ESTUDO DA TOXICIDADE DO SULFATO
EM REATOR ANAERÓBIO DE
MANTA DE LODO (UASB)

Nélia Henriques Callado

Orientador: Prof. Dr. Eugênio Foresti

ESTUDO DA TOXICIDADE DO SULFATO EM REATOR ANAERÓBIO
DE MANTA DE LODO (UASB)

NÉLIA HENRIQUES CALLADO

Orientador: Prof. Dr. EUGÊNIO FORESTI

DEDALUS - Acervo - EESC

31100016821

Dissertação apresentada à escola
de Engenharia de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em
Hidráulica e Saneamento.

São Carlos
Estado de São Paulo
Junho, 1992

Valeu a pena? Tudo vale a pena
se a alma não é pequena.
Quem quer passar além do Bojador
tem que passar além da dor.
Deus, ao mar o perigo e o abismo deu
mas nele é que espelhou o céu.

Fernando Pessoa

DEDICATÓRIA

A meu pai, exemplo de grande homem

Márcio Callado

A minha mãe, sempre presente nas lembranças

Níobe Callado (in memoriam)

*As minhas irmãs, companheiras de todos os
momentos*

Magda

Célia

Selma

*A meu filho, essa "pessoinha" incrivelmente
maravilhosa e astuta*

Railton Neto

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força de continuar e vencer os obstáculos de minha vida.

Ao meu orientador prof. Dr. Eugênio Foresti pela liberdade, incentivo e principalmente confiança, demonstrados durante todo o decorrer deste trabalho.

A prof. Rosana Vazoller, pelas importantes contribuições e constante simpatia.

Aos meus queridos ex-sogros, Railton e Solange, pelo enorme carinho e apoio a mim dedicados desde que nos conhecemos, especialmente durante o mestrado.

À minha família, em especial aos meus avós João e Nícia, meus tios Eduardo, Isis e Ceres, meus cunhados Francisco e Júlio, meus primos e sobrinhos, por estarem sempre presentes, pelo exemplo de união, respeito e carinho que existem entre nós e pelo incentivo durante este "período de São Carlos".

A turma do "favelão" Valéria, Rita e Márcia pelos bons momentos de descontração.

Aos amigos André e Eliane, S. Toni e D. Moema, pela doce acolhida tornando o período vivido em São Carlos mais agradável.

Aos colegas e amigos que aqui conquistei, em especial: Beth, Ana, Sandra e Rodrigo, Simone, Geisa, Paulo, Júlio, Juan e Patrícia, Martim, Márcio e Célia, Kadu e Célia, Maria Alice, Kláudia, Eneida, Márcinha, Elcione, Rose, Katherine, Evandro e todos os outros, por compartilharem comigo essa grande experiência de vida.

A meu primo Eraldo pela agradável convivência e pela ajuda com meu filho.

Aos funcionários do laboratório de Saneamento da EESC, Paulo Fragiácomo, Maria Aparecida Peres Viudes, José Miguel Derigi e Júlio Cesar Trofino, pelo auxílio durante a execução das análises.

À Neide Gava, pela correção das referências

bibliográficas e amizade dispensada sempre.

À CAPES, pela concessão de bolsa de estudos.

À FAPESP, pela concessão de verba para realização do trabalho experimental.

A toda "equipe", que na minha ausência, substituíram-me como mãe, para que eu pudesse concluir este trabalho.

A todos aqueles que direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho, com importantes sugestões e informações ou simplesmente com a convivência do dia a dia.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	6
3. REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1. Evolução das Configurações dos Reatores Anaeróbios	7
3.2. Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo - UASB -	11
3.3. Microbiologia da Digestão Anaeróbia com Baixa Concentração de Sulfato	18
3.4. Bactérias Envolvidas no Processo	21
3.4.1. Bactérias Hidrolíticas Fermentativas ...	21
3.4.2. Bactérias Acetogênicas Produtoras de Hidrogênio	22
3.4.3. Bactérias Homoacetogênicas	23
3.4.4. Bactérias Metanogênicas	24
3.4.5. Bactérias Redutoras de Sulfato	27
3.5. Toxicidade em Reatores Anaeróbios	35
3.6. Microbiologia da Digestão Anaeróbia com Altas Concentrações de Sulfato	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1. Descrição da Instalação Experimental	51
4.2. Considerações Preliminares	55
4.3. Operação do Sistema	55
4.4. Metodologia Utilizada nas Análises Físico - Químicas	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1. Desempenho Global do Reator.....	63
5.2. Análise Macroscópica e Microscópica do lodo Granulado.....	78
5.3. Análise do Perfil do Reator.....	83
5.4. Efeito da Toxicidade do Sulfato na Taxa	

Específica Global e Metanogênica de Utilização do Substrato.....	92
5.5. Relação DQO/Sulfato.....	98
6. CONCLUSÕES.....	102
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
ANEXO 1. Resultados de Operação do Reator.....	114
ANEXO 2. Resultados do Teste de Atividade Metanogênica Específica.	139
ANEXO 3. Parâmetros de Operação e Avaliação do Reator..	149

LISTA DE SÍMBOLOS

- B_v - Carga orgânica volumétrica ($M.L^{-3}.d^{-1}$)
 b - Coeficiente de Decaimento de Biomassa (T^{-1})
 f_a - Carga Orgânica Aplicada ($M.T^{-1}$)
 F_m - Atividade Metanogênica ($M.T^{-1}$)
 F_r - Carga Orgânica Removida ($M.T^{-1}$)
 H_m - Altura da Manta de Lodo (L)
 i - Concentração de Substância Tóxica ($M.L^{-3}$)
 (dosagem de sulfato aplicada)
 K_i - Coeficiente de inibição ($M.L^{-3}$)
 K_s - Constante Média de Velocidade ($M.L^{-3}$)
 Q - Vazão ($L^3.T^{-1}$)
 Q_g - Vazão de Gás ($L^3.T^{-1}$)
 Q_m - Vazão de Metano ($L^3.T^{-1}$)
 q - Taxa Específica Global de Utilização do Substrato (T^{-1})
 q_m - Taxa Específica Metanogênica de Utilização de Substrato (T^{-2})
 $q_{máx}$ - Taxa Específica Máxima de Utilização do Substrato (T^{-1})
 q_0 - Taxa Específica de Utilização do Substrato na Ausência do Inibidor (T^{-1})
 S - Concentração de DQO do Efluente ($M.L^{-3}$)
 S_0 - Concentração de DQO do Afluente ($M.L^{-3}$)
 T - Temperatura
 V - Volume (L^3)
 V_r - Volume da Zona de Reação (L^3)
 X - Concentração Média de Sólidos Voláteis ($M.L^{-3}$)
 ε - Eficiência na Remoção de DQO (%)
 ε_b - Eficiência na Remoção de DQO do Efluente Bruto (%)
 ε_c - Eficiência na Remoção de DQO do Efluente Centrifugado (%)
 θ - Tempo de Detenção Hidráulico (T)
 θ_c - Tempo de Retenção de Sólidos (T)

NOMENCLATURAS

A	- Afluente
AME	- Atividade Metanogênica Específica
AT	- Alcalinidade Total
AV	- Ácidos Voláteis
BMP	- Bactérias Produtoras de Metano
BRS	- Bactérias Redutoras de Sulfato
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
E	- Efluente
Eb	- Efluente Bruto
Ec	- Efluente Centrifugado
pH	- Potencial Hidrogeniônico
P ₁ , P ₂ , P ₃ , P ₄ , P ₅ e P ₆	- Pontos de Amostragem do Reator
R ₁ , R ₂ , R ₃ e R ₄	- Regiões da Zona de Reação do Reator
RRI	- Resistência do Reator a Inibição
SF	- Sólidos Fixos
SM	- Sulfato Medido
SV	- Sólidos Voláteis
ST	- Sulfeto Total
UASB	- Upflow Anaerobic Sludge Blanket

LISTA DE TABELAS

Tab. 3.1a - Classificação das bactérias redutoras de sulfato	
Fonte: Widdel, f., 1988.....	30
Tab. 3.1b - Classificação das bactérias redutoras de sulfato	
Fonte: Widdel, F., 1988.....	31
Tab. 4.1 - Composição do substrato sintético.....	56
Tab. 4.2 - Frequência das análises desde a fase de de-sintoxicação até a dosagem de 400 mg. SO_4^{2-} /l.	59
Tab. 4.3 - Frequência das análises após 400 mg. SO_4^{2-} /l..	59
Tab. 5.1 - Valores médios de vazão de substrato (Q), temperatura (T), DQO (A, Eb e Ec), eficiência (ϵ_b e ϵ_c), vazão de gás (Q_g) e metano (Q_m), obtidos para cada fase de operação....	64
Tab. 5.2 - Valores médios de pH, sulfato medido (SM), sulfeto total (ST), ácidos voláteis (AV) e alcalinidade total (AT), obtidos para cada fase de operação.....	65
Tab. 5.3 - Composição média de gás, durante cada fase de operação do reator.....	69
Tab. 5.4 - Concentração de ácidos voláteis determinados por cromatografia, durante as fases finais de operação do reator (17° , 18° , 19° e 20° fase).....	75
Tab. 5.5 - Valores médios de carga orgânica volumétrica (B_v), carga orgânica aplicada (F_a), carga orgânica removida (F_r) e atividade metanogênica (F_m), calculados para cada fase de operação do reator.....	76
Tab. 5.6 - Valores médios de sólidos voláteis (SV) e fixos (SF) ao longo do perfil, obtidos para cada fase de operação.....	84
Tab. 5.7 - Valores médios de DQO afluente, efluente e ao longo do perfil do reator, obtidos para	

cada fase de operação do reator.....	85
Tab. 5.8 - Taxas globais de utilização do substrato, altura da manta de lodo (H_m) e tempo de retenção celular (θ_c) e Atividade Metanogênica Específica (AME), determinados para cada fase de operação.....	93
Tab. 5.9 - Valores de sulfato aplicado (SM) concentração de DQO afluente, vazão de metano (Q_m), relação DQO/SO_4^{2-} , Eficiência de remoção de DQO (ϵ_c) e percentual de inibição da produção de metano.....	99

LISTA DE FIGURAS

Fig. 3.1 - Tanque séptico	
Fonte: McCarty, 1981.....	9
Fig. 3.2 - Tanque Travis	
Fonte: McCarty, 1981.....	9
Fig. 3.3 - Tanque Imhoff	
Fonte: McCarty, 1981.....	9
Fig. 3.4 - Digestor Convencional	
Fonte: McCarty, 1981.....	9
Fig. 3.5 - Digestor de alta taxa	
Fonte: McCarty, 1981.....	9
Fig. 3.6 - Claridigestor	
Fonte: McCarty, 1981.....	9
Fig. 3.7 - Processo anaeróbio de contato	
Fonte: McCarty, 1981.....	10
Fig. 3.8 - Filtro anaeróbio	
Fonte: McCarty, 1981.....	10
Fig. 3.9 - Reator de leito expandido e filme fixo	
Fonte: McCarty, 1981.....	10
Fig. 3.10 - Reator de Disco Rotativo	
Fonte: McCarty, 1981.....	10
Fig. 3.11 - Reator de fluxo ascendente com manta de lodo	
Fonte: McCarty, 1981.....	10
Fig. 3.12 - Reator anaeróbio de chicanas	
Fonte: McCarty, 1981.....	10
Fig. 3.13 - Diagrama esquemático de um reator UASB	
Fonte: Pette e Versprille apud Camacho, 1986	12
Fig. 3.14 - Estrutura proposta para arranjo do grânulo	
Fonte: Guiot et al, 1991.....	17
Fig. 3.15 - Passos metabólicos e grupos microbiais envolvidos na digestão anaeróbia	
Fonte: Novaes, R. F. V., 1986.....	20
Fig. 3.16 - Variação da taxa de reação com a concentração do sal	
Fonte: McCarty apud Povinelli, 1987.....	37

Fig. 3.17 - Fração ionizada do sulfeto total dissolvido presente como sulfeto de hidrogênio livre em função do pH Fonte: Koster et al, 1985.....	40
Fig. 3.18 - Sulfato removido sob condições biológicas Fonte: Maree e Strydom, 1984.....	43
Fig. 3.19 - Influência da temperatura sobre a taxa de redução do sulfato Fonte: Maree e Strydom, 1984.....	43
Fig. 3.20 - Efeito de um nutriente limitante sobre a taxa de utilização específica do substrato Fonte: Metcalf e Eddy.....	46
Fig. 4.1 - Esquema do reator UASB utilizado no experimento.....	52
Fig. 4.2 - Esquema do conjunto utilizado durante o experimento.....	53
Fig. 4.3 - Foto do reator UASB durante a 7 ^o fase de operação (300 mg. SO_4^{2-} /l).....	54
Fig. 5.1 - Evolução dos valores médios dos parâmetros: concentração de DQO (A, Eb e Ec), eficiência de remoção de DQO (ϵ_b e ϵ_c) e temperatura (T), obtidos durante a operação do reator...	67
Fig. 5.2 - Evolução dos valores médios dos parâmetros: vazão de gás (Q_g), metano (Q_m) e composição do gás (CH_4 , CO_2 e H_2) obtidos durante a operação do reator.....	70
Fig. 5.3 - Balanço de sulfato.....	71
Fig. 5.4 - Evolução dos valores médios dos parâmetros: pH (A e E), alcalinidade total (ATA e ATE) e ácidos voláteis (AVA e AVE), obtidos durante a operação do reator.....	73
Fig. 5.5 - Evolução dos parâmetros: carga orgânica aplicada (F_a), carga orgânica removida (F_r) e atividade metanogênica.....	77
Fig. 5.6 - Foto dos grânulos do lodo do reator durante a 8 ^o fase (400 mg. SO_4^{2-} /l).....	81
Fig. 5.7 - Foto em microscopia de fluorescência, bacté-	

rias do gênero <i>Methanosarcina</i> (<i>M. mazei</i>)....	81
Fig. 5.8 - Foto em microscopia óptica, bactérias do gênero <i>Methanothrix</i>	82
Fig. 5.9 - Foto em microscopia óptica, bactérias do gênero <i>Methanosarcina</i>	82
Fig. 5.10 - Estrutura do grânulo observado a olho nu....	80
Fig. 5.11 - Evolução dos valores médios dos parâmetros: sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF) e concentração de DQO, ao longo do perfil do reator (pontos P ₂ , P ₃ , P ₄ e P ₅).....	86
Fig. 5.12 - Remoção de DQO ao longo do perfil do reator com 0, 50, 100, 200, 300 e 400 mg.SO ₄ ²⁻ /l....	87
Fig. 5.13 - Remoção de DQO ao longo do perfil do reator com 500, 750, 1000, 1250, 1500 e 2000 mg.SO ₄ ²⁻ /l.....	88
Fig. 5.14 - Remoção de DQO ao longo do perfil do reator com 2500, 3000, 4000, 5000, 7500 e 10000 mg.SO ₄ ²⁻ /l.....	89
Fig. 5.15 - Evolução da "reserva biológica" do reator estudado, obtida pela diferença entre a remoção total de DQO (DQO _T) e a remoção de DQO do ponto 2 - região 1 - (DQO ₂).....	92
Fig. 5.16 - Esquema do reator UASB, indicando a zona de reação virtualmente dividida em quatro regiões.....	91
Fig. 5.17 - Evolução dos valores médios das taxas global (q) e metanogênica (q _m) de utilização do substrato, concentração média de sólidos voláteis (SV), altura da manta de lodo (H _m) e tempo de retenção celular (θ _c).....	94
Fig. 5.18 - Evolução da reserva biológica metanogênica, obtida comparando-se a atividade metanogênica específica (AME) com a taxa específica metanogênica de utilização do substrato (q _m)	96

RESUMO

Este trabalho apresenta e discute os resultados obtidos na operação de um reator anaeróbio com manta de lodo (UASB) de 10,5 l, alimentado continuamente com substrato sintético (DQO = 2000 mg/l) e submetido ao aumento progressivo da concentração de sulfato (de 25 a 10000 mg. SO_4^{2-} /l).

A vazão de 16 l/dia, correspondente ao tempo de ^adetenção hidráulico (θ) de 15,6 h foi mantida constante durante os 10 meses do experimento. O monitoramento da operação do reator incluiu a determinação dos principais parâmetros do processo, visando detectar a inibição da metanogênese pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) que competem, com as metanogênicas, pelos mesmos substratos.

Constatou-se estimulação do processo até a concentração de 400 mg. SO_4^{2-} /l, a partir da qual ocorreram sequências de quedas de eficiência seguidas de recuperação do reator, mantendo sempre a eficiência média de remoção de DQO acima de 80%. Embora a atividade metanogênica tenha sido parcialmente afetada, os balanços de SO_4^{2-} mostraram que a redução do sulfato não foi o principal responsável pela inibição ocorrida.

$$V = 10,5 \text{ L}$$

$$Q = 16 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$$

$$\theta_{sh} = 0,66 \text{ d} = 15,75 \text{ h}$$

ABSTRACT

This thesis presents and discuss the results obtained during the operation of a 10.5 l upflow sludge blanket reactor, continuously fed with synthetic substrate (COD = 2,000 mg.l⁻¹), which was subjected to step-increase of sulfate concentrations ranging from 25 to 10,000 mg.SO₄²⁻.l⁻¹.

The flow-rate of 16 l.d⁻¹ corresponding to a hydraulic detention of 15.6 h, was kept constant throughout the 10 months of experimentation. Operation monitoring included the determination of the main process parameters, aiming to detected the inhibition of the methanogenesis by the sulfate reducing bacteria (SRB) which autocompete the methanogens in the presence of common substrates.

