utilizando-se cubos de 5 mm de aresta e variando as velocidades de agitação nos seguintes valores: 300, 500, 700 e 900 rpm. Os resultados permitiram concluir que o aumento da rotação implica no crescimento exponecial do parâmetro cinético aparente de primeira ordem (k_1), este diretamente proporcional à velocidade de degradação da matéria orgânica, devido à redução da camada de líquido estagnada ao redor da biopartícula, minimizando a resistência à transferência de massa na fase líquida.

A obtenção de resultados positivos em reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais utilizando biomassa imobilizada em matrizes de espuma de poliuretano estimularam a aplicação prática de tal tecnologia.

O reator desenvolvido e estudado por Sarti *et al.* (2002), do tipo ASBBR, com volume total de 1,2 m^3 e com capacidade de tratamento de 650 *l* por ciclo, foi operado por 122 dias (período correspondente a uma das fases) à temperatura ambiente, e sem a utilização de inoculo prévio. O reator, após 20 dias (60 ciclos), atingiu o equilíbrio e os valores medidos da concentração média de matéria orgânica foram 438 ± 143 $mg.l^{-1}$ para esgoto afluente bruto, 180 ± 72 $mg.l^{-1}$ para o efluente bruto e 126 ± 53 $mg.l^{-1}$ para amostras do efluente filtrado.

Os bons resultados obtidos por Sarti *et al.* (2002) no tratamento de esgoto sanitário

motivaram o aprofundamento dos estudos em reatores operados em bateladas seqüenciais e contendo biomassa imobilizada em suporte inerte (ASBBR). O estudo de diferentes suportes para aplicação nesses reatores pode ser de fundamental importância para a melhoria de desempenho e estabilidade dessas unidades.

Lapa (2003) operou ASBBR utilizando a pedra pome como suporte. O reator, com volume total de 7,2 *l*, foi operado com ciclos de 8 horas, durante 86 dias, totalizando 216 ciclos. A DQO média encontrada para amostras afluentes foi de 446 ± 169 mg.l^{-1}, e para amostras efluentes, a DQO média foi de 233 ± 52 mg.l^{-1}, resultando em eficiência de remoção de matéria orgânica total de 50%.

Um material de vidro sintetizado (SIRAN) foi utilizado por Breitenbucher *et al.* (1990) na imobilização de microrganismos com lento crescimento. O material proporcionou área superficial de 90.000 m^2/m^3 e outras excelentes propriedades como porosidade e distribuição de tamanho de poros. Assim, os autores obtiveram altas velocidades de remoção de matéria orgânica (expressa em DQO), rápida partida e equilíbrio operando reator anaeróbio fluidizado.

Picanço *et al.* (2001) utilizaram quatro diferentes tipos de suportes: espuma de poliuretano, PVC, cerâmica e tijolo refratário para investigar a influência da porosidade dos materias na adesão de biomassa anaeróbia. O reator imobilizado com todos os suportes era alimentado com água residuária sintética contendo proteína, carboidratos e lípidios. Os autores concluíram que a porosidade dos materias teve crucial importância na retenção de biomassa anaeróbia. A espuma de poliuretano e a cerâmica mostraram ter melhores propriedades de retenção quando comparadas com o PVC e o tijolo refratário. No entanto, diferentes suportes podem fornecer condições específicas de aderência para diferentes tipos de microrganismos. A partir dos exames microbiológicos foi possível observar a predominância de arqueas metanogênicas semelhantes a *Methanosaeta sp.* nos suportes de cerâmica e tijolo refratário, enquanto arqueas metanogênicas semelhantes a *Methasarcina sp.* foram predominantemente encontradas utilizando-se dos suportes de PVC e espuma de poliuretano.