Stimulation effects were observed up to the sulfate concentration of the 400 mg.SO₄²⁻.l⁻¹. Further on, sequences of falls of efficiency followed by restoration of the reactor performance defined the behavior pattern of the reactor, which maintained an average COD removal efficiency higher than 80%. Although the methanogenic activity has been partially affected, SO₄²⁻ balances showed that the sulfate reduction activity was not the main process responsible for such inhibition.

1. INTRODUÇÃO

A poluição e a crescente degradação dos recursos naturais é atualmente, um dos problemas mais importantes a serem resolvidos, em particular, no que se diz respeito ao tratamento de águas residuárias.

A quase ausência de recursos financeiros limita a adoção de soluções, convencionais ou não, para o tratamento destes resíduos que, quando lançados num corpo d'água, trazem problemas para o meio ambiente e para a saúde pública. Além disso, o uso indiscriminado dos recursos naturais leva a extinção de várias formas de vida e, inevitavelmente, acabará afetando a vida humana.

Na busca de alternativas menos onerosas para o tratamento das águas residuárias, surgiram os métodos não convencionais de tratamento e, entre eles, os processos anaeróbios que, além da despoluição ambiental gera ainda um subproduto altamente combustível: o gás metano. Mas como cita Foresti (1990.b), a digestão anaeróbia era um processo bem conhecido e utilizado apenas no tratamento de lodos primários e de águas residuárias que continham concentrações elevadas de sólidos orgânicos em suspensão, quando em 1968, Young e McCarty demonstraram a eficiência de filtros anaeróbios no tratamento de águas residuárias diluídas. Com isso, a digestão anaeróbia foi se tornando um dos mais importantes processos de tratamento de resíduos e emergiu, após a crise energética dos

anos 70, como a principal alternativa em potencial aos sistemas aeróbios de tratamento, até então largamente utilizados, os quais, além do alto custo de implantação e manutenção, ainda apresentam o problema do destino final do lodo produzido em excesso.

Vieira et al (1987) consideram o digestor anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo uma nova tecnologia, cujas principais características são exatamente o baixo custo de implantação, a pequena área ocupada e a sua potencialidade de aplicação em comunidades de qualquer tamanho. Estes autores descrevem o digestor como sendo um tanque em cuja parte superior contém um decantador e um sistema de deflexão de gases. O resíduo é uniformemente distribuído no fundo do reator e o percorre no sentido ascendente. Forma-se no fundo do reator uma manta de lodo responsável pela maior degradação da matéria orgânica do resíduo, transformando-a em gás metano, gás carbônico e novas bactérias. O efluente tratado é recolhido no topo do reator e o excesso de lodo é retirado periodicamente do seu interior, sendo o biogás coletado para posterior aproveitamento. A área ocupada pelo sistema é extremamente reduzida e ele não emprega qualquer equipamento eletromecânico, além de produzir energia na forma de gás metano.

Apesar da digestão anaeróbia estar sendo estudada há mais de 80 anos e das pesquisas que já foram e continuam sendo realizadas com o objetivo de identificar os principais parâmetros que influenciam na eficiência do tratamento, existem fatores essenciais ao processo que ainda não são conhecidos. Esse desconhecimento é responsável pelas principais desvantagens do processo.

Segundo Lettinga et al (1980) os processos anaeróbios possuem as seguintes vantagens e desvantagens:

Vantagens:

a) Baixa produção de lodo biológico, o qual é altamente estabilizado e, via de regra, pode ser facilmente disposto;

- b) Não há necessidade de energia para aeração;
- c) Há produção de metano, que é um sub-produto utilizável;
- d) Baixo requerimento de nutrientes;
- e) O processo pode frequentemente trabalhar com altas cargas orgânicas;
- f) O lodo anaeróbico pode ser preservado ativo sem alimentação durante vários meses.

Desvantagens:

- a) As bactérias anaeróbicas são sensíveis a grande número de compostos tóxicos;
- b) Partida lenta e cuidadosa, evitando assim que ocorra perda de massa microbiana, pois as bactérias anaeróbicas possuem uma baixa taxa de crescimento celular;
- c) Como regra geral, a digestão anaeróbia é um pré-tratamento e requer um pós tratamento para que o efluente possa ser lançado nos corpos receptores;
- d) Há ainda poucas experiências práticas em escala normal, embora esta situação esteja mudando.

Estudos sobre toxicidade, realizados em laboratório, têm mostrado que o efeito de cargas tóxicas não levam necessariamente os reatores ao colapso, pois o efeito da grande maioria dos tóxicos sobre as metanobactérias é bacterostático nas concentrações normalmente encontradas nos despejos industriais, sendo portanto reversíveis. Por outro lado, as populações anaeróbicas têm mostrado uma enorme capacidade de adaptação à cargas tóxicas e, estas culturas adaptadas podem ser submetidas à concentrações muito maiores àquelas que provocam efeitos tóxicos em culturas não adaptadas (Foresti, 1990.a).

A toxicidade de uma substância depende de muitos fatores, tais como: concentração, presença de outros compostos, quantidade de sólidos suspensos, pH, temperatura (Povinelli, 1987), tempo de retenção celular (Parkin et al, 1983), etc.

De acordo com Foresti (1990.a) a concentração do agente tóxico no despejo, não é por si só determinante da ocorrência de toxicidade, devido a complexidade das reações que ocorrem no interior dos reatores. Em alguns casos, baixas concentrações de substâncias consideradas tóxicas causam efeito benéfico. É possível também a ocorrência de efeitos como o antagonismo, ou seja, a presença de um agente tóxico diminui o efeito do outro, e o sinergismo, quando a toxicidade de uma substância é aumentada pela presença de outra.

Vieira e Souza (1985) citam que os principais agentes tóxicos da digestão anaeróbia são: oxigênio; metais pesados; cátions alcalinos e alcalinos terrosos como sódio, potássio, cálcio e magnésio; amônia; sulfetos e compostos orgânicos tóxicos.

O enxofre é um elemento essencial ao metabolismo das bactérias metanogênicas e o sulfeto é sua principal fonte. Mas apenas uma pequena concentração é requerida para o crescimento ótimo; concentrações altas causam efeitos inibitórios (Rinzema 1988). Lawrence e McCarty (1969) citam que os sulfetos quando encontrados em concentrações maiores que 200 mg/l na forma solúvel, têm efeito bastante tóxico. Porém, trabalhos mais recentes, encontrados na literatura (Paula Jr. 1992), têm relatado que níveis mais altos de sulfeto não afetaram significativamente a metanogênese.

Rinzema (1988) considera que a inibição do sulfeto na metanogênese é um dos principais fatores que têm impedido a aplicação comercial dos processos de digestão anaeróbia para águas residuárias de diversos tipos de indústria, podendo-se assim classificar o sulfeto como um dos mais importantes inibidores.

Estes sulfetos podem resultar da introdução com o resíduo e/ou da redução biológica de sulfatos e outros compostos de enxofre introduzidos no reator. Por isso, o estudo da influência do sulfato em biodigestores de alta taxa têm importância básica para o tratamento de resíduos com altas concentrações de sulfato.

A quantidade de sulfato presente no resíduo varia

dependendo do tipo de água residuária, por exemplo, esgoto sanitário contém de 50-200 mg/l, enquanto águas residuárias de indústria de papel e celulose, fermentação e óleo comestível podem conter alguns milhares de mg/l (Yoda et al, 1987).

No Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP, iniciou-se em 1975 uma linha de pesquisa sobre processos anaeróbios. Inicialmente foi realizado estudo usando filtro anaeróbio em escala piloto para tratar águas residuárias de frigorífico (Foresti et al, 1978) e, mais tarde, para tratar águas residuárias de indústria de processamento de batatas (Pivelli, 1983) e um UASB para tratamento de águas residuárias de fecularia de mandioca (Anrain, 1983).

Entre 1984 e 1986 foram concluídas por este departamento pesquisas envolvendo reator de leito fluidificado (Akutsu, 1984), filtro anaeróbio (Paula Jr. 1985) e reatores de fluxo ascendente com manta de lodo (Fernandes, 1984), (Camacho, 1986), todas realizadas na Indústria de Conservas Alimentícias Hero S/A. Além destas, foram realizados estudos utilizando lodo imobilizado para o tratamento anaeróbio de resíduos líquidos (Carvalho, 1985) e para partida de reatores UASB (Del Nery, 1987).

Ainda nesta mesma linha de pesquisa, foram estudados os efeitos de alguns metais pesados e cianetos sobre a digestão anaeróbia (Garcia, 1991), a toxicidade do sulfeto no desempenho de um reator UASB (Paula Jr., 1992) e dando prosseguimento ao estudo da toxicidade dos processos anaeróbios por enxofre, a pesquisa proposta enfoca a influência da toxicidade de sulfatos no desempenho de um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo - UASB, utilizando as instalações já existentes utilizadas no estudo de toxicidade devido a sulfeto desenvolvido por Paula Jr.

2. OBJETIVO

Verificar a ocorrência de inibição da metanogênese em um reator anaeróbio com manta de lodo (UASB), continuamente alimentado com substrato sintético ao qual foram adicionadas dosagens crescentes de sulfato.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Evolução das configurações dos reatores anaeróbios

Durante a evolução do conhecimento da digestão anaeróbia, diferentes configurações foram desenvolvidas. McCarty (1981) em sua retrospectiva sobre cem anos de digestão anaeróbia, mostra de forma clara e precisa toda evolução histórica do processo:

Desde 1881, quando surgiu um dos primeiros modelos de digestores anaeróbios denominados de "FOSSA AUTOMÁTICA MOURAS", considerada na época "a mais simples, a mais bela e, maior de todas as invenções modernas", até 1950, só existiam digestores de baixa taxa. Algumas variações ocorriam apenas na parte estrutural, como por exemplo: o "TANQUE SÉPTICO" (fig. 3.1) utilizado no tratamento preliminar de esgotos; o "TANQUE TRAVIS" (fig. 3.2) no qual havia uma câmara de hidrólise separada através de séptos da câmara de sedimentação e o "TANQUE IMHOFF" (fig. 3.3) que era uma modificação do Tanque Travis em que o efluente não passava pela câmara de digestão. No entanto, o Tanque Imhoff era muito alto e o projeto da câmara de sedimentação era totalmente dependente do da câmara de digestão.

Nestes reatores o tempo de detenção hidráulico era semelhante ao tempo de residência celular, ou seja, a biomassa deixava os reatores junto com o efluente. Por isso, eram

necessários tempos de detenção hidráulicos muito elevados (de 30 a 60 dias) e consequentemente grandes volumes e altos custos, além de que, o efluente desses tanques continham sólidos em suspensão, odor ofensivo e cor escura. E ainda, o material mal digerido colmatava os leitos de contato frequentemente utilizados para tratamento posterior.

A partir da década de cinquenta, foram realizadas pesquisas no sentido de melhorar a digestão anaeróbia e surgem dois desenvolvimentos marcantes: um foi o uso de agitação nos digestores e o outro foi o desenvolvimento do processo anaeróbio de contato. Antes a maioria dos digestores não possuíam sistema de agitação e existiam três zonas distintas em seu interior: uma camada de espuma na superfície, lodo no fundo e sobrenadante entre ambas (fig. 3.4). A espuma reduzia a capacidade do reator e, na tentativa de eliminar esta espuma, Torpey e Morgan mostraram que os métodos mecânicos aplicados na destruição desta camada aumentavam também a taxa de digestão, pois, melhorava o contato entre a biomassa e o resíduo. Introduziu-se assim a agitação e surgiram os "DIGESTORES DE ALTA TAXA" (fig. 3.5). Era o início da fase de reatores não convencionais para o tratamento de resíduos diluídos.

Após 1950, o desenvolvimento dos processos anaeróbios têm ocorrido no sentido de permitir o aumento do tempo de retenção celular e consequentemente diminuição do tempo de detenção hidráulico nos digestores, tais como: o "CLARIDIGESTOR" (fig. 3.6) no qual um tanque de sedimentação localizado acima da câmara de digestão separa o lodo biológico do efluente fazendo-o retornar a esta câmara e, o "PROCESSO ANAERÓBIO DE CONTATO" (fig. 3.7) que é semelhante ao processo aeróbio de lodo ativado, onde uma porção da massa ativa deixa o digestor, sedimenta e é recirculada misturando-se com o afluente.

No final da década de sessenta, Young e McCarty estudaram em escala de laboratório um "FILTRO ANAERÓBIO" (fig. 3.8) que são convenientes para resíduos solúveis, pois não necessitam de recirculação de lodo porque estes permanecem

Fig. 3.1 - Tanque Séptico

Fig. 3.2 - Tanque Travis

Fig. 3.3- Tanque Imhoff

Fig. 3.4- Digestor Convencional

Fig. 3.5- Digestor de Alta Taxa

Fig. 3.6 - Claridigestor

Fonte: McCarty, P. (1981).

Fig. 3.7- Processo Anaeróbio de Contato

Fig.3.8- Filtro Anaeróbio

Fig.3.9 - Leito Expandido e Filme Fixo

Fig.3.10 - Reator de disco Rotativo

Fig.3.11- Reator de Fluxo Asc. c/ Manta de Lodo

Fig. 3.12 - Reator Anaeróbio de Chicanas

aderidos no material de recheio.

Na década de setenta, Jewell e colaboradores desenvolveram o "REATOR ANAERÓBIO DE LEITO EXPANDIDO E FILME FIXO" (fig. 3.9) utilizando como substrato esgoto doméstico. Ainda nesta década surgiram os "REATORES DE DISCOS ROTATIVOS" (fig. 3.10) e os "REATORES DE FLUXO ASCENDENTE COM MANTA DE LODO" (fig. 3.11) desenvolvidos por Lettinga e colaboradores.

Em 1981, McCarty e Bachman concluíram que o rotor do reator de discos rotativos eram dispensáveis e propuseram o "REATOR ANAERÓBIO DE CHICANAS" (fig. 3.12) o qual ainda não foi testado em grande escala.

3.2. Reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo

- UASB -

O reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo, estudado por Lettinga e colaboradores, vem apresentando ótimos resultados no tratamento de vários tipos de águas residuárias. Sua característica principal é o desenvolvimento de um lodo anaeróbio com alta atividade específica de produção de metano e excelente sedimentabilidade. O seu estudo começou em 1971 e foi inicialmente desenvolvido para tratamento de águas residuárias de baixas e médias concentrações. Entretanto já foram encontrados resultados satisfatórios para o tratamento de resíduos líquidos complexos (Lettinga, 1981).

O esquema feito por Pette e Versprille apud Camacho (1986) (fig. 3.13) descreve o funcionamento do reator UASB da seguinte maneira: a água residuária a ser tratada entra pelo fundo do reator e é distribuída uniformemente por uma série de tubos de alimentação, passa pela zona de lodo biológico e, sofre a degradação de seus componentes biodegradáveis que são convertidos em biogás. As bolhas de gás levam os flocos de lodo em corrente ascendente até as placas defletoras que formam o decantador, ocorrendo a degaseificação no momento em que a mistura líquido/lodo é forçada a passar entre as placas. O lodo degaseificado e de características floculentas sedimenta rapidamente, retornando à câmara de digestão,

O arraste natural da água pelo biogás provoca a recirculação indicada no decantador/separador de gás. A densidade da mistura, líquido, gás e lodo fora do decantador/separador de gás é menor do que a densidade da mistura lodo e líquido (sem gás) no interior do dispositivo. Isto faz com que a mistura líquido, gás e lodo entre no sedimentador/separador de gás através de (1) e o lodo decantado retorne à câmara de digestão através de (3). Placas, (2), para direcionamento do gás são colocadas para evitar a perturbação da decantação, provocada pelas bolhas de gás.

Fig.3.13. Diagrama esquemático de um reator UASB.

Fonte: Pette e Versprille apud Camacho, 1986.

assegurando assim o tempo de retenção adequado e as altas concentrações de lodo ativo no reator. O lodo degaseificado retorna à câmara de digestão em escoamento descendente, ou seja, em contra corrente ao escoamento hidráulico no digestor e promove a mistura necessária para o contato eficiente entre as bactérias e a água residuária. O gás, depois de separado do lodo, é direcionado através de placas defletoras para as canalizações de saída e o efluente, que continua em fluxo ascendente através do sedimentador, é retirado através de dispositivos de coleta.

Segundo Heertjes e Van Der Meer (1978) o reator UASB é dinamicamente constituído de três regiões:

- O leito de lodo, que devido a massa compacta de lodo aí existente, é uma região onde pode ocorrer mistura perfeita, curtos-circuitos e inversão de fluxo, além de zonas mortas, dependendo das características hidráulicas do reator, das características do lodo e da água residuária;

- A manta de lodo, localizada acima do leito de lodo, é uma região de mistura completa;

- O sedimentador, no qual o escoamento é geralmente laminar e pode ser descrito como uma região "plug-flow".

Os fatores que afetam o escoamento do líquido no reator são as bolhas de gás produzidas no decorrer do processo, a forma de distribuição do afluente e o comportamento das partículas de lodo.

Uma das razões do bom desempenho do UASB, em escala piloto e de laboratório, é a gradual conversão da semente de lodo floculento em lodo granular altamente ativo e com boas condições de sedimentabilidade. Isto ocorre porque a velocidade ascendente do líquido no interior do reator propicia continuamente condições de seleção de microrganismos (pressão de seleção), os quais aderem-se uns aos outros na forma de grânulos e sedimentam. Embora, existam reatores trabalhando com eficiência sem que o lodo esteja granulado.

A vantagem do lodo granular sobre o floculento é que

o lodo floculento fragmenta-se com facilidade sob condições de mistura moderada, enquanto que o granular permanece intacto mesmo em casos de esforços hidráulicos razoavelmente altos.

Estudos mais recentes sobre o fenômeno da granulação feitos por Dolfing (1987) mostram que três tipos diferentes de conglomerados podem ser estruturalmente distinguidos:

- Flocos: apresentam estrutura indefinida e ao sedimentarem formam, macroscopicamente, uma única camada;
- "Pellets": apresentam estrutura mais densa que os flocos e ao sedimentarem mantêm sua individualidade;
- Grânulos: são "pellets" densos, caracterizados pela aparência granular, presença de pouca água em sua estrutura e resistência à pressão.

Estes conglomerados desenvolvem-se em três estágios:

- a) Adsorção: geralmente é uma etapa irreversível durante a qual ocorre deposição de microrganismos sobre o substrato ou sobre eles mesmos.
- b) Fixação permanente: estágio no qual geralmente envolve a ação de polímeros como "ponte" de ligação entre duas superfícies.
- c) Colonização pelo desenvolvimento de bactérias.

Considerando que é de fundamental importância a formação do lodo granular para esse tipo de processo anaeróbio, Hulshoff Poll (1989) enumerou uma série de recomendações úteis para facilitar a partida de reatores em escala real, considerando quatro aspectos:

- a) Semente de lodo:
 - Presença de material suporte "apropriado" para a adesão, é importante para a partida e estimulação da agregação bacteriana;
 - A atividade metanogênica específica do lodo não é o único fator de importância. Lodo de esgoto digerido com

densidade maior que 60 Kg SST/m^3 são preferíveis que lodos menos densos, apesar de sua mais baixa atividade metanogênica;

- A alimentação com pequenas quantidades de lodo granular como parte do inóculo, favorece o processo de formação do grânulo.

b) Operação do sistema:

A fração menos densa do lodo do reator deve ser removida continuamente e em quantidade suficiente para poder reter e promover o crescimento bacteriano do lodo mais denso. Para isso o autor recomenda:

- O lodo disperso "lavado", não deve retornar ao reator;

- O afluente deve ser recirculado ou diluído quando sua concentração for maior que $5,0 \text{ g/l}$ de DQO;

- A carga orgânica deve ser aumentada gradualmente e só após o reator ter alcançado uma remoção de DQO da ordem de 80 % com a carga anterior;

- A concentração de acetato deve ser mantida menor que 200 mg/l ;

- A partida deve ser dada com:

- . $12-15 \text{ Kg SSV/m}^3$ de lodo denso ($>60 \text{ Kg SST/m}^3$) como semente;

- . aproximadamente $6,0 \text{ Kg SSV/m}^3$ de lodo menos denso ($<40 \text{ Kg SST/m}^3$) como semente.

c) Características da água residuária:

- De uma maneira geral, a granulação do lodo acontece mais rápido com água residuária menos concentrada. No entanto, esta deve ser suficientemente alta para manter boas condições de crescimento bacteriano. O nível mínimo de DQO é, presumidamente, da ordem, de 500 mg/l ;

- Determinados tipos de sólidos suspensos, tais como a biomassa acidogênica e material fibroso, retardam ou podem, eventualmente, impedir a granulação;

- A granulação acontece mais rápido em águas residuárias com material dissolvido e não acidificadas do que

em águas residuárias acidificadas;

- Altas concentrações de íons (Ca^{2+} , Mg^{2+}) conduzem a precipitação química (CaCO_3 , CaHPO_4 , MgNH_4PO_4) resultando na formação de um lodo granular com alto conteúdo de cinzas.

d) Fatores ambientais:

- A temperatura ótima para o tratamento mesofílico está na faixa de $30-38^\circ\text{C}$ e, para o termofílico na faixa de $50-60^\circ\text{C}$.

- O pH deve sempre ser mantido entre 6,0 e 8,0.

- Todos os nutrientes essenciais ao crescimento, tais como N, P, S e metais traço (Fe, Ni, Co), devem estar presentes, em quantidades suficientes e nas formas disponíveis para utilização pelas bactérias;

- Os compostos tóxicos não devem estar presentes em concentrações inibitórias. Caso estejam, deve-se deixar o tempo suficiente para adaptação das bactérias.

Estudos feitos por Macleod et al (1990) utilizando reator UASB alimentado com sacarose e operado a 35°C , revelaram que a estrutura do grânulo podia ser composta de três camadas e que cada uma possuía morfologia distinta. A primeira camada apresentou espessura de 10 a 20 μm , a segunda tinha uma estrutura mais compacta com bactérias envolvidas por polímeros extra celulares e espessura também de 10 a 20 μm . A terceira camada continha microcolônias compostas, mas principalmente estruturas semelhantes às *Methanothrix* ssp, também envolvidas por polímeros extracelulares. Os microrganismos predominantes em cada camada foram os seguintes:

- 1ª camada: grupos de organismos cocoides, que lembram metanogênicas em formas de cocos, da ordem *Methanococcales* e organismos filamentosos similares a *Methanospirillum* ssp.

- 2ª camada: bactérias em forma de bastonetes como

Methanobrevibacter sp e *Syntrophobacter sp*.

- 3^o camada: bactérias semelhantes em forma e tamanho às *Methanothrix ssp*.

Em 1991, Guiot et al propuseram um arranjo da população de grânulos obtidos de um reator mesofílico alimentado com glicose, adaptado do modelo de McCarty e Smith (1986), para biofilme formado em presença de etanol e propionato (fig. 3.14).

Fig. 3.14. Estrutura proposta para arranjo da população do grânulo.

Fonte: Guiot et al, 1991.

Estando a eficiência do processo UASB relacionada à manutenção de elevadas concentrações de biomassa ativa dentro do reator, é necessário que algumas condições sejam satisfeitas: a separação efetiva de biogás, tanto o dissolvido quanto o aderido às partículas de lodo e, a separação do lodo da fase líquida. Para isto, existe na parte superior do reator um sedimentador com um separador gás-sólido. Segundo Lettinga

(1980) devem ser adotadas algumas recomendações a nível de projeto e operação, para que se possa garantir o retorno do lodo do sedimentador para a região de digestão:

- A inclinação das placas do sedimentador devem possuir um ângulo de aproximadamente 50° com a horizontal;

- A taxa de escoamento superficial do sedimentador deve ser mantida abaixo de 0,7 m/h e a velocidade média através da abertura dos coletores de gás não deve ultrapassar a 2,0 m/h;

- O desenvolvimento e a manutenção de um lodo com boas condições de sedimentação deve ser garantido por dimensões adequadas do decantador/separador de gás;

- O lodo presente na interface líquido-gás deve ser mantido bem submerso;

- Deve-se prevenir a formação excessiva de espuma no coletor de gás.

Souza (1982) sugere, que após o reator entrar em operação normal, deve-se tentar evitar ou combater, alterações nas condições normais do ambiente e sobrecargas orgânica, hidráulica ou tóxica, realizando-se determinações e controles de vazão, concentração de matéria orgânica, compostos tóxicos compatíveis com o resíduo a ser digerido, temperatura, pH, ácidos voláteis, nitrogênio amoniacal e total, alcalinidade, carbono, fósforo total e, volume e composição dos gases produzidos.

3.3. Microbiologia da digestão anaeróbia com baixa concentração de sulfato

Estudos realizados em 1967 por Bryant e colaboradores apud McCarty (1981) mostraram que na conversão anaeróbia de um composto simples como o etanol a acetato, CO_2 e CH_4 , era necessária a contribuição de três espécies bacterianas e, que uma ação sinérgica envolvia estas espécies:

	ΔG° (Kcal)
Esp. 1: $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+ 1,42
Esp. 2: $2\text{H}_2 + 1/2 \text{CO}_2 \rightarrow 1/2 \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-15,63
Esp. 3: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	- 6,77
<hr/>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow 3/2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{CO}_2$	-20,98

ΔG° a pH = 7,0 e t = 25°C

Além da ação sinérgica que envolve estas espécies existe uma associação sintrófica estritamente particular entre as bactérias produtoras de hidrogênio e aquelas que o oxidam. A energia livre padrão, ΔG° , das reações realizadas pelas espécies que oxidam etanol é positiva. Logo, para que haja energia disponível para o crescimento das bactérias que crescem a partir da oxidação do etanol é necessária a presença de bactérias utilizadoras de hidrogênio para manter a pressão parcial desse gás a valores baixos. Também por estas reações conclui-se que dois terços da produção de metano resulta da descarboxilação do acetato e que o restante vem da redução do CO_2 pelo H_2 .

De acordo com Novaes (1986), "o ecossistema anaeróbico é o resultado de interações complexas entre vários microrganismos de diferentes espécies". A figura 3.15 mostra o diagrama dos estágios metabólicos envolvidos na digestão anaeróbia e a interação entre estes microrganismos.

No primeiro estágio, os compostos orgânicos complexos são hidrolizados a compostos menores pelas enzimas produzidas por bactérias fermentativas. No segundo estágio, acidogênese, devido a atividade das bactérias fermentativas há a formação de H_2 , CO_2 , acetato e ácidos graxos de cadeias longas como o propionato, butirato, etc. Na acetogênese, terceiro estágio, os ácidos graxos são convertidos em H_2 , CO_2 e acetato pelas bactérias acetogênicas e parte do H_2 e CO_2 disponíveis são convertidos em acetato pelas bactérias homoacetogênicas. No quarto estágio, metanogênese, um grupo de bactérias metanogênicas capazes de fazer redução de CO_2 e descarboxilação do acetato, formam o metano (CH_4). Além

destas bactérias, outros microrganismos também podem ter papel importante na digestão anaeróbia, como as bactérias redutoras de sulfato, que são muitas vezes encontradas em associação com as metanogênicas, ou seja, agem como bactérias acetogênicas, favorecendo a metanogênese (Novaes, 1986).

Figura 3.15. Passos metabólicos e grupos microbiais envolvidos na digestão anaeróbia.

Fonte: Novaes, R. F. V. (1986).

A metanogênese é o passo limitante do processo, pois as bactérias metanogênicas são muito lentas e sensíveis às variações do meio e, são as únicas dentro do processo de digestão anaeróbia, capazes de transformar o acetato e

hidrogênio em produtos finais gasosos na ausência de luz ou aceptores exógenos de elétrons. Sem a presença desses organismos, a matéria acumular-se-ia sob forma de ácidos orgânicos e álcoois, cujo conteúdo energético é quase igual ao da matéria orgânica inicial (Zeikus, 1982).

3.4. Bactérias envolvidas no processo

3.4.1. Bactérias hidrolíticas fermentativas

Estas bactérias anaeróbias facultativas são responsáveis pelos dois primeiros estágios da digestão anaeróbia, a hidrólise e a acidogênese. Elas produzem enzimas e as lançam no meio para hidrolisar celulose, hemicelulose, pectina, amido e outros, os quais são fermentados no interior das células a uma variedade de produtos como: etanol, butirato, acetato, propionato, etc.. É através da fermentação que elas ganham energia para o seu rápido crescimento (Novaes, 1986).

Os produtos finais do metabolismo destas bactérias depende do substrato inicial e das condições ambientais. A fermentação da glicose, por exemplo, produz uma mistura de acetato, butirato e propionato como mostram as equações (Mosey, 1983):

A reação de conversão da glicose a ácido acético é a de maior rendimento energético e portanto, a que resulta em maior taxa de crescimento celular.

A pressão parcial do H_2 , tem papel importante nas interações metabólicas. A baixos níveis de H_2 , a formação do acetato, CO_2 e H_2 é termodinamicamente favorecida, mas se a pressão de H_2 é alta, apenas a formação de produtos como propionato, lactato e etanol ocorrem.

Apesar do importante papel desenvolvido por essas bactérias, suas condições de crescimento, metabolismo e fisiologia nos digestores, ainda não é bem conhecida. Em geral, de acordo com Hungate apud Novaes (1986) estas bactérias necessitam de CO₂ e ácidos orgânicos como fonte de carbono, amônia como fonte de nitrogênio, cisteína e sulfeto como fonte de enxofre, sais minerais e vitamina B.

Segundo Torien e Hatting apud Novaes (1986) as espécies anaeróbias de bactérias hidrolíticas pertencem às famílias Streptococaceae e Enterobacteriaceae e aos gêneros *Bactroides*, *Clostridium*, *Butyrivibrio*, *Eubacterium*, *Bifidobacterium* e *Lactobacillus*.

3.4.2. Bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio

Estas bactérias são responsáveis pelo catabolismo de ácidos orgânicos ^{de cadeia maior} (de cadeia maior que a do ácido acético), álcoois e certos compostos aromáticos a hidrogênio, dióxido de carbono e ácido acético.

De acordo com Speece (1983) existe uma relação sintrófica obrigatória entre estas bactérias e as bactérias metanogênicas utilizadoras de hidrogênio, pois todas as reações onde há formação de ácido acético são energeticamente desfavoráveis no sentido dos produtos e, para que estas ocorram é necessário que haja o consumo de H₂ no reator. Graças a essa relação entre produtoras e utilizadoras de hidrogênio, a pressão parcial deste é mantida em níveis extremamente baixos, de modo a tornar as condições termodinâmicas favoráveis para a conversão de ácidos voláteis e álcoois para acetato. As reações seguintes são exemplos da fermentação do propionato, butirato, etanol e lactato a acetato (Speece, 1983):

Etanol:

Lactato:

Vários compostos aromáticos presentes num ambiente anaeróbico podem ser degradados a acetato e H_2 através das acetogênicas produtoras de H_2 , porém este grupo de bactérias ainda não foi identificado. Mas alguns fatos devem ser levados em conta. Primeiro, estas reações só ocorrem na presença de organismos que removem H_2 , como as bactérias metanogênicas e as redutoras de sulfato; e segundo, as bactérias redutoras de sulfato só irão produzir acetato e hidrogênio quando o sulfato é o substrato em concentrações limitantes.

Segundo Foresti (1990.a), apenas poucas espécies foram identificadas, a *Syntrophobacter wolinii* que degrada propionato a acetato e, a *Syntrophomonas wolfei* encontrada no rúmem que é capaz de oxidar ácidos graxos a acetato e H_2 , ou a propionato, acetato e H_2 .

3.4.3. Bactérias homoacetogênicas

O papel destas bactérias na digestão anaeróbia é catabolizar compostos de apenas um carbono como o CO_2 , metanol e H_2 a acetato.

A homoacetogênese é vista como um importante passo na digestão anaeróbia devido a seu produto final, o acetato, que é considerado o principal precursor do metano. As reações seguintes são exemplos da formação do ácido acético (Foresti, 1990. a):

PELUVATO

De acordo com Dolfing (1988) as bactérias homoacetogênicas são normalmente consideradas acetogênicas

obrigatórias. Mas, devido aos mecanismos de transferência de hidrogênio interespecíes, as bactérias homoacetogênicas podem ser levadas a produzir hidrogênio e CO_2 , bem como acetato. Assim, os organismos homoacetogênicos não são obrigatoriamente homoacetogênicos e nem mesmo necessariamente acetogênicos, uma vez que também existem organismos homoacetogênicos butirogênicos.

Os únicos gêneros conhecidos dessas bactérias são *Clostridium* e *Acetobacterium woodii*, encontrados em grande número de lodo de esgoto.

O papel desse grupo de bactérias sugere uma competição com as bactérias metanogênicas que utilizam hidrogênio, o que em alguns casos pode ser problemático. Entretanto, este é um problema que ainda não foi esclarecido (Novaes, 1986).

3.4.4. Bactérias metanogênicas

As bactérias metanogênicas formam um grupo especial de bactérias de diferentes espécies. Têm forma distinta, pois não possuem as características celulares básicas das eubactérias; diferindo principalmente na constituição da parede celular, na constituição lipídica da membrana, nas enzimas e nos transportadores de elétrons. Estas bactérias estão incluídas no reino das arqueobactérias e, obtêm energia para crescimento e formação de metano através de mecanismos ainda não totalmente conhecidos.

Segundo Oremland (1988) estas bactérias utilizam como fonte de energia e carbono, um número reduzido de compostos simples como H_2 , CO_2 , acetato, formiato, metanol e aminas metiladas. Daniels et al (1977) e Zinder e Brock (1978) apud Oremland (1988) afirmam que algumas metanogênicas podem usar como substrato monóxido de carbono e metilmercaptana.

Mosey (1980) cita que 70% do metano produzido em digestores de esgoto é proveniente do ácido acético e o restante a partir de CO_2 , H_2 e dos demais substratos.

As bactérias que consomem CO_2 e H_2 são chamadas

bactérias metanogênicas utilizadoras de H_2 e, as que usam acetato de bactérias metanogênicas acetoclásticas.

De acordo com Novaes (1986), os mecanismos bioquímicos da biossíntese celular e da formação de metano devido a fixação do CO_2 e assimilação do acetato ainda não são bem conhecidos. Mas Mosey (1980) acredita que a formação do metano a partir do ácido acético é o aspecto mais confuso de todo processo da digestão anaeróbia, sendo conhecido que o grupo metil do acetato é transferido intacto.