A influência dos materiais suportes também foi estudada por Yang *et al.* (2004). Os autores utilizaram quatro diferentes materiais suportes (dois materiais inorgânicos e dois materias orgânicos) para analisar a biomassa imobilizada e as características metanogênicas

em reatores anaeróbios de leito fluidizado, alimentado apenas com acetato como substrato. Os suportes inorgânicos utilizados foram feltro de carbono e rockwool (combinação de pedra e areia fundida). Os suportes orgânicos utilizados foram esponja vegetal e espuma de poliuretano. Todos os quatro materiais continham porosidades próximas a 90%. Os resultados indicaram que os materiais utilizados tiveram uma grande influência na produção de metano. A esponja vegetal e a espuma de poliuretano foram os materiais indicados como mais apropriados para ser usados na imobilização de microrganismos na digestão anaeróbia, com destaque para a esponja vegetal, material que mais favoreceu a produção de metano.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais contendo células imobilizadas em suporte inerte (ASBBR) foi instalado em edifício localizado na área reservada para a Estação de Tratamento de Esgoto do *Campus* da USP de São Carlos, como pode ser visto na Figura 4.1.

Figura 4.1. Local para instalação do reator

4.1 Reator

O reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais, em escala de bancada, consistiu em um frasco de acrílico cilíndrico com capacidade total de 7,2 litros, envolvido por uma camisa também acrílica, por onde escoava água aquecida, permitindo a operação em temperatura constante ao longo do experimento. A biomassa foi imobilizada em partículas de diferentes suportes inertes, colocadas em um cesto, adaptado dentro do frasco cilíndrico. Agitação mecânica foi suprida por dois impelidores tipo turbina (pás planas verticais) de 3,0 cm de diâmetro. As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 trazem, respectivamente, um esquema, uma foto do sistema e uma foto do reator, para melhor visualização do aparato experimental.

O sistema era composto de duas bombas de diafragma, marca Prominent® (5 e 6),

do próprio reator (1), do cesto de inox (3), agitador com motor a indução, marca Marconi® (4) e controlador de temperatura (8). As Figuras 4.3 e 4.4 permitem visualização do reator e das instalações utilizadas.

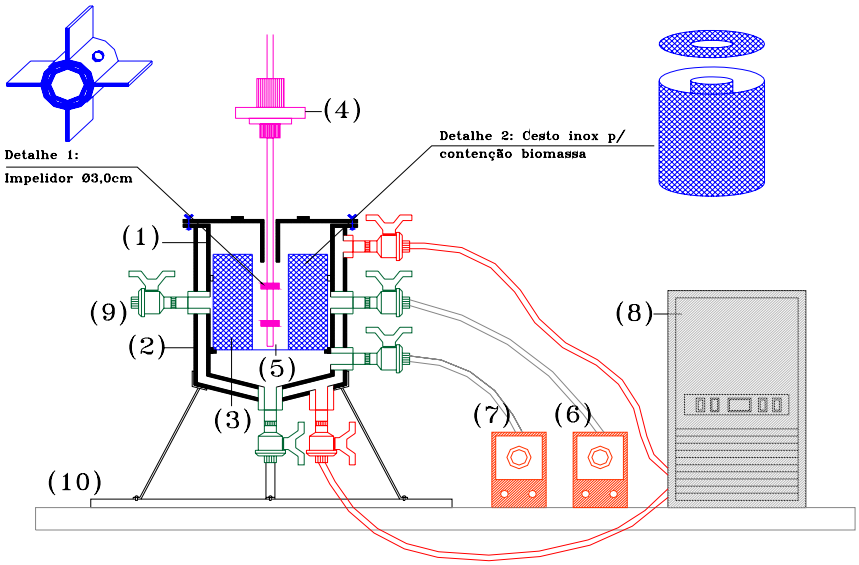

Figura 4.2 - Reator Anaeróbio em Batelada Seqüencial, contendo biomassa imobilizada e agitação mecânica**.** Legenda: 1. reator. 2. camisa. 3. cesto adaptado de inox. 4. agitador mecânico. 5. zona para acumulação de lodo não aderido. 6. bomba de alimentação. 7. bomba de descarga. 8. banho termostatizado. 9. amostrador. 10. apoio do aparato

Figura 4.3 - Foto do sistema completo (pronto para operação)

Figura 4.4 - Foto do reator (ASBBR).

4.2 Suportes de Imobilização

Foram utilizados três diferentes suportes de imobilização: espuma de poliuretano, carvão vegetal e polietileno de baixa densidade reciclado. Estes suportes foram escolhidos por apresentarem resultados adequados em outros trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Processos Biológicos, pela facilidade de obtenção e principalmente pelo baixo custo.