A maioria destas espécies usam H_2 e CO_2 . Somente três tipos de bactérias metanogênicas que utilizam acetato têm sido descritas: *Methanosarcina* sp, *Methanotrix soehnginii* e *Methanococcus mazei*. A *Methanosarcina* é um gênero que pode utilizar acetato, H_2 , CO_2 , metanol e metilaminas (Novaes, 1986). Segundo Oremland (1988) a *Methanosarcina acetivorans* não utiliza hidrogênio. Outro grupo que não utiliza hidrogênio, é o das metilotróficas obrigatórias. Estas metabolizam apenas metanol, aminas metiladas ou dimetilsulfeto e inclui as espécies *Methanlobus tindarius*, *Methanococcoides methylutens* e *Methanococcus halophilus*. Além destes grupos, acredita-se que as bactérias metanogênicas também podem perder a capacidade de utilizar H_2 , quando presentes em ambientes ricos em sulfato.

As reações seguintes são exemplos da formação do metano a partir de vários substratos (Mah apud Speece, 1983):

Formiato:

A afirmação de que a exposição ao ar é letal para as bactérias metanogênicas, tem sido posta em dúvida. É possível que o oxigênio tenha ação mais efetiva como bacterostático e não como bactericida, para as espécies comuns. O potencial de oxi-redução, Eh, deverá estar abaixo de -450 mV, pois acima de -330 mV as bactérias metanogênicas são inativas (Speece, 1983).

Novaes (1986) cita que as faixas de temperatura ideais para as bactérias metanogênicas são: 15 a 45°C para as bactérias mesofílicas e 55 a 60° para as termofílicas e, que a faixa ideal de pH está entre 6,8 e 7,2 mas, que pode variar entre espécies conhecidas.

As necessidades nutricionais destas bactérias são extremamente simples: amônia como fonte de nitrogênio; sulfeto e cisteína como fonte de enxofre; substratos orgânicos ou fontes específicas de carbono tais como acetato, CO₂, formiato e H₂. Algumas espécies são autotróficas e usam apenas CO₂ e CO como fonte de carbono (Novaes, 1986). Speece (1983) concluiu que certos nutrientes devem estar presentes prioritariamente a outros e, enumerou em ordem decrescente os principais nutrientes na estimulação da atividade metanogênica: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibidênio, selênio, riboflavina e vitamina B₁₂.

As bactérias metanogênicas possuem características bioquímicas que parecem ser exclusivas para essas bactérias, que são:

- F420: é considerado um "marcador específico" das bactérias metanogênicas. Esta coenzima é o acceptor inicial de elétrons para uma variedade de enzimas desidrogenases e NADP oxireductases (Vogels et al apud Vazoler, 1990). O F420 é uma 5-deazaflavina que fluoresce quando exposta a luz ultra violeta. Quando oxidada, esta coenzima mostra um pico de

absorção a 420 nm, enquanto reduzida, tanto a sua absorção a 420 nm quanto a sua fluorescência, são perdidas (Zeikus apud Vazoller, 1990). Resultados mais recentes, mostram que existem diferenças na concentração do F420 entre os grupos metanogênicos acetotróficos e hidrogenotróficos (de Zeeuw apud Vazoller, 1990). Este F420, pode ser usado tanto para identificar colônias, como para estimar a biomassa metanogênica em um sistema anaeróbio.

- F430: é um composto amarelo, não fluorescente que contém níquel em sua fórmula estrutural e é ativo no passo final da produção de metano. É provavelmente um grupo prostético da CO-M (Novaes, 1986).

- F432: é uma coenzima fluorescente, provável transportador de C_1 durante a redução do CO_2 . Mas, até agora é muito pouco conhecida (Novaes, 1986).

- CO-M "coenzima-M": é uma coenzima específica das bactérias metanogênicas. Sua fórmula estrutural é $HS - CH_2 - CH_2 - SO_3H$ e atua como transportador de metil na metanogênese sob a forma $CH_3 - S - CH_2 - CH_2 - SO_3$ (Mosey, 1980).

3.4.5. Bactérias redutoras de sulfato

As bactérias redutoras de sulfato são provavelmente um dos mais antigos grupos bacterianos existentes sobre a terra. Sua atividade se dá, provavelmente, há mais de três bilhões de anos em minerais e rochas. Elas constituem um grupo de bactérias anaeróbias morfologicamente diferentes, que têm em comum a capacidade de ativar sulfato e reduzi-lo a sulfeto de hidrogênio em reações de conservação de energia. Estas bactérias caracterizam-se principalmente, por utilizarem como aceptor de elétrons, sulfatos e outros compostos reduzidos do enxofre tais como sulfito, tiosulfato, tetrionato e, em alguns casos, enxofre elementar durante a respiração anaeróbia (Pfenning et al, 1981).

A redução biológica do íon sulfato a sulfeto de hidrogênio não ocorre espontaneamente em condições físicas na biosfera; é necessário um mediador catalítico da atividade

biológica. A redução biológica do sulfato a sulfeto de hidrogênio ocorre através de dois caminhos: assimilação e dissimilação.

Na assimilação, o H_2S gerado é imediatamente utilizado como fonte de enxofre na biossíntese de proteínas, aminoácidos, esqueleto de carbono de estruturas e de outros componentes bioquímicos que contêm enxofre.

Na dissimilação, sulfato, sulfito ou enxofre elementar, são reduzidos a H_2S , em condições anaeróbias, por algumas bactérias redutoras de sulfato, que os utilizam como aceptor final de elétrons durante o metabolismo respiratório. Neste processo, o H_2S não é diretamente incorporado nos aminoácidos e outros compostos bioquímicos celulares.

Pfennig et al (1981) acreditam que a habilidade das bactérias redutoras de sulfato em utilizar o sulfato, no seu processo dissimilatório é indicada:

a) Pela necessidade de uma ativação enzimática consumidora de energia, do sulfato com o ATP, formando adenosinafosfosulfato (APS) e pirofosfato (PPi), antes do seu uso como aceptor de elétron.

b) Pelo fato de que a redução do sulfato e outros compostos do enxofre constitui o único caminho de conservação de energia no transporte de elétrons destas bactérias. Essencialmente, este tipo de metabolismo permite às bactérias redutoras de sulfato competirem com vantagem com outras bactérias, pelo substrato disponível.

c) Pela difundida ocorrência e predominância do sulfato em quase todo meio aquático e terrestre. Esta predominância inclui a formação do sulfato a partir do sulfeto sob condições anaeróbias pela fotossíntese anoxogênica das bactérias verdes e vermelhas do enxofre.

Segundo Widdel (1988), o sulfeto de hidrogênio, normalmente, é um produto formado a partir do metabolismo dissimilatório de enxofre realizado pelas bactérias redutoras de sulfato.

Widdel (1988) mostra nas tabelas 3.1.a e 3.1.b uma classificação destas bactérias, baseada principalmente nas características morfológicas e nutricionais e apoiada por alguns critérios químicos, como por exemplo, a presença de pigmentos especiais. Segundo este autor, a classificação é complicada, pelo fato de que, tipos morfológicamente similares podem diferir na nutrição, enquanto tipos nutricionalmente similares podem ter morfologia diferente. Além disso, a presença de pigmentos, não resultam sempre em concordância com grupos morfológicos e nutricionais.

Postgate e Campbell apud Pfennig (1981) diferenciaram as bactérias redutoras de sulfato que utilizam o sulfato como aceptor final de elétrons em dois grupos:

a) O das não formadoras de esporos, no qual foi identificado no gênero *Desulfovibrio* cinco espécies mesofílicas: *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfovibrio salexigens*, *Desulfovibrio africanus* e *Desulfovibrio gigas*.

b) O das formadoras de esporos, no qual foram identificadas três espécies do gênero *Desulfotomaculum*: *Desulfotomaculum nigrificans*, *Desulfotomaculum ruminis* e *Desulfotomaculum orientis*.

Rinzema (1988), cita que até o fim dos anos 70, as bactérias redutoras de sulfato eram consideradas como um grupo de microrganismos com escala limitada de substrato utilizáveis. Porém, agora elas são consideradas como um grupo muito versátil, capazes de utilizar uma imensa variedade de substrato.

De acordo com Postgate (1984) os principais nutrientes requeridos por estas bactérias são: amônia como fonte de nitrogênio; sulfato, sulfito e tiosulfato como fonte de enxofre; formiato, etanol, acetato, fumarato, malato, lactato, piruvato, propionato e succinato, como fonte de carbono.

Tab. 3.1.a - Classificação das bact. redutoras de sulfato

Espécie	Forma	Temp. ótima °C
<i>Desulfotomaculum</i>		
<i>nigrificans</i>	bacilo	55 (máx. 70)
<i>orientis</i>	bacilo levemente curvo	37
<i>ruminis</i>	bacilo	37
<i>antarcticum</i>	bacilo	20-30
<i>acetoxidans</i>	bacilo levemente curvo	35
<i>guttoideum</i>	bacilo	31
<i>sapomandens</i>	bacilo	38
<i>Desulfovibrio</i>		
<i>desulfuricans</i>	víbrio	30-36
<i>vulgaris</i>	víbrio	30-36
<i>gigas</i>	víbrio grande	30-36
<i>africanus</i>	víbrio	30-36
<i>salexigens</i>	víbrio	30-36
<i>baculatus</i>	bacilo	28-37
<i>sulfodesmultans</i>	víbrio	30-35
<i>thermophilus</i>	bacilo	65 (máx. 85)
<i>sapovorans</i>	víbrio	34
<i>baarsii</i>	víbrio	35-39
<i>Desulfomonas</i>		
<i>pigra</i>	bacilo	37
<i>Thermodesulfo-</i> <i>bacterium</i>		
<i>comune</i>	bacilo	70 (máx. 85)
<i>Desulfobulbus</i>		
<i>propinionicus</i>	oval ou forma de limão	28-39
<i>elongatus</i>	bacilo	35
<i>Desulfobacter</i>		
<i>postgatei</i>	bacilo oval	28-32
<i>hydrogenophilus</i> ^a	bacilo	28-32
<i>latus</i> ^a	oval grande	28-32
<i>curvatus</i> ^a	bacilo	28-30
<i>Desulfococcus</i>		
<i>multivorans</i>	esfera	35
<i>niacini</i> ^b	esfera irregular	29
<i>Desulfosarcina</i>		
<i>variabilis</i>	bacilo oval curto	33
<i>Desulfobacterium</i>		
<i>autotrophicum</i> ^c	bacilo oval	20-26
<i>vacuolatum</i> ^a	bacilo oval ou esfera	25-30
<i>phenolicum</i>	bacilo oval	28
<i>indolicum</i>	bacilo oval	28
<i>catecholicum</i>	forma de limão	28
<i>Desulfonema</i>		
<i>limicola</i>	filamento	30
<i>magnum</i>	filamento	32

Fonte: Widdel, F. (1988).

Tab. 3.1.b - Classificação das bact. redutoras de sulfato.

Espécie	doadores de elétrons ^d													
	Ácidos graxos												#	
	Oxidacão	Hidrogênio	Formiato	Lactato	Etanol	Acetato	Átomos C	Iscbutirato	2 metilbutirato	3 metilbutirato	Fumarato	Malato		Benzato
<i>Desulfotomaculum</i>														
<i>nigrificans</i>	i	+	+	+	+	-	-	n	n	n	-	-	-	F
<i>orientes</i>	i	□	□	+	+	-	-	n	n	n	-	-	-	M
<i>ruminis</i>	i	+	+	+	+	-	-	n	n	n	n	n	n	A
<i>antarcticum</i>	i	n	-	+	n	-	-	n	n	n	n	n	n	G
<i>acetoxidans</i>	c	-	-	-	-	+	a	+	-	-	-	-	-	B
<i>guttolideum</i>	i	+	-	+	-	-	n	n	n	n	n	-	n	-
<i>sapomandens</i>	c	n	+	-	+	o	e	+	-	+	o	o	+	E
<i>Desulfovibrio</i>														
<i>desulfuricans</i>	i	+	+	+	+	-	-	n	n	n	+	+	-	n
<i>vulgaris</i>	i	+	+	+	o	-	-	n	n	n	+	+	-	n
<i>gigas</i>	i	+	+	+	o	-	-	n	n	n	-	-	-	n
<i>africanus</i>	i	+	+	+	+	-	-	n	n	n	-	+	-	n
<i>selexigens</i>	i	+	+	+	+	-	-	n	n	n	-	+	-	n
<i>baculatus</i>	i	o	+	+	-	-	n	n	n	n	-	+	n	n
<i>sulfodesmuntans</i>	i	o	-	+	+	-	-	n	n	n	-	-	-	n
<i>thermophilus</i>	i	+	+	+	-	-	-	n	n	n	n	-	n	n
<i>sapovorans</i>	i	-	-	+	-	-	r	-	+	-	-	-	-	n
<i>baarsii</i>	c	-	□	-	-	o	s	+	o	+	-	-	-	n
<i>Desulfomonas</i>														
<i>pigra</i>	i	+ ^e	-	+	+	-	-	n	n	n	-	n		n
<i>Thermodesulfobacterium</i>														
<i>commune</i>	i	+	n	+	-	-	-	n	n	n	n	-	n	n
<i>Desulfobulbos</i>														
<i>propinionicus</i>	i	+	-	+	+	-	u	-	-	-	-	-	-	n
<i>elongatus</i>	i	+	-	+	+	-	u	n	n	n	-	-	n	n
<i>Desulfabacter</i>														
<i>postgatei</i>	c	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	n
<i>hidrogenofilus^a</i>	c	□	-	-	o	+	-	-	-	-	-	-	-	n
<i>latus^a</i>	c	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	n
<i>curvatus^a</i>	c	o	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	n

Fonte: Widdel, F. (1988).

Tab. 3.1.b - Class. das bact. red. de sulfato (cont.).

Espécie	doadores de elétrons ^d													
	Oxidacão	Hidrogênio	Formiato	Lactato	Etanol	Acetato	Átomos C	Isobutirato	Ácidos graxos					# outros
									2 melibutirato	3 melibutirato	Fumarato	Malato	Benzoato	
<i>Desulfococcus multivorans niacini</i> ^b	C	-	□	+	+	O	V	+	+	+	-	-	+	E
	C	□	□	-	+	O	V	-	-	-	+	+	-	N
<i>Desulfosarcina variabilis</i>	C	□	□	+	+	O	X	-	O	O	+	-	+	E
<i>Desulfobacterium autotrophicum vacuolatum</i> ^a	C	□	□	+	+	O	V	+	+	-	+	+	-	S
	C	□	□	+	O	O	V	+	O	O	+	+	-	S
<i>phenolicum</i>	C	-	O	-	O	O	W	-	-	-	O	O	+	P
<i>indolicum</i>	C	-	O	-	O	O	u	-	-	-	O	O	-	I
<i>catecholicum</i>	C	O	O	O	O	O	y	n	n	n	O	O	+	C
<i>Desulfonema limicola</i>	C	□	□	+	-	O	X	+	+	+	+	-	-	S
<i>magnum</i>	C	-	□	-	-	O	z	+	O	+	+	O	+	S

a - Widdel, dados não publicados.

b - Considerada ser classificada como *Desulfobact. niacini*.

c - Brysch, Schneider, Fuchs e Widdel, dados não publicados.

d - Símbolos: (+), utilizado; (-), não utilizado; (O), crescimento autotrófico; (O), pobremente utilizado; (i), oxidação incompleta para o acetato como produto final; (c), oxidação completa para dióxido de carbono; (N), não relatado; (A), 4-5 átomos C; (E), 4-18 átomos C; (F), 4-16 átomos C; (S), 3-18 átomos C; (U), 3 átomos C; (V), 3-16 átomos C; (X), 3-14 átomos C; (W), 4 átomos C; (Y), 3-20 átomos C; (Z), 3-10 átomos C; (F), frutose; (M), metanol; (A), alanina; (G), glicose; (B), butanol; (E), fenilactato e fenilpropionato; (S), succinato; (N), nicotinato, succinato, glutarato e pimelato; (P), fenol, P-cresol, glutarato; (I), indole; (C), catecol; (#), não completamente listado

Fonte: Widdel, F. (1988).

Pearson (1987), divide as bactérias redutoras de sulfato em dois amplos grupos nutricionais:

Grupo 1 - inclui as bactérias que podem utilizar lactato, piruvato, formiato, etanol e alguns ácidos graxos, oxidando parcialmente substratos variados para fornecer acetato. Fazem parte deste grupo os gêneros: *Desulfovibrio*, *Desulfomonas* e *Desulfotomaculum*.

Grupo 2 - inclui as bactérias que promovem a oxidação de ácidos graxos (C₁-C₁₄), principalmente acetato a CO₂. Fazem parte deste grupo os seguintes gêneros: *Desulfobulbos*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfonemas* e *Desulfosarcinas*.

Assim, as bactérias redutoras de sulfato, são responsáveis tanto pela produção como pelo consumo de acetato.

As reações seguintes são exemplos de reações de utilização de vários substratos por estas bactérias (Foresti 1990a; Karhadkar et al, 1987):

Segundo Pfenning (1981), as células destas bactérias exibem uma ampla variação de forma morfológica, tais como: bacilos, vibrios, cocos, sarcinas, bacilos curtos em formato de limão e filamentos deslizantes, podendo ou não apresentar estruturas externas como flagelos.

A maioria das redutoras de sulfato são gram-negativas exceto as pertencentes ao gênero *Desulfofonemas*.

Todas as bactérias redutoras de sulfato conhecidas, são anaeróbias estritas. Estes microrganismos requerem não só a ausência de oxigênio, mas também um ambiente com potencial redox por volta de zero a -200 mV.