Os suportes foram alocados dentro do cesto adaptado em inox, o qual conferia ao reator o local destinado à imobilização das células nos respectivos suportes. Foram usados 40, 995 e 1414 g de espuma de poliuretano, carvão vegetal e polietileno de baixa densidade reciclado, respectivamente, como massa total de suporte distribuídos uniformemente no volume do cesto. Uma foto do cesto está apresentada na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Cesto adaptado de inox utilizado para confinamento dos materiais suportes.

A Tabela 4.1 apresenta as principais caracteristísticas dos materiais suportes, os quais (exceto o polietileno) foram caracterizados por Silva (2005) no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), Laboratório de Análise de Materiais Particulados, UFSCar.

Tabela 4.1: Características fisíco-quimícas dos materiais suportes utilizados na imobilização das células.

	Espuma de poliuretano	Carvão vegetal	Polietileno
Forma	Cúbica	Cúbica	Cilíndrica
Densidade aparente ($g.ml^{-1}$)	0,023	0,51	0,40
Diâmetro equivalente* (cm)	0,6	0,5	0,5
Porosidade	0,92	0,43	n.a.
Diâmetro médio dos poros (μm)	543	1,9	n.a.

*Comparado com esfera de igual volume. n.a.: não analisado por não se tratar de material poroso.

4.3 Água Residuária

O reator foi alimentado com esgoto sanitário gerado no *Campus* da USP, além de parcela de dois bairros residenciais em São Carlos, após unidade de tratamento preliminar, compreendida por peneira com abertura de 2 mm.

A Figura 4.6 apresenta a caixa de acumulação e bombeamento de esgoto. A sucção e recalque do esgoto sanitário eram providos pela bomba de diafragma, marca Ecosan® modelo BDN-2C, apresentada na Figura 4.7.

Figura 4.6. Água residuária utilizada como afluente do reator.

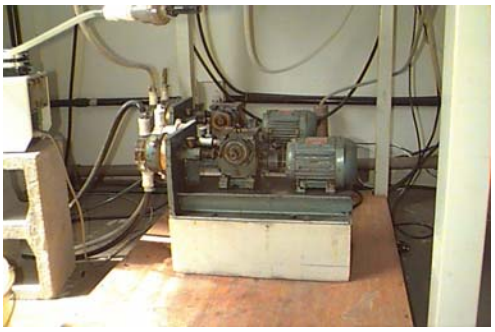

Figura 4.7. Bomba de sucção e recalque da água residuária.

4.4 Métodos Analíticos

O monitoramento do reator foi feito ao longo do primeiro ciclo do dia. Logo antes do inicio da alimentação coletava-se uma amostra do afluente para determinações de demanda química de oxigênio (DQO), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis (AV), pH e sólidos. Durante o descarte, cerca de 200 mL de amostra eram coletados para análise das mesmas variáveis analisadas no afluente.

As análises de demanda química do oxigênio, pH, sólidos totais, sólidos em suspensão totais e sólidos em suspensão voláteis foram realizadas seguindo métodos descritos pelo Standard Methods (1998). Ácidos voláteis totais como ácido acético foram analisados de acordo com método descrito por Dilallo & Albertson (1961) e modificações propostas por Ripley *et al*. (1986) foram utilizadas para análise de alcalinidade como $CaCO_3$.

Ao término de cada condição, retiravam-se amostras do suporte, contendo a biomassa aderida, para realização de microscopia ótica e análise da estrutura da comunidade microbiana. Esta análise foi realizada através da técnica do PCR/DGGE, e aquela utilizando microscopia de fluorescência e contraste de fases, com microscópio Olympus modelo BX 60.

A técnica do PCR/DGGE utilizada consiste basicamente nas seguintes etapas: extração do DNA, de acordo com o protocolo de Griffiths *et al*. (2000); amplificação do DNA por PCR utilizando-se *primers* 968F6C e 1392R para o domínio *Bactéria* (Nielsen *et al.*, 1999) e *primers* 1100FGC e 1400R para o domínio *Arquea* (Kudo *et al.*, 1997); e de acordo com Muyzer *et al.* (1993), realizava-se a eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE), com concentrações de agentes desnaturantes, formamida e uréia, de 40% - 60% para o domínio *Bactéria* e de 35% - 55% para o domínio *Arquea*. A temperatura no gel era mantida a 60ºC, utilizando uma voltagem de 130 V durante 390 minutos.

4.5 Procedimento Experimental

O reator foi operado com ciclos de 8 horas (3 ciclos por dia) e a temperatura foi mantida constante a 25°C (±1°C) para possibilitar melhor comparação entre os experimentos. Inicialmente, foi feita a operação com espuma de poliuretano, seguida por operação com carvão e, finalmente, pela operação com polietileno. Os suportes não foram inoculados previamente, fato este de relevância para o estudo inicial (avaliação da partida e equilíbrio) do processo.

No início do ciclo de operação, o reator foi alimentado com volume aproximado de 4 litros de esgoto sanitário, durante 11 min. A fase de reação teve duração de 458 min. Ao término do ciclo, o efluente foi descarregado durante 11 min, permanecendo no sistema aproximadamente 600 mL, devido ao fundo cônico do reator (zona de acúmulo de biomassa não aderida). Um intervalo de tempo de 1 min foi mantido entre os ciclos como segurança no sincronismo de operação das duas bombas usadas na alimentação e descarga, controladas por temporizadores (Figura 4.8).

Figura 4.8- Bombas e temporizadores

A agitação mecânica foi suprida por dois impelidores tipo turbina (pás planas verticais) de 3,0 cm de diâmetro (Figuras 4.9 e 4.10). A velocidade de agitação utilizada nos três suportes foi de 300 rpm.

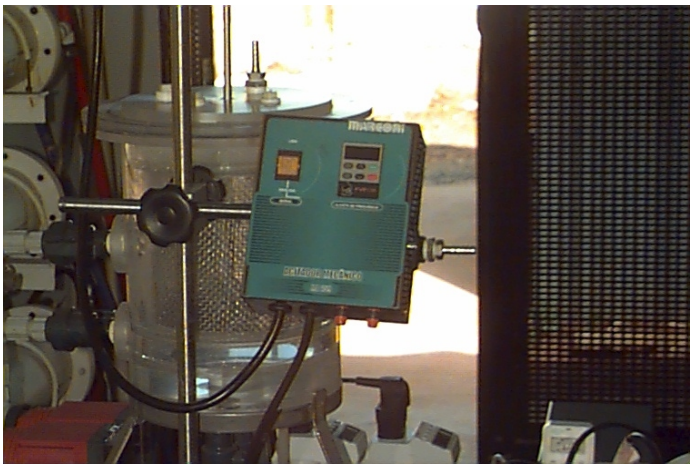

Figura 4.9- Painel de controle da agitação

Figura 4.10- Impelidor (tipo turbina)

O monitoramento do reator foi realizado duas vezes por semana, até que o sistema atingisse a estabilidade, ou seja, quando a eficiência de remoção da matéria orgânica não apresentava variação significativa de um ciclo analisado para outro. Após estabelecida a estabilidade, foram realizados perfis temporais de concentração de matéria orgânica, como DQO, de ácidos voláteis intermediários e de potencial redox. Os perfis temporais foram realizados (em duplicata, ou seja, dois perfis temporais para cada suporte) sempre ao longo do primeiro ciclo do dia, em dias alternados. Os perfis de ácidos voltáteis intermediários foram realizados usando cromatografia gasosa. O cromatrógrafo (modelo HD 6869) continha injetor (temperatura 250°C), detector tipo flame ionization (temperatura 300°C), e coluna tipo HP Innovax. As dimensões da coluna eram 30 m x 0.25 mm (diâmetro interno) x 0.25 μm (camada do filme). Hidrogênio era o gás inerte utilizado como gás carregador.

Os perfis temporais de DQO foram utilizados para estimativa da cinética de degradação da matéria orgânica em cada condição operacional. Modelo cinético modificado de primeira ordem modificado, com concentração residual de matéria orgânica, foi ajustado aos perfis temporais de DQO por regressão não linear (método de Levenberg-Marquardt - software Microcal Origin 6.0®). Cubas *et al*. (2002), Pinho *et al*. (2002) e Lapa (2003) utilizaram método e modelo similares, cuja expressão é a seguinte:

$$C_S = C_{Sr} + (C_{So} - C_{Sr}).e^{k_1^{ap}.t} \qquad (1)$$

Nesta expressão, Cs é a concentração de substrato no meio líquido (expressa como DQO), Cso é a concentração inicial de substrato afluente (logo após o enchimento do reator e expressa como DQO), Csr é a concentração residual de matéria orgânica no efluente (expressa como DQO), k_1^{ap} é a constante cinética aparente de primeira ordem e t é o tempo.