Estas bactérias são amplamente distribuídas em meios anaeróbios terrestres e aquáticos com atividade microbiana na decomposição de materiais orgânicos de origem animal ou vegetal. Os ambientes nos quais elas exibem uma grande atividade metabólica, são evidentes pelo cheiro de sulfeto de hidrogênio e pela cor escurecida da água e sedimentos, devido a precipitação do sulfeto (Pfenning, 1981).

Novaes (1986), narra que, muitas vezes estas bactérias são encontradas em associação com as metanogênicas em ambientes anaeróbios, produzindo acetato, H_2 e sulfeto, os quais são usados pelas bactérias metanogênicas. Porém a interação entre estas bactérias ainda é pouco conhecida e alguns estudos mostram que, em sedimentos aquáticos, a metanogênese é inibida pelo aumento da concentração de sulfato. Essa inibição pode ser explicada por dois diferentes caminhos:

a) Em presença de elevadas concentrações de sulfato, as bactérias redutoras de sulfato podem competir com as metanogênicas pelo mesmo substrato, H_2 e acetato e, poderia ser favorecida pela sua alta velocidade de crescimento.

b) A presença de sulfato leva as bactérias redutoras de sulfato a produzir sulfeto, o qual em altas concentrações é tóxico para as metanogênicas.

Logo, as bactérias redutoras de sulfato têm um papel

fundamental, porque podem agir como bactérias acetogênicas, favorecendo a metanogênese, ou então como bactérias que competem pelo nutriente, inibindo a metanogênese, dependendo da concentração do sulfato, ou ainda, produzindo H_2S , composto considerado tóxico às bactérias metanogênicas, acima de determinadas concentrações.

3.5. Toxicidade em processos anaeróbios

Foresti (1990.a), narra que durante décadas foi difundido o conceito errôneo de que, os processos anaeróbios seriam extremamente sensíveis a cargas de tóxicos que provocariam a "morte" da biota e, conseqüentemente o colapso do reator, na seguinte sequência:

- Exposição das bactérias metanogênicas a agentes tóxicos, provocando sua destruição;
- Acúmulo gradativo de ácidos voláteis, provocando a exaustão da capacidade tampão do sistema;
- Abaixamento do pH tornando o reator séptico, quando a capacidade tampão for ultrapassada.

Apesar das bactérias metanogênicas serem normalmente apontadas como o grupo mais sensível à tóxicos dentre os organismos que participam da digestão anaeróbia, existem algumas divergências a este respeito. Speece (1983), considera que, tanto as metanogênicas, como qualquer outro grupo de organismos podem ser inibidos por tóxicos. Logo, dependendo das características do despejo, qualquer um dos estágios da digestão anaeróbia pode ser afetado. A desvantagem das bactérias metanogênicas em relação aos outros organismos está relacionada a baixa fração de substrato para síntese celular e sua baixa taxa de crescimento, o que, no caso do tóxico ser bactericida, o período de recuperação da biomassa do sistema pode ser longo.

Quando o tóxico é bactericida, há a necessidade do renascimento da biomassa, mas se o tóxico for bacterostático

adaptação

pode ocorrer renovação ou aclimação dos microrganismos. E, segundo Foresti (1990.a), o efeito da grande maioria dos tóxicos, sobre as metanobactérias é bacteriostático nas concentrações em que normalmente ocorrem nos despejos industriais.

Além disso, a toxicidade de uma substância depende de muitos fatores, tais como: concentração, presença de outros compostos que podem vir a aumentar ou diminuir sua ação tóxica ou inibidora, quantidade de sólidos suspensos, pH, presença de agentes que possam provocar precipitação, etc. (Povinelli, 1987).

Yang et al (1985) apresentam alguns fundamentos essenciais sobre toxicidade:

- Uma substância só é tóxica se estiver na forma solúvel, ou seja, se puder atravessar a parede celular;
- A toxicidade depende do estado de oxidação do elemento;
- A existência de dois elementos pode apresentar efeito sinérgico (a toxicidade de uma substância é aumentada pela presença da outra) ou antagônico (o efeito tóxico de uma substância é reduzido pela presença da outra).
- O aumento gradativo na concentração dos tóxicos pode fazer com que ocorra adaptação dos microrganismos, que rearranjam seu metabolismo ao tóxico até certo limite. Nas cargas de choque, não há tempo para que ocorra o rearranjo metabólico.
- A toxicidade depende da concentração da substância, ou seja, uma substância em baixas concentrações apresenta efeito estimulatório e, com o aumento da concentração, a partir de certo limite, apresenta efeito inibitório.

McCarty apud Povinelli (1987) mostra na figura 3.16, o fenômeno do efeito estimulante, inibidor ou tóxico que uma substância pode apresentar em função da concentração num sistema biológico. Através desta figura pode-se observar que

uma baixa concentração da substância provoca um aumento na taxa de reação biológica e no crescimento de microrganismos. Quando a concentração limite de estimulação (concentração ótima) é atingida, o seu aumento pode provocar um decréscimo na atividade biológica, até atingir o ponto em que a atividade é menor que a apresentada na ausência da substância. A partir daí, para concentrações ainda mais altas, a taxa de atividade biológica pode aproximar-se de zero.

Parkin et al (1983), acreditam que o efeito de um tóxico no sistema pode ser amenizado empregando-se um tempo de retenção celular adequado. Um alto tempo de retenção celular é fundamental para amenizar a severidade da resposta do sistema a exposição do tóxico. No caso de um tempo de retenção celular baixo, as bactérias correm o risco de serem "lavadas" do sistema antes da sua adaptação ao tóxico ou ao metabolismo do mesmo.

Fig.3.16. Variação da taxa de reação com a concentração de sal
Fonte: McCarty apud Povinelli (1987).

Baseados nos resultados obtidos em pesquisa para o tratamento anaeróbio de alguns despejos contendo tóxico, tais como N-amoniaco, sulfeto, níquel e formaldeído (que são os comumente encontrados nos despejos líquidos industriais), Parkin et al (1983) concluíram que:

- Períodos longos, sem produção de gás, não significa que as bactérias metanogênicas tenham sido mortas pelo tóxico, pois, iniciada a recuperação nos sistemas por eles estudados, esta ocorreu de forma rápida e completa;

- A intensidade e duração do período de inibição, bem como, a recuperação da taxa de produção de gás, é função do tipo, concentração e tempo de exposição da biomassa ao tóxico;

- No caso de tóxicos bacterostáticos, é importante a utilização de reatores que proporcionem separação entre o tempo de detenção do líquido e o tempo de retenção de sólidos, onde o primeiro é relativamente baixo em relação ao segundo.

- Para os tóxicos estudados (N-amoniaco, sulfeto, níquel e formaldeído), observou-se características de toxicidade reversíveis, com recuperação do sistema tão logo o tóxico foi removido da fase líquida.

Souza (1982) cita que em estudos de inibição da digestão anaeróbia por compostos inorgânicos do enxofre, verificou-se que a inibição aumentava na seguinte ordem: sulfatos, tiosulfatos, sulfitos, sulfetos e H_2S .

Tem sido citado a inibição da metanogênese devido a presença de sulfato em sedimentos marinhos, água doce e também em digestores anaeróbios. Geralmente a inibição da metanogênese é interpretada em relação aos níveis de sulfeto produzido pela redução microbiana do sulfato.

Segundo Hilton e Oliszkiewicz (1988) o sulfato em digestores anaeróbios, é reduzido a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato, que caracterizam-se principalmente por utilizarem o sulfato como aceptor final de elétrons, as quais podem ser divididas em dois grandes grupos:

a) As oxidadoras incompletas, que oxidam compostos como o lactato a acetato e CO_2 .

b) As oxidadoras completas (BRS acetoclástica), que oxidam completamente acetato a CO_2 e HCO_3^- .

Ambos os grupos utilizam H_2 para redução de sulfato.

O sulfeto gerado (chamado sulfeto total) consiste em três espécies: H_2S , HS^- e S^{2-} . O sulfeto solúvel é um ácido fraco que ioniza-se em solução, dependendo do pH. A dissolução do sulfeto em água forma o sistema de equilíbrio:

Apesar de uma certa fração do sulfeto produzido escapar através do biogás do reator, a maioria do sulfeto remanescente fica dissolvido na solução como $\text{H}_2\text{S(aq)}$ ou HS^- . Dependendo desta concentração, o sulfeto solúvel pode inibir ou até mesmo acabar com o processo da digestão anaeróbia (McFarland e Jewell, 1989). Lawrence et al (1965) reportaram que concentrações de sulfeto superiores a 200 mg/l têm efeito bastante tóxico na digestão anaeróbia em temperaturas mesofílicas.

Rinzema (1988), comenta que estes resultados de Lawrence et al foram publicados há muito tempo e, que está claro que o nível de sulfeto tóxico admitido por esses autores é bastante conservador, essencialmente para os sistemas de reatores modernos com retenção de biomassa. Consequentemente dos resultados publicados antes de 1980 somente uma pequena quantidade de conclusões qualitativas, com relação ao efeito do sulfeto nos reatores modernos, podem ser consideradas:

a) Sulfetos de metais não dissolvidos não são inibitórios;

b) As bactérias metanogênicas são mais sensíveis ao

sulfeto que as bactérias acidogênicas e redutoras de sulfato.

Koster et al (1986), acreditam que a toxicidade do sulfeto é muito dependente do pH, pois, o sulfeto de hidrogênio ionizado é capaz de passar através da membrana celular. Na figura 3.17, estes autores mostram o efeito do pH sobre a fração ionizada da quantidade total de sulfeto presente. Abaixo de pH 9,0, todo sulfeto estará presente como bisulfeto.

Resultados encontrados por Koster et al (1985), num estudo sobre a inibição do sulfeto na atividade metanogênica de lodo granular em vários níveis de pH, mostram claramente que num pH ácido, o efeito inibitório do sulfeto sobre a metanogênese acetoclástica é maior, quando comparada com o efeito do sulfeto a valores de pH neutro ou alcalino.

Karhadkar et al (1987) reportaram que Winfrey e Zeikus observaram o colapso do processo anaeróbico em sedimentos de água doce a uma concentração de 320 mg/l de sulfato e que, o reator anaeróbico de mistura completa, estudado por Kroiss e Walbnegg foi levado ao colapso quando tratava água residuária de uma indústria de ácidos cítricos contendo 800-2000 mg/l de sulfato.

Fig. 3.17. Fração ^{do H_2S} ionizada do sulfeto total dissolvido, presente como sulfeto de hidrogênio livre em função do pH.

Fonte: Koster et al (1985).

Segundo Isa et al (1985a) a presença de sulfato, com a subsequente formação de sulfeto, pode induzir a precipitação de metais não alcalinos no reator e assim reduzir severamente sua disponibilidade para os microrganismos, afetando seu crescimento, podendo isto resultar na queda de produção do biogás. Porém o sulfeto produzido pela redução microbiana do sulfato, também pode ter efeito benéfico, pois, pode precipitar metais pesados tais como: Co, Cu, Ni, Pb e Zn.

Embora seja geralmente citado na literatura que o sulfato inibe a produção de metano, existem trabalhos em que seus resultados indicam o contrário. Lettinga (1981) cita que a inibição da metanogênese tem sido observada em resíduos cuja relação entre a demanda química de oxigênio (DQO) e os íons sulfato são inferiores a 10.

O trabalho realizado por Karhadkar et al (1987) utilizando resíduo sintético de destilaria, tendo como objetivo verificar a inibição da metanogênese devido ao acréscimo da concentração de sulfato e sulfeto, mostrou que esta não tem sido inibida pela disponibilidade de sulfato acima de 5.000 mg/l a uma relação carbono orgânico total/sulfato de 1,33 molar. Segundo este autor, a toxicidade do sulfeto para a metanogênese é diretamente proporcional a concentração de H_2S no gás, o qual também incorpora o efeito do pH. Tem sido observado uma inibição de 50% quando o percentual de H_2S no gás está em 5%. A simplicidade da estimativa do H_2S , o tornam um indicador prático da inibição.

Isa et al (1985a) relataram que nos reatores anaeróbios por eles estudados, usando como afluente um meio sintético contendo acetato e acetato mais etanol, a produção do biogás, mesmo quando a concentração de sulfato adicionado no afluente ultrapassou 5.000 mg/l de sulfato, não foi severamente inibida. Apenas 12% da produção de metano foi inibida. Para se verificar se a queda ocorreu pela alta relação sulfato/DQO (100g sulfato/100g DQO removível) ou pela toxicidade do sal, diluiu-se a concentração do efluente à metade, mantendo-se a mesma relação sulfato/DQO e notou-se que a taxa de produção do biogás voltou ao normal. Isto indica que

a redução na taxa de produção do biogás não foi devido ao alto teor de sulfato ou a relação sulfato/DQO mas, provavelmente, à toxicidade do sal devido a adição do Na_2SO_4 .

Segundo Rinzema e Lettinga (1985) os cátions mais encontrados em águas residuárias com altas concentrações de sulfato e sulfeto, são sódio e cálcio.

McCarty e McKinney apud Rinzema e Lettinga (1985) relataram que nos reatores por eles estudados, a inibição ocorrida indicou ser mais devida aos cátions sódio que aos íons sulfato.

Rinzema e Lettinga (1985) relatam que as cargas de choque inibem mais que a adição contínua, gradativamente crescente, de sódio. Estudos citados por estes autores indicaram uma severa inibição do processo quando a adição contínua de sódio atingiu a concentração de $8,0 \text{ g.Na}^+/l$.

Através de estudos sobre a influência do sódio nos parâmetros cinéticos da metanogênica acetoclástica, Kugelman e Chin apud Rinzema e Lettinga (1985) verificaram que o sódio reduz a taxa específica máxima de utilização do substrato e o crescimento da bactéria, aumentando intensamente a taxa de decaimento específico. Estes autores interpretam o efeito do sódio sobre a taxa de decaimento, como um aumento da energia de manutenção.

Maree e Strydom (1984) estudando a redução do sulfato verificaram, observando a linha reta obtida na figura 3.18, que a reação da redução do sulfato, é de ordem zero e pode ser descrita segundo a equação:

$$- \frac{d [\text{SO}_4]}{dt} = Kt$$

onde: $[\text{SO}_4]$ = concentração de sulfato

t = tempo

K = const. da taxa de reação de ordem zero.

A taxa de ordem zero é válida apenas para região onde a concentração de sulfato é não limitante. Se o sulfato tornar-se limitante, a cinética de Monod deve ser aplicada.

Cinética de reação de ordem zero implica que a concentração de nenhum dos reagentes, nem dos produtos, têm influência sobre a taxa de reação.

A constante K da taxa de reação depende da temperatura. Pela figura 3.19, verifica-se que a taxa ótima de crescimento ocorre a $30,5^{\circ}\text{C}$, o qual é típico de bactérias mesofílicas. O efeito da temperatura pode ser descrito pela equação de Arrhenius:

$$K = A \exp(-E/Rt)$$

onde: K = const. da taxa de reação de ordem zero;.

A = fator de frequência;

E = energia de ativação;

R = const. universal do gás;

t = temperatura absoluta.

Fig. 3.18. Sulfato removido sob condições biológicas.

Fig. 3.19. Influência da temp. sobre a taxa de reação para redução de sulfato.

Fonte: Maree e Strydom (1984).

Para descrever o fenômeno da toxicidade em processos anaeróbios, Parkin e Speece (1982), estudaram três modelos: modelo da curva padrão de recuperação do sistema exposto a um tóxico, modelo da cinética da toxicidade e modelo do coeficiente de inibição.

a) Modelo da curva padrão de recuperação:

Observando a curva de recuperação de mais de trinta tóxicos, estes autores observaram que a forma destas curvas era similar a curva de depleção do oxigênio dissolvido em rios submetidos a poluentes orgânicos:

$$G_t = A \cdot e^{-K_1 \cdot t} + B \cdot e^{-K_2 \cdot t}$$

onde: G_t = produção de metano (ml/dia);

A e B = constantes empíricas;

t = tempo após a adição do tóxico (dia);

K_1 = constante da taxa de toxicidade (dia^{-1});

K_2 = constante da taxa de recuperação ou adaptação (dia^{-1}).

Este modelo descreve a recuperação do sistema como função do tempo de exposição da biomassa ao tóxico, assim como também, do tipo e concentração do tóxico.

b) Modelo da cinética de toxicidade:

Este modelo apoia-se na tradicional equação de Monod, como ponto de partida para o desenvolvimento de uma cinética descrevendo a toxicidade. Parkin e Speece (1982) acreditam que este modelo é particularmente importante para se dispor de um critério tecnológico sobre o efeito da toxicidade e na definição de estratégias de projeto:

$$\frac{-ds}{dt} = \frac{q_{\text{máx}} \cdot S \cdot X}{K_s + S}$$

onde: $\frac{ds}{dt}$ = taxa de utilização do substrato (mg/l.dia)

S = concentração de substrato (mg/l);

$q_{m\acute{a}x}$ = taxa específica máxima de utilização do substrato (mg DQO/mg SSV);

X = concentração de microrganismos ativos (estimada pela medida de SSV em mg/l);

K_s = constante média de velocidade, concentração de substrato quando a taxa específica de utilização do substrato é metade da máxima (mg/l).

c) Modelo do coeficiente de inibição:

Neste modelo, a influência da toxicidade na cinética do processo, é definida por Lehninger como $(1+i/K_i)$, e descreve três tipos de inibição reversíveis: competitiva, incompetitiva e não competitiva.