Para utilização deste modelo foi necessária a normalização do mesmo em relação à concentração inicial de matéria orgânica (Cso), pois a DQO do afluente variava muito de um ciclo para outro e, conseqüentemente, entre os experimentos realizados em duplicata. Por exemplo, quando se utilizou a espuma de poliuretano como suporte de imobilização, obteve-se, no primeiro perfil, valor para Cso de 417 $mg.L^{-1}$, enquanto, no segundo perfil, Cso correspondia a 314 $mg.L^{-1}$. Dessa forma, desenvolveu-se um método similar ao descrito acima, diferenciando por utilizar valores relativos, concentrações de substrato no meio líquido sobre concentração inicial de substrato afluente. O modelo cinético modificado de primeira ordem padronizado é desenvolvido abaixo, a partir do balanço de massa no reator em batelada:

$$-dCs_b / dt = k_{1T}.(Cs_b - Cs_{br}) \tag{2}$$

Dividindo-se (2) por Cs_{bo}, tem-se:

$$-d(\frac{Cs_b}{Cs_{bo}}) / dt = k_{1T}\left[(\frac{Cs_b}{Cs_{bo}}) - (\frac{Cs_{br}}{Cs_{bo}})\right] \tag{3}$$

$$\int_{Csbo}^{Csb} \frac{d(\frac{Cs_b}{Cs_{bo}})}{(\frac{Cs_b}{Cs_{bo}}) - (\frac{Cs_{br}}{Cs_{bo}})} = -k_{1T}.\int_{t1}^{t} dt \tag{4}$$

$$\ln\left[(\frac{Cs_b}{Cs_{bo}}) - (\frac{Cs_{br}}{Cs_{bo}})\right]_{Csbo}^{Csb} = -k_{1T}(t - t_1) \tag{5}$$

$$\ln\left[\frac{(\frac{Cs_b}{Cs_{bo}})-(\frac{Cs_{br}}{Cs_{bo}})}{1-(\frac{Cs_{br}}{Cs_{bo}})}\right]=-k_{1T}.(t-t_1) \qquad (6)$$

$$(\frac{Cs_b}{Cs_{bo}})=(\frac{Cs_{br}}{Cs_{bo}})+\left[1-(\frac{Cs_{br}}{Cs_{bo}})\right].e^{-k_{1T}.(t-t_1)} \qquad (7)$$

Analogamente à expressão utilizada por Cubas *et al*. (2002), Pinho *et al*. (2002) e Lapa (2003), a concentração de substrato no meio líquido (expressa como DQO), antes representada pelo termo Cs, passa a ser Cs_b, na qual o termo *b* adicionado significa ser o ajuste realizado apenas com amostras brutas; a concentração inicial de substrato afluente (logo após o enchimento do reator), antes representada pelo termo Cso, passa a ser Cs_{bo}; a concentração residual no efluente, antes representada pelo termo Csr, passa a ser Cs_{br}; k_1^{ap} que antes representava a constante cinética aparente de primeira ordem, agora é representada pelo termo k_{1T}, e finalmente, t é o tempo.

Para o ajuste das curvas, o primeiro valor obtido nos perfis temporais foi desprezado, devido ao efeito da diluição provocado pelo líquido remanescente de cada batelada no fundo cônico do reator. Assim, ajustaram-se as curvas com os valores obtidos após o enchimento completo do reator, com exceção do primeiro ponto.

Após a realização dos perfis, o reator foi desmontado, lavado juntamente com as mangueiras de alimentação de descartes. Amostras de suporte foram coletadas para exames microbiológicos óptico, exame de DGGE e para análise de sólidos totais (ST) e totais voláteis (STV), com os objetivos de se obter uma estimativa da quantidade biomassa aderida nas partículas e para exame das morfologias presentes.