Os efeitos desse três tipos de inibição no desempenho do sistema são avaliados assumindo condições de regime permanente, tempo de retenção celular e variando $q_{m\acute{a}x}$, K_i ou ambos. As equações a seguir mostram os efeitos destas inibições:

$$\text{Competitiva: } S = \frac{K_s \cdot (1+b \cdot \theta_c) \cdot (1+i/K_i)}{\theta_c \cdot (Y \cdot q_{m\acute{a}x} - b) - 1}$$

$$\text{Acompetitiva: } S = \frac{K_s \cdot (1+b \cdot \theta_c)}{\theta_c \cdot [Y \cdot q_{m\acute{a}x} - b \cdot (1+i/K_i)] - (1+i/K_i)}$$

$$\text{Não competitiva: } S = \frac{K_s \cdot (1+b \cdot \theta_c) \cdot (1+i/K_i)}{\theta_c \cdot [Y \cdot q_{m\acute{a}x} - b \cdot (1+i/K_i)] - (1+i/K_i)}$$

onde: y = crescimento bacteriano (mg. bact. sintetizadas/mg subst. utilizado);

b = taxa de decaimento bacteriano (dia^{-1});

θ_c = tempo de retenção celular (dia);

i = concentração da substância tóxica (mg/l);

K_i = coef. de inibição da substância (mg/l);
(função do tipo de tóxico, tempo de adaptação, etc.)

$q_{\text{máx}}$ = Taxa específica máxima de utilização do substrato (mg. DQO/mg. SSV);

K_s = constante média de velocidade, concentração de substrato quando a taxa específica de utilização do substrato é metade da máxima (mg/l).

Fig.3.20. Efeitos de um nutriente limitante sobre a taxa específica máxima de utilização do substrato.

Fonte: Metcalf e Eddy (1985).

A inibição competitiva resulta em uma variação no K_s , inibição acompetitiva resulta em variação em ambos $q_{\text{máx}}$ e K_s e, inibição não competitiva resulta em uma variação no $q_{\text{máx}}$.

3.6. Microbiologia da digestão anaeróbia com altas concentrações de sulfato

Segundo Rinzema (1988), altas concentrações de sulfato causam uma variação na rotina metabólica da digestão anaeróbia. As bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio e as metanogênicas, irão competir com as redutoras de sulfato, que são capazes de usar o mesmo substrato, H_2 e acetato. A importância desta competição aumenta quando a relação DQO/SO_4^{2-} diminui.

De acordo com Yoda et al (1987), como nos processos anaeróbios cerca de 70% do gás metano é gerado via acetato, na

prática, a competição pelo acetato entre estas espécies é mais importante que pelo hidrogênio.

Os resultados de vários estudos, sobre o tratamento anaeróbico de resíduos com excesso de sulfato, têm mostrado claramente que o hidrogênio produzido durante a digestão anaeróbia é realmente completamente utilizado pelas redutoras de sulfato (Rinzema, 1988).

Mulden (1984) tratando águas residuárias de uma fábrica de leveduras com excesso de sulfato em reator UASB, concluiu que o hidrogênio produzido pelas bactérias acetogênicas e acidogênicas foi completamente oxidado pelas redutoras de sulfato quando, quantidade suficiente de sulfato estava presente, enquanto todo o acetato permaneceu disponível para metanogênese. Hoesk et al (1983) observaram nos reatores anaeróbios de processo de contato por eles estudados, inoculados com lodo granular de reator UASB industrial, que a produção de metano manteve-se constante durante o tratamento de águas residuárias de refinaria de óleo comestível (água ácida) e solução de glicerol, ambas com taxa DQO/SO_4^{2-} extremamente desfavorável. O balanço de massas feito por Hoesk, reforçou as conclusões de Mulder de que o acetato remanescente é utilizado na metanogênese, isto é, 70% da DQO foi convertida a metano.

A competição destas bactérias, em presença de elevadas concentrações de sulfato, com as bactérias metanogênicas pelo mesmo substrato, H_2 e acetato, pode favorecer as redutoras de sulfato devido à sua maior velocidade de crescimento. Os íons sulfato agem como aceptores de elétrons no processo. A redução de sulfato para sulfeto produz mais energia que o processo da metanogênese, fazendo estas últimas não competitivas como mostrado pelas reações seguintes (Karhadkar et al, 1987):

Redução de sulfato:

Além disso, na competição por um mesmo substrato, parâmetros cinéticos tais como K_s (constante média de velocidade) e $\mu_{\max}$ (taxa máxima de crescimento específico), exercem uma importante função na determinação de qual espécie irá competir com vantagem.

Kristfanson et al (1982) e Thauer (1982) apud Parkin et al (1990), reportaram que para metabolizar hidrogênio e acetato as bactérias possuem aproximadamente os seguintes K_s :

Hidrogênio:	K_s
Redutoras de sulfato	1 μM
Metanogênicas	6 μM
Acetato:	
Redutoras de sulfato	0,2 mM
Metanogênicas	3 mM

Isto demonstra que as bactérias redutoras de sulfato têm maior afinidade pelo substrato (menor K_s) e que podem predominar sobre as metanogênicas.

Se de fato as bactérias redutoras de sulfato podem competir com vantagem com as metanogênicas pelo acetato, as bactérias metanogênicas podem ser completamente eliminadas do reator até que não mais haja metanogênese realizada via acetato. (Yoda et al, 1987).

Em contraste, Isa et al (1985a) em estudos com filtros anaeróbios operados continuamente com alta carga orgânica, mostrou que o acetato usado na redução de sulfato foi de apenas 15%, enquanto que 85% do acetato foi convertido a metano.

Em outro estudo, realizado por Yoda et al (1987), usando um reator anaeróbio de leite fluidificado, alimentado com resíduo sintético composto de acetato e sulfato, concluiu-se que as bactérias metanogênicas têm taxa máxima de crescimento específica, $\mu_{\text{máx}}$, maior que as redutoras de sulfato e, que assim podem competir com vantagem em biofilme com grandes concentrações de acetato. Embora os estudos sobre crescimento em culturas puras relatem o contrário, esta discrepância é explicada por estes autores pela diferença na afinidade em superfícies sólidas entre as metanogênicas e as redutoras de sulfato, pois os valores obtidos neste estudo foram baseados na taxa de crescimento do biofilme. Deste modo, apesar de todos estes importantes fatos, a competição pelo acetato entre redutoras de sulfato e metanogênicas ainda não é claramente entendida.

Especial atenção tem sido dada à interação entre estes microrganismos, tanto as positivas quanto as negativas.

As interações positivas ocorrem em ambientes onde a concentração de sulfato é muito baixa. Nestes ambientes, as bactérias redutoras de sulfato comportam-se como microrganismos acetogênicos, produzindo acetato, H_2 e sulfeto, os quais são usados pelas bactérias metanogênicas, favorecendo a metanogênese.

As interações negativas, ocorrem em presença de elevadas concentrações do íon sulfato em ambientes metanogênicos, inibindo a produção de metano. Na tentativa de justificar esta inibição, algumas hipóteses têm sido mostradas:

- Algumas bactérias redutoras de sulfato podem competir com as metanogênicas pelo mesmo substrato, H_2 e acetato, as quais poderiam ser favorecidas pela sua alta velocidade de crescimento;

- Os sulfatos não são considerados tóxicos para a metanogênicas, mas a sua redução a sulfeto causa inibição, pois este, em elevadas concentrações, é tóxico.

Oremland et al (1982) estudaram a inibição da metanogênese em sedimentos de estuário e, concluíram que a presença dos sulfatos não inibiu a metanogênese quando suplementado com metanol, trimethylamina ou metionina. A redução dos sulfatos foi estimulada pelo acetato e hidrogênio, mas não pelos substratos acima citados, que foram utilizados apenas pelas metanogênicas.

De modo geral, pela avaliação da literatura, existe ainda a falta de um entendimento claro a respeito da inibição da metanogênese pelas várias espécies de sulfeto e pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS). Por um lado a presença de sulfato pode limitar a metanogênese porque as BRS têm maior afinidade (menor K_s) por substratos como acetato e H_2 que as metanogênicas. Por outro lado as metanogênicas necessitam do sulfeto para crescer. Sabe-se porém, que as BRS desempenham papel significativamente importante na digestão anaeróbia de substratos complexos.

São conflitantes as constatações, citadas na literatura, dos níveis de sulfato e sulfeto que causam inibição da metanogênese e é difícil concluir quando a competição pelo substrato, entre BRS e metanogênicas, e/ou a toxicidade do sulfeto, ou até mesmo a toxicidade do sal, são responsáveis por esta inibição. Os mecanismos de inibição são bastantes complexos e dependem das condições de operação do reator, do tipo de biomassa, da tolerância aos níveis de sulfeto suportados pelos vários grupos de bactérias envolvidos no processo, composição do substrato que podem ou não favorecer a determinados grupos de bactérias, etc.

Assim, vários aspectos ainda não estão suficientemente esclarecidos e devem ser investigados, para que se possa ter o conhecimento necessário para o controle do processo anaeróbio de tratamento de águas residuárias ricas em sulfato e sulfeto.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Descrição da instalação experimental

O trabalho proposto foi realizado utilizando-se um reator UASB de bancada com volume de 10,5 l, o qual é mostrado esquematicamente na figura 4.1.

O reator construído tem seção quadrada, com duas faces de aço inoxidável e duas faces em acrílico transparente, preso por parafusos também de aço inoxidável e vedado com "espaguete" de borracha, permitindo assim, a visualização do seu interior. O reator é composto por uma câmara de digestão na sua parte inferior e uma de sedimentação, na superior.

A câmara de digestão, destinada ao desenvolvimento da manta de lodo, tem forma prismática com 45,0 cm de altura e seção quadrada de 12,0 cm de lado. A zona de entrada é constituída por um tronco de pirâmide de 5,0 cm de altura, provido de placa de aço inoxidável perfurada, cuja finalidade é homogeneizar a distribuição do afluente minimizando assim fluxos preferenciais. O reator é provido também de quatro tomadas intermediárias para coleta de amostra ao longo de seu perfil.

A câmara de sedimentação, contém em seu interior um sistema separador gás-sólido-líquido, formado por placas de aço inoxidável com inclinação de aproximadamente 55°, para permitir o encaminhamento dos sólidos biológicos sedimentados

Fig. 4.1. Esquema do reator UASB.

à câmara de digestão. A região entre a câmara de digestão e o separador, possui um pequeno estrangulamento nas faces laterais cuja finalidade é direcionar os gases e o líquido para o interior do separador. A saída de gás da câmara está conectada, através de mangueira de borracha, a um frasco erlenmeyer de 1000 ml, como mostra a figura 4.2, no qual o gás é forçado a passar por um selo hidríco. Esse dispositivo garante que a câmara de gás funcione sob pressão, rebaixando o nível d'água em seu interior.

A saída de gás do frasco está ligada a um medidor de gás úmido Alexander Wright - DM 39.

Fig.4.2 - Esquema do conjunto utilizado durante o experimento.

O efluente líquido é coletado por três tubos de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro, perfurados e submersos uniformemente na superfície do reator, que descarregam na câmara de saída e daí, através de mangueira de látex, o efluente é lançado na instalação de esgotos do laboratório.

Fig. 4.3. Foto do reator UASB durante a 7^o fase de operação (300 mg. SO_4^{2-} /l).

4.2. Considerações preliminares

O reator utilizado neste estudo, foi inoculado com lodo anaeróbio de digestor convencional da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Vila Leopoldina - SP, sob operação pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP).

Não foi necessário dar partida no reator, pois o mesmo já havia sido utilizado em pesquisa anterior sobre partida de reatores de manta de lodo - UASB, e em estudo sobre a influência da toxicidade de sulfeto neste mesmo tipo de reator. No início da pesquisa, o reator encontrava-se em operação sob carga orgânica volumétrica de $3,0 \text{ kg.DQO/m}^3\text{.dia}$ apresentando eficiência de remoção de DQO (após o término do trabalho sobre toxicidade de sulfeto) de 50 a 60%. O lodo já apresentava-se granulado, mas frequentemente ocorria a suspensão da manta de lodo que, após mistura, voltava ao nível normal (38,0 cm). O pH do efluente estava baixo e havia uma considerável concentração de ácidos voláteis, ou seja, o reator estava entrando em colapso.

O reator foi submetido a uma fase de "desintoxicação" até atingir a eficiência desejada na remoção de DQO (eficiência maior que 90%), antes de ser iniciado o estudo sobre toxicidade de sulfato.

O substrato utilizado na alimentação, durante a fase de desintoxicação, foi preparado diariamente utilizando-se água do sistema público de abastecimento, glicose (1,75 g/l), acetato de amônia (0,4 g/l), metanol (0,5 ml/l) e uma mistura de micronutrientes, que resultavam numa DQO afluenta em torno de 2.000 mg/l.

4.3. Operação do sistema

O substrato sintético utilizado na fase de desintoxicação do reator não foi modificado, tendo sido mantido constante durante todo o desenvolvimento do trabalho. A composição do substrato foi formulada seguindo indicações

citadas em Speece (1982) e Foresti (1987). Glicose, acetato de amônia e metanol foram adotados como fonte de carbono, sendo que o acetato de amônia foi utilizado também como fonte de nitrogênio. Sulfato ferroso, sulfato de magnésio, sulfato de níquel, cloreto de cobalto e cloreto férrico foram utilizados como fontes de metais traço. A composição do substrato encontra-se apresentada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição do substrato sintético

Compostos	Concentração
. Glicose - $C_6H_{12}O_6$	1,75 g/l
. Acetato de amônia - $CH_3 - COONH_4$	0,40 g/l
. Metanol - CH_3OH	0,50 ml/l
. Sulfato ferroso - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	50,00 mg/l
. Sulfato de magnésio - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	22,50 mg/l
. Sulfato de níquel - $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,50 mg/l
. Cloreto de cálcio - $CaCl_2$	44,50 mg/l
. Cloreto de cobalto - $CoCl_2$	0,08 mg/l
. Cloreto férrico - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,50 mg/l
. Fosfato de sódio dibásico - $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	33,40 mg/l
. Fosfato de potássio dibásico - K_2HPO_4	21,75 mg/l
. Fosfato de potássio monobásico - KH_2PO_4	8,50 mg/l

Amônia

Além destes compostos, foi ainda adicionado ao substrato bicarbonato de sódio na concentração de 2,0 g/l, visando a manutenção do pH do reator, durante a realização da pesquisa, em valores adequados à metanogênese.

O tempo de detenção hidráulica, θ , de 15,6 h foi mantido constante durante todo o experimento, através do controle da vazão, feito por uma bomba peristáltica de quatro canais Watson Marlow - 520 S.

A adição contínua de sulfato (na forma de Na_2SO_4), foi realizada em dosagens progressivamente crescentes. Denominando-se por fase o período em que o reator esteve

36 semanas → 9 meses

submetido a uma mesma concentração de sulfato, o estudo pode ser dividido em vinte fases. A primeira fase, sem sulfato (após a desintoxicação do reator, eficiência maior que 90%), teve duração de duas semanas, as seguintes (dosagens iniciais de 25 a 150 mg. $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$) tiveram duração de uma semana cada. As fases posteriores tiveram duração de duas semanas. Optou-se por proceder as mudanças sempre às sextas feiras. As concentrações de SO_4^{2-} testadas foram assim variadas: 0, 25, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 750, 1.000, 1.250, 1.500, 2.000, 2.500, 3.000, 4.000, 5.000, 7.500 e 10.000 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$. O experimento foi interrompido quando a eficiência média de remoção de DQO caiu para 80%, sob a dosagem contínua de 10.000 mg. $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ no afluente.

O substrato e as soluções de sulfato, com as dosagens desejadas, eram preparadas separadamente em dois baldes de onde eram recalcados, através de linhas independentes, por uma bomba peristáltica. A vazão vazão média em cada linha era de 8,0 l/dia, totalizando uma vazão média de 16,0 l/dia após a junção das linhas antes da entrada no reator. A DQO afluente foi mantida em torno de 2.000 mg/l.

O substrato era preparado diariamente de segunda a sábado e, neste dia preparava-se também para o domingo. Os recipientes de armazenamento de substrato e também da solução de sulfato, eram baldes plásticos, com capacidade para 25 l cada um. Diariamente era preparado 10 l de substrato e 10 l de solução de sulfato, com exceção dos sábados, quando eram preparados 20 l de cada um.

O reator foi operado a temperatura ambiente sem nenhum dispositivo que controlasse este parâmetro.

Foram feitas análises físico-químicas do afluente, efluente e perfil do reator (pontos 2, 3, 4 e 5), que foram intensificadas quando a dosagem de sulfato atingiu 400 mg/l.

O estudo do perfil visou permitir que se verificasse se a influência do sulfato atingia simultaneamente a atividade de todas as regiões do reator.

INSTRUMENTO

O descarte de lodo foi feito sempre que a altura da manta ultrapassou o nível do ponto 5 (38,0 cm). Tanto esse excesso como as amostras de lodo, tiradas dos pontos intermediários foram caracterizados com análises de sólidos voláteis, para que se pudesse estimar o tempo de retenção celular, etc. do reator.

4.4. Metodologia utilizada nas análises físico-químicas

Os parâmetros utilizados para acompanhar e avaliar o comportamento do reator foram:

- . Potencial hidrogeniônico, pH *1 x dia*
- . Temperatura *1 x dia*
- . Ácidos voláteis (titulação direta e cromatografia) *1 x semana*
- . Alcalinidade *1 x semana*
- . Demanda química de oxigênio, DQO *1 x semana*
- . Sólidos totais, fixos e voláteis *1 x semana* ST STF STV
- . Sulfatos e sulfetos *1 x semana*
- . Volume e composição dos gases *1 x semana*
- . Atividade metanogênica específica *AMB*
- . Análise macroscópica e microscópica do lodo

Diariamente, durante todo o período de operação, foram efetuadas, com as amostras afluentes e efluentes, as seguintes análises e medidas de parâmetros de controle: pH, temperatura, altura da manta de lodo, vazão do substrato mais a vazão da solução de sulfato e vazão do gás.

As análises de DQO, sólidos, alcalinidade, ácidos voláteis por titulação e composição gasosa foram realizadas uma vez por semana até a 8^o fase (400 mg. SO_4^{2-} /l), após, a frequência de realização destas análises foram intensificadas.

A determinação de ácidos voláteis por cromatografia iniciou-se apenas na 17^o fase (4000 mg. SO_4^{2-} /l).

As determinações de sulfatos e sulfetos foram

efetuadas uma vez por semana e, após a concentração da dosagem de sulfato atingir 750 mg/l (10^0 fase).

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam a frequência com que as análises foram realizadas.

Tabela 4.2. - Frequência das análises desde a fase de desintox. até a dosagem de 400 mg SO_4^{2-} /l.

P. de Coleta	DQO	ST SF SV	Acidos voláteis	Comp. do gás	pH Temp.	Alcalin.
A	1xsem.	-	1xsem.	-	diária	1xsem
2	1xsem.	1xsem.	-	-	-	-
3	1xsem.	1xsem.	-	-	-	-
4	1xsem.	1xsem.	-	-	-	-
5	1xsem.	1xsem.	-	-	-	-
E	1xsem	-	1xsem.	1xsem.	diária	1xsem.

Tabela 4.3 - Frequência das análises após 400 mg SO_4^{2-} /l.

P. de Coleta	DQO	ST SF SV	Acidos voláteis	Comp. do gás	pH Temp.	Sulfato Sulfeto	Alcalin.
A	2xsem.	-	2xsem.	-	diária	1xsem.	2xsem.
2	1xsem.	2xsem.	-	-	-	-	-
3	1xsem.	2xsem.	-	-	-	-	-
4	1xsem.	2xsem.	-	-	-	-	-
5	1xsem.	2xsem.	-	-	-	-	-
E	2xsem	-	2xsem.	1xsem.	diária	1xsem.	2xsem.

As amostras afluentes e efluentes, eram coletadas na mangueira de recalque, depois que o substrato misturava-se com o sulfato e na saída do reator, respectivamente.

Nos pontos intermediários, as amostras eram centrifugadas e utilizava-se o lodo sedimentado para análise de sólidos e o sobrenadante para análise de DQO.

As análises de DQO do efluente e dos pontos intermediários do reator, foram realizadas com amostras centrifugadas a 2.000 g por 20 minutos, utilizando-se uma centrifugadora de laboratório VEB MLW - Zentrifugenbau Engelsdorf modelo K23. Este método de centrifugação foi utilizado em substituição a filtração com o objetivo de retirar os sólidos suspensos existentes na amostra. Além da DQO centrifugada, foi realizada também a DQO do efluente bruto.

A análise da composição gasosa foi determinada por cromatografia, utilizando-se um cromatógrafo a gás, série 150, modelo 69-152 da Gow-Maac Instrument CO., com:

-Coluna (Poropak - Q):

Comprimento: 2,0 m

Ø interno: 1/4 pol.

Temperatura: 70°C

-Gás de arraste: hidrogênio super seco.

-Temperatura:

Detetor de condutividade térmica: 70°C

Vaporizador: 70°C

-Corrente: 150 mA

As concentrações de ácidos voláteis por titulação e alcalinidade foram realizadas pelo método proposto por DILLALO e ALBERTSON (1961) e RIPLEY et al (1986), respectivamente. As de ácidos voláteis por cromatografia foram feitas utilizando-se o seguinte equipamento:

-Programador linear de temperatura.

-Integrador CG 300.

-Cromatógrafo a gás, CG 3537 com detetor de ionização de chama, da Instrumentos Científicos C. G. LTDA.

-Coluna semi-capilar (megabore).

Fase líquida: LM 100

Série: CB

Comp.: 1,5 m

Ø interno: 0,53 mm

-Gás de arraste: nitrogênio ultra-puro.

-Gases de chama: hidrogênio e ar sintético.

-Condições de análise:

Temperatura: Injetor = 250°C

Detetor = 300°C

Coluna: inicial = 80°C

final = 200°C

Vazão dos gases: de arraste (N₂) = 2,6 ml/min

de chama (H₂) = 240 ml/min

(Ar) = 30 ml/min

Pressão dos gases: N₂ = 40 lb/pol² no cilindro

15 lb/pol² no cromatóg.

H₂ = 90 lb/pol² no cilindro

Ar = 60 lb/pol² no cilindro

Volume de injeção = 1 ml

A curva padrão para determinação das concentrações de ácidos voláteis, foi desenvolvida por Del Nery (1991 - comunicação pessoal), obtida pela metodologia do padrão externo:

Ácido acético: $CAa = 0,1830.A + 96,10$

Ácido propiônico: $CAp = 0,0955.A + 73,35$

Ácido isobutírico: $Cib = 0,0635.A + 58,54$

Ácido butírico: $CAb = 0,0680.A + 76,16$

Ácido isovalérico: $Civ = 0,0537.A + 59,62$

Ácido valérico: $CAv = 0,0600.A + 75,58$

As demais análises (DQO, sólidos, pH, sulfato e sulfeto), foram realizadas de acordo com o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (1985).

Nos ensaios de atividade metanogênica específica foi utilizado o método de De Zeew (1984) modificado por Pena et al (1991). Nestes ensaios foram usados o lodo em excesso (quando a manta de lodo ultrapassava 38 cm) retirados do ponto B do perfil do reator.

As observações das análises microscópicas do lodo granulado foram realizadas em microscopia de luz e fluorescência usando-se um microscópio OLYMPUS BH2 (objetiva 100, ocular 10, zoom 1,25). O lodo granulado era coletado, lavado com água de torneira utilizando-se uma proveta e, os grânulos eram analisados individualmente. O lodo era macerado entre lâmina e laminula, procedendo-se então a observação.

As análises macroscópicas do lodo granulado foram realizadas com amostras retiradas do ponto B do perfil do reator. O lodo era coletado, lavado três vezes e colocado em uma placa de Petri (com papel milimetrado em baixo da placa) para ser observado segundo Rech et al (1991). Além disso, foi utilizada uma agulha hipodermica (B - D - Iver Lok - 25.6) para coletar individualmente os grânulos na placa de Petri para o exame microscópico (Vazoller, 1991 - comunicação pessoal).

A realização do trabalho experimental, assim como também as análises físico-químicas, foram realizadas no laboratório de saneamento da EESC-USP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Desempenho global do reator

Para avaliar o desempenho global do reator serão analisados os resultados médios obtidos durante a sua operação, os quais estão apresentados em tabelas e gráficos, agrupados de acordo com a dosagem de sulfato aplicada, formando vinte fases distintas. Estes valores são médias aritméticas calculadas com os dados diários e semanais obtidos em cada fase de operação.

Os dados dos parâmetros analisados, obtidos no monitoramento diário e semanal, durante estas vinte fases de operação do reator, estão apresentados em anexos.

As figuras de 5.1 a 5.5 ilustram graficamente o comportamento do reator e a sua resposta ao aumento gradual das dosagens de sulfato aplicadas, indicando a tendência dos parâmetros analisados.

As tabelas e os gráficos serão inseridos gradativamente no texto a medida que forem sendo interpretados e discutidos.

As tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os dados de concentração de DQO (A , E_b e E_c), eficiência (ϵ_b e ϵ_c), vazão do substrato (Q) e do gás (Q_g), temperatura (T), pH, produção de metano (Q_m), ácidos voláteis (AV), alcalinidade total (AT), sulfato (SM) e sulfeto (ST).

Tabela 5.1 - Valores Médios de Vazão do substrato (Q), Temperatura (T), DQO, Eficiência (ϵ) e Vazão de Gás (Q_g) e Metano (Q_m), Obtidos Para Cada Fase de Operação.

Fase	i	Q mg/l	Q l/d	T °C	DQO mg/d			ϵ %		Q _g l/d CNTP	Q _m l/d CNTP
					A	E _b	E _c	ϵ_b	ϵ_c		
1	0	16,7	25,0	1868	136	118		92,7	93,7	14,4	10,2
2	25	16,4	24,5	1455	100	28		93,1	98,1	11,6	8,2
3	50	16,3	23,8	1810	140	94		92,3	94,8	11,4	8,1
4	100	15,6	26,5	1550	139	64		91,0	95,9	12,6	9,0
5	150	16,1	24,6	1660	120	40		92,8	97,6	11,7	8,2
6	200	15,8	27,0	1570	130	43		91,7	97,3	11,3	7,9
7	300	16,3	25,0	1845	179	55		90,3	97,0	11,5	8,2
8	400	16,5	24,9	1844	182	76		90,1	95,9	11,3	7,8
9	500	16,4	25,7	2095	258	147		87,7	93,0	11,7	8,1
10	750	16,5	24,5	1869	259	115		86,1	93,8	12,5	8,6
11	1000	16,7	25,0	1911	289	113		84,9	94,1	12,6	8,6
12	1250	16,2	24,5	1891	285	159		84,9	91,6	11,0	7,5
13	1500	16,0	24,3	2048	226	133		89,0	93,5	10,9	7,4
14	2000	16,1	23,1	1963	298	168		84,8	91,4	8,6	5,8
15	2500	16,0	23,6	2114	308	171		85,4	91,9	9,0	5,6
16	3000	15,9	23,0	1949	288	206		85,2	89,4	8,8	5,7
17	4000	15,8	21,6	2265	530	311		76,6	86,3	-	-
18	5000	15,8	21,3	2208	489	277		77,9	87,5	-	-
19	7500	16,2	21,7	2276	503	302		77,9	86,7	-	-
20	10000	16,1	19,8	2381	704	474		70,4	80,1	8,1	4,9

Tabela 5.2 - Valores Médios de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade Total (AT), Obtidos Para Cada Fase de Operação.

Fase	i mg/l	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
		A	E	A	E	E	A	E	A	E
1	0	7,8	7,1	-	-	-	179,6	67,2	1648	1798
2	25	7,8	7,1	-	-	-	175,1	33,6		
3	50	7,5	7,2	-	-	-	438,9	29,2	1040	1295
4	100	7,3	7,1	-	-	-	448,5	45,0	1099	1360
5	150	7,4	7,1	-	-	-	446,8	30,4	1045	1394
6	200	7,1	7,1	-	-	-	324,1	23,4	1206	1309
7	300	7,5	7,2	-	-	-	574,5	29,0	1151	1493
8	400	7,4	7,2	-	-	-	516,5	31,2	1413	1431
9	500	7,2	7,1	-	-	-	372,9	33,4	1046	1604
10	750	7,2	7,0	800	211	64,0	428,0	51,1	1120	1999
11	1000	7,0	7,2	-	-	-	449,0	48,9	1191	2082
12	1250	7,0	7,2	1294	636	98,6	454,4	63,0	1155	2100
13	1500	7,2	7,2	1648	1189	103,6	400,5	64,7	1232	2101
14	2000	7,2	7,3	2101	1369	86,0	586,4	87,5	1186	1984
15	2500	7,2	7,2	2485	1977	44,0	492,3	259,3	1205	2049
16	3000	7,3	7,1	3144	2585	49,5	484,0	382,0	1738	2616
17	4000	7,4	7,1	3980	3364	50,0	375,8	371,9	1738	2462
18	5000	7,5	7,0	5087	4143	94,3	409,3	298,8	1778	2937
19	7500	7,5	7,1	8219	7342	39,5	435,8	407,4	1877	3129
20	10000	7,7	7,0	10283	9405	67,3	498,7	531,0	1957	3198

(-) não medido.

No tratamento de águas residuárias, os valores de DQO afluente e efluente e a eficiência de remoção de DQO são dados de extrema importância para que se possa avaliar o desempenho do processo de tratamento.

Observando-se a figura 5.1, verifica-se que a concentração de DQO do afluente aumentou gradativamente a medida que se aumentava a dosagem de sulfato aplicada, provavelmente causada pela diminuição da atividade de fermentação no tanque de preparação do substrato, devido ao decréscimo da temperatura, uma vez que as concentrações e os reagentes do substrato sintético não foram alterados.

Apesar disso, analisando-se esta figura, nota-se que a concentração de DQO do efluente só aumentou significativamente a partir da 17^ª fase (4000 mg. SO₄²⁻/l) e que esta variou formando basicamente três patamares: no primeiro, da 1^ª a 8^ª fase, observou-se uma concentração média de 65 mg/l para o efluente centrifugado (Ec) e 140 mg/l para o efluente bruto (Eb); no segundo, da 9^ª a 16^ª fase, a concentração média da DQO do efluente foi de 151 mg/l para o centrifugado e 276 mg/l para o bruto e, no terceiro patamar, 17^ª a 20^ª fase, a concentração média foi de 340 mg/l para o efluente centrifugado e 556 mg/l para o bruto.

Estes três patamares podem também ser observados nas figuras 5.1, que mostram a resposta do reator em termos de eficiência de remoção de DQO aos aumentos de concentração de sulfato. No primeiro patamar (1^ª a 8^ª fase), a eficiência em relação ao efluente centrifugado (ec) manteve-se próxima de 97% e a eficiência em relação ao efluente bruto (eb) em torno de 92%; no segundo (9^ª a 16^ª fase) a eficiência média foi de 92% para o efluente centrifugado e 86% para o bruto e, no terceiro patamar (17^ª a 20^ª fase) a eficiência caiu para 85% em relação ao efluente centrifugado e 76% em relação ao bruto. Sendo que na última fase, a eficiência média mostrou-se significativamente menor: 80% e 70% para o efluente centrifugado e bruto, respectivamente.

Fig. 5.1. Evolução dos valores médios dos parâmetros: concentração de DQO (A, Eb e Ec), eficiência de remoção de DQO (Eb e Ec) e temperatura (T), obtidos durante a operação do reator.

Importante observar, também nesta figura, que a eficiência de remoção de DQO diminui logo após o aumento da concentração de sulfato e, cresce com o decorrer do tempo. Isto, mostra uma adaptação das bactérias e recuperação do reator em cada fase. *ver, seguinte*

Estes resultados mostram que houve uma tendência de queda na eficiência de remoção de DQO do reator, devido aos contínuos aumentos das concentrações das dosagens de sulfato, principalmente após a 16^a fase de operação, acentuando-se ainda mais na última fase. Mesmo assim, não se pode deixar de ressaltar que, de maneira geral o reator apresentou comportamento bastante estável, mantendo sempre a eficiência de remoção de DQO acima de 70%, o que indica um bom desempenho.

A tendência de queda na eficiência do reator, nas fases finais do experimento, foi também acompanhada pela queda da produção de gás, cuja composição exibiu conjuntamente a diminuição do percentual de metano (de aproximadamente 70 para 50 %) e aumento do de CO₂ (de 30 para 34 %) e do de H₂S (de 0,3 a 6 %), indicando que a atividade metanogênica foi gradualmente inibida.

A porcentagem de metano no gás é outro fator que indica o grau de desempenho do reator na conversão da matéria orgânica. Quanto maior for a porcentagem de metano presente no gás, melhor será o desempenho do reator em relação a remoção de DQO. A tabela 5.3 apresenta o percentual médio de CH₄, CO₂ e H₂S do gás, obtido em cada fase de operação e a figura 5.2 ilustra graficamente a sua evolução.

Apenas na 4^a fase (100 mg SO₄²⁻/l), é que começou-se a detectar a presença de H₂S no gás, a partir daí o seu percentual foi aumentando gradativamente até que atingiu 6 %. O valor de 6 % é considerado pela literatura como sendo o limite máximo de operação de um reator anaeróbico com relação ao nível de H₂S no gás, nas condições de pH = 6,85 e T = 35°C. De maneira geral, a porcentagem de metano e CO₂ determinados estão dentro da faixa esperada para tratamento anaeróbico: metano de 50 a 70% e CO₂ de 30 a 50%.

Tabela B.3 - Composição Média do Gás, Obtida Para Cada Fase de Operação.

Fase	i	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
	mg/l	%	%	%
1	0	70,5	29,5	-
2	25	70,5	29,4	-
3	50	71,5	28,5	-
4	100	71,2	28,5	0,3
5	150	69,8	30,2	-
6	200	69,9	29,3	0,8
7	300	71,7	27,0	1,3
8	400	69,4	29,5	1,1
9	500	69,2	29,0	1,8
10	750	68,0	29,4	2,6
11	1000	68,1	29,5	2,4
12	1250	67,9	29,3	2,8
13	1500	68,4	31,5	-
14	2000	67,2	32,2	3,9
15	2500	62,3	32,9	4,8
16	3000	65,3	29,5	5,1
17	4000	64,3	30,8	4,9
18	5000	64,2	30,8	5,0
19	7500	60,9	33,1	5,0
20	10000	60,0	34,1	5,9

Fig. 5.2. Evolução dos valores médios dos parâmetros: vazão de gás (Q_g) e composição do gás (CH_4 , CO_2 e H_2S), obtidos durante a operação do reator.

Alguns autores, como Karhadkar et al (1987) relatam que a inibição do processo anaeróbio pode ser relacionada à concentração de H_2S liberado no gás e que este parâmetro poderia ser usado como um indicador de inibição da metanogênese. Estes autores observaram, nos reatores por eles estudado, uma inibição de 50% quando a concentração de H_2S liberado no gás era de 5%. Porém, neste trabalho, para concentração de 6% de H_2S liberado no gás, a inibição obtida, em termos de remoção de DQO foi em torno de 18%, considerando que no início de operação o reator apresentava uma eficiência média de remoção de DQO de 97% e que na última fase (10000 mg. SO_4^{2-} /l) a eficiência caiu para 80%, em relação ao efluente centrifugado. Considerando o efluente bruto, a inibição foi de aproximadamente 24%. Esta divergência está, com certeza, relacionada às condições em que os trabalhos foram desenvolvidos, tais como: natureza do substrato, tipo de biomassa, pH e temperatura de operação, etc.

Sabe-se que a temperatura influi na velocidade de reação dos microrganismos e variações bruscas podem afetar significativamente o metabolismo do processo anaeróbio.

Este experimento desenvolveu-se a temperatura ambiente, sem nenhum mecanismo que controlasse este parâmetro, durante os meses de setembro/90 a junho/91. Neste período a

temperatura média de operação do reator decresceu gradualmente, de 26 para 19°C, como pode ser observado na figura 5.1. Esta variação de temperatura pode ser responsável pelo aumento do valor da concentração de DQO afluente e consequentemente da carga orgânica aplicada, devido o diminuição da fermentação no tanque de preparação do substrato com o decréscimo da temperatura. No entanto esta variação de temperatura não influenciou significativamente no desempenho global do reator, uma vez que esta não ocorreu de forma brusca e sim diminuiu lentamente no decorrer do experimento.

Singular atenção deve ser dada a variação da concentração de sulfato afluente e efluente, ilustrada na figura 5.3.

Fig. 5.3. Balanço de sulfato.

Nesta figura, observa-se que as concentrações de sulfato efluente acompanham o aumento da concentração de sulfato afluente e que a quantidade de sulfato que permanece no reator é praticamente constante. Isto mostra que apenas uma fração do sulfato aplicado era metabolizado e que simplesmente, ele estava "lavando" o reator. Podendo-se assim supor que a inibição do processo possa ter ocorrido principalmente pela toxicidade do sal e não apenas pela competição, entre BPM e BRS, pelo mesmo substrato (se é que esta realmente ocorreu) ou pela toxicidade devido a formação de sulfeto, embora este tenha se mantido em níveis relativamente baixos.

O fato de que apenas uma fração do sulfato adicionado era metabolizado no reator pode, provavelmente, ser explicado por algumas hipóteses. Primeiro, pode ter havido uma seleção na população de bactérias do lodo, devido o seu uso no trabalho anterior, de toxicidade de sulfeto, realizado por Paula Jr (1992). Segundo, o substrato utilizado, mais especificamente o uso do metanol na composição do sustrato, pode ter favorecido a metanogênese, já que praticamente nenhuma redutora de sulfato utiliza o metanol e alguns autores já verificaram que a presença de sulfato não inibiu a metanogênese quando o sustrato foi suplementado com metanol, trimetilamina e metionina (Oremland et al. 1982).

O controle do pH é um fator muito importante para o bom desempenho dos microrganismos que fazem parte da digestão anaeróbia. A faixa ótima de pH para muitos destes microrganismos ainda não é bem conhecida. Sabe-se que para as metanobactérias o pH ótimo é 7 mas que conseguem desenvolver-se muito bem numa faixa de 6,7 a 7,3. Se acontecer um desequilíbrio no sistema e houver queda do pH até 6, ocorrerá inibição das bactérias acetogênicas e metanogênicas, porém as hidrolíticas fermentativas continuarão a produzir ácidos, podendo ser inibidas quando o pH estiver entre 4,5 e 5.

No estudo de toxicidade, o controle do pH torna-se ainda mais importante, principalmente na presença do sulfeto que, segundo Koster et al (1986) apresenta maior ou menor efeito tóxico dependendo do pH. Seu efeito inibitório sobre a metanogênese acetoclástica é muito maior num pH ácido, quando comparado com o efeito a valores de pH neutro ou alcalino.

Neste trabalho, durante praticamente todo o período de operação do reator, os valores de pH observados no efluente permaneceram estáveis, próximos a 7,1. Os valores de pH do afluente variaram, mantendo-se por volta de 7,5 nas primeiras oito fases, baixou para aproximadamente 7,2 da 9^ª a 16^ª fase, retornando ao valor médio de 7,5 nas fases finais. A variação do pH, tanto do afluente como do efluente, (figura 5.4), mantiveram-se dentro da faixa em que o tratamento anaeróbio processa-se bem (entre 6,7 e 7,3).

Fig. 5.4. Evolução dos valores médios dos parâmetros: pH (A e E), alcalinidade total (ATA e ATE) e ácidos voláteis (AVA e AVE), obtidos durante a operação do reator.

A alcalinidade é importante para tamponar o pH do sistema anaeróbio, pois substratos complexos são fermentados e produzem ácidos voláteis.

Neste trabalho, a alcalinidade total, tanto do afluente como do efluente, ilustradas na figura 5.4, apresentaram uma tendência de aumento no decorrer do experimento, gerando uma boa capacidade tampão ao reator, a qual é confirmada pela estabilidade do pH efluente mantido sempre em torno de 7,1. Esta tendência foi mais acentuada no efluente que apresentou valor médio de 1500 mg/l nas primeiras oito fases atingindo aproximadamente 3100 mg/l nas fases finais (18^o a 20^o fase).

O aumento da concentração de ácidos voláteis no efluente, verificado a partir da 15^o fase (2500 mg. SO_4^{2-} /l), demonstram que o processo sofreu uma gradual deterioração devido as aplicações continuamente crescentes de sulfato. Até a 14^o fase (2000 mg. SO_4^{2-} /l) o valor da concentração de ácidos voláteis do efluente manteve-se razoavelmente estável e baixa, da ordem de 48 mg/l, indicando que os ácidos eram consumidos tão logo eram introduzidos e formados, não ocorrendo, portanto, acúmulo destes no reator até esta fase.

Após a 14^o fase, a concentração de ácidos voláteis apresentou acentuado aumento atingindo na última fase valor maior que do afluente, indicando acúmulo dos mesmos no sistema, devido ao desequilíbrio da atividade biológica causado pela inibição da atividade metanogênica.

Segundo McCarty e McKinney apud Del Nery (1987) a concentração de ácidos voláteis até 6000 a 8000 mg/l não é tóxica à digestão anaeróbia, com a condição de se manter o pH neutro. Como o pH do reator manteve-se estável por volta de 7,1, conclui-se que o acúmulo de ácidos voláteis não influenciou no decréscimo da eficiência do processo.

Os valores das concentrações de ácidos voláteis, determinados por cromatografia, nas fases finais do experimento, estão apresentados na tabela 5.4. Estes resultados mostram que os ácidos voláteis basicamente eram compostos por ácido acético, tanto no afluente como no

efluente. Esse resultado fortalece a hipótese de que não houve competição, entre BRS e BPM, por substrato, especificamente pelo acetato.

Tabela 5.4 - Concentração dos ácidos voláteis determinados por cromatografia, durante as fases finais de operação do reator (17^o, 18^o, 19^o e 20^o fase).

i	4000		5000		7500		10000	
	mg/l		mg/l		mg/l		mg/l	
Ácido	A	E	A	E	A	E	A	E
Acético	470	520	480	275	361	429	459	517
Propionico	-	210	90	90	139	113	101	257
Butírico	-	120	48	81	86	-	43	87
Isobutírico	-	65	-	62	-	-	32	66
Valérico	-	79	-	-	-	-	-	-
Isovalérico	-	64	-	-	86	65	-	-

Observa-se também que no efluente existiam ácidos orgânicos de cadeia maior que o ácido acético, principalmente butírico e propiônico. A presença destes ácidos no efluente pode ser explicada pelo fato das bactérias produtoras de ácido metabolizarem o substrato mais rapidamente que as metanobactérias que, por sua vez utilizam apenas compostos de cadeias mais curtas, como por exemplo metanol e acetato e também H₂ e CO₂. O acúmulo destes ácidos confirmam a inibição da metanogênese devido ao aumento das cargas tóxicas de sulfato.

Com o objetivo de melhor interpretar o comportamento do reator em presença de crescentes concentrações de sulfato, foram calculados alguns parâmetros, os quais estão apresentados na tabela 5.5 e ilustrados na figura 5.5.

Tabela 5.5 - Valores Médios de Carga Orgânica Volumétrica (Bv), Carga Orgânica Aplicada (Fa), Carga orgânica Removida (Fr) e Atividade Metanogênica (Fm), Calculadas Para Cada Fase de Operação do Reator.

Fase	i	Bv	Fa	Fr	Fm	100xFm/Fr
	mg/l	Kg. DQO/m. ³ .d	g. DQO/d	g. DQO/d	g. DQO-CH ₄ /d	%
1	0	2,97	31,19	28,92	29,00	100
2	25	2,27	23,86	22,22	23,40	100
3	50	2,81	29,50	27,22	23,06	85
4	100	2,30	24,18	22,01	25,70	100
5	150	2,55	26,73	24,79	23,33	94
6	200	2,36	24,81	22,75	22,73	100
7	300	2,86	30,07	27,16	23,46	86
8	400	2,90	30,43	27,42	22,63	83
9	500	3,27	34,36	30,14	23,63	78
10	750	2,94	30,84	26,57	24,93	94
11	1000	3,04	31,91	28,00	25,27	90
12	1250	2,92	30,63	26,02	21,91	84
13	1500	3,12	32,77	29,14	21,27	73
14	2000	3,01	31,60	26,81	17,00	63
15	2500	3,22	33,82	28,90	17,79	62
16	3000	2,95	30,99	26,41	17,30	65
17	4000	3,41	35,79	27,41	-	-
18	5000	3,32	34,89	27,16	-	-
19	7500	3,51	36,87	28,72	-	-
20	10000	3,65	38,33	27,00	14,74	55

Fig. 5.5. Evolução dos parâmetros: carga orgânica aplicada (F_a), carga orgânica removida (F_r) e ativ. metanogênica (F_m)

Analisando figura 5.5, nota-se que os valores de carga orgânica volumétrica (B_v), e carga orgânica aplicada (F_a) cresceram levemente. Este aumento, como comentado anteriormente, foi provavelmente provocado pela diminuição da atividade fermentativa no tanque de preparação do substrato com o conseqüente aumento da concentração de DQO afluente. No entanto, os valores de carga orgânica removida (F_r) não apresentaram variação significativa, mantendo-se dentro de uma faixa relativamente estreita. Pode-se observar, porém, que a atividade metanogênica (F_m) foi inibida com a aplicação de sulfato, principalmente a partir de 2000 mg. SO_4^{2-}/l , mostrando que houve mudanças nas vias metabólicas, provavelmente desviada para produção de biomassa não metanogênica.

No tratamento biológico de águas residuárias, uma parte do substrato se transforma em novas células e outra oxida-se e dá origem a produtos finais orgânicos e inorgânicos. Os valores da última coluna da tabela 5.5 indicam aproximadamente a porcentagem de DQO removida que foi convertida a metano. Verifica-se, que com o aumento da concentração de sulfato, esta porcentagem foi diminuindo, demonstrando-se assim a inibição da atividade metanogênica.

Alguns valores da atividade metanogênica apresentados na penúltima coluna da tabela 5.6 resultaram maiores que o máximo valor teoricamente possível de ocorrer. Isto foi devido a imprecisão do medidor de gás que, quando utilizado para baixas vazões, superestima a produção de gás, fato este já verificado em circunstâncias anteriores similares.

5.2. Análise macroscópica e microscópica do lodo granulado

Atribue-se o bom desempenho do reator UASB ao fato dele permitir o desenvolvimento de lodo granular, altamente ativo e com boas condições de sedimentabilidade.

Em condições de mistura moderada, o lodo floculento fragmenta-se com facilidade enquanto que o lodo granular permanece intacto, mesmo em casos de esforços hidráulicos relativamente altos. Portanto é de fundamental importância o conhecimento do tipo de lodo e da microbiota que se desenvolvem no reator.

Com o objetivo de se obter mais informações a respeito do lodo anaeróbico presente nos reatores em operação, Rech et al (1991) desenvolveram técnicas de rotina simples para análise do lodo, que correlacionam os dados característicos das bactérias predominantes e tipo de grânulo, com o desempenho do reator. Nestas análises, o lodo é coletado, lavado e colocado numa placa de Petri onde são observados tamanho, cor, forma e resistência do grânulo. Depois, uma parcela de lodo é macerada entre lâmina e laminula e observado em microscopia de luz e fluorescência.

No início deste experimento, na fase sem sulfato, os grânulos apresentavam-se com as seguintes características: cor preta, forma esférica irregular com diâmetros variando de 2,0 x 2,5 mm a 4,5 x 5,0 mm, com predomínio de grânulos com 3,0 x 3,5 mm, bem formados e resistentes. Estas características permaneceram até a 12^o fase (1250 mg. SO_4^{2-} /l). A figura 5.6 mostra a foto dos grânulos na 8^o fase de operação (400 mg. SO_4^{2-} /l).

Após a 12^o fase, os grânulos começaram a apresentar cor cinza escuro, mesmo formato e mesma variação de tamanho, com o predomínio de grânulos de 3,5 x 4,0 mm. Alguns grânulos pareciam estar envolvidos por uma "película esbranquiçada" que desaparecia depois que se lavava o lodo, sendo que os grânulos lavados continuavam bem formados e resistentes. Nas fases finais do experimento (17^o a 20^o fase), predominavam os grânulos maiores, com tamanho de 4,0 x 4,5 mm, de aparência mais "suja" e menos resistentes. Nestas fases, houve aumento na quantidade de grânulos que flotavam e a manta de lodo começou a decrescer (figura 5.16), tendência esta que se acentuou na última fase (10000 mg. SO₄²⁻/l).

Observou-se também que os grânulos distribuíam-se ao longo do perfil do reator, de maneira mais ou menos uniforme. Porém, nos pontos mais baixos do reator (P₂ e P₃), predominavam os grânulos menores, enquanto que os maiores predominavam nos pontos mais altos (P₄ e P₅).

Para análise microscópica, os grânulos eram coletados utilizando-se uma agulha hipodérmica. Segundo Vazoller (1991 - comunicação pessoal), através de observações feitas em trabalhos anteriores, a facilidade de coleta do grânulo com a agulha pode indicar a predominância de bactérias pertencentes ao gênero *Methanothrix* (atualmente *Methanosaceta* - Ghuiot, 1991), o que não ocorre quando há a predominância de bactérias do gênero *Methanosarcina* no grânulo. Neste trabalho, realmente pôde ser verificado que ao coletar os grânulos, estes aderiam-se na ponta da agulha, e a observação microscópica revelava o predomínio das bactérias do gênero *Methanothrix*. O mesmo não era observado quando bactérias pertencentes ao gênero *Methanosarcina* predominavam. Assim, a simples coleta e adesão do grânulo a agulha, pode indicar o predomínio de bactérias do gênero *Methanothrix* no grânulo.

De modo geral, durante todo o período de operação do reator, verificou-se que os grânulos sempre "prediam-se" na ponta da agulha, ou seja, predominavam nos grânulos bactérias do gênero *Methanothrix*, sendo os grânulos de muito boa qualidade e resistência.

As figuras de 5.7 a 5.9 mostram grupos de bactérias do gênero *Methanothrix* e *Methanosarcina* encontradas no reator durante a 17^o fase (4000 mg. SO_4^{2-} /l).

Não é possível no entanto, apresentar uma estrutura para os grânulos do reator em estudo, a disposição das populações presentes em cada camada, bem como as possíveis interações entre elas. A execução desse tipo de estudo adicional, embora de extrema relevância, tornou-se inviável por vários motivos, dentre os quais a exigência de treinamento específico em técnicas de microbiologia, e a falta de tempo para atividades outras além da operação e monitoramento do reator. No entanto, foram feitas observações a olho nu dos grânulos partidos, que apresentavam a estrutura mostrada na figura 5.10.

Fig. 5.10. Estrutura do grânulo observada a olho nu.

Em observações feitas durante o período de operação verificou-se, na superfície livre do reator (acima da câmara de sedimentação), a partir da 6^o fase (200 mg. SO_4^{2-} /l), o início de formação de uma "película amarelada". Após a 10^o fase, esta película apresentou-se mais densa. Na 20^o fase, em análise microscópica, verificou-se aí, a presença de fungos, algas (diatomáceas), ciliados e algumas bactérias.

Fig.5.6. Foto dos grânulos do lodo do reator durante a 8^o fase (400 mg. SO_4^{2-} /l).

Fig.5.7. Foto em microscopia de fluorescência, bactérias do gênero *Methanosarcina* (*M.mazei*).

Fig.5.8. Foto em microscopia óptica, bactérias do gênero *Methanothrix*.

Fig.5.9. Foto em microscopia óptica, bactérias do gênero *Methanosarcina*.

5.3. Análise do perfil do reator

Objetivando verificar se a influência de aumentos contínuos da concentração de sulfato atingia simultaneamente a atividade de todas as regiões do reator, foram realizadas análises de sólidos voláteis, sólidos fixos e DQO ao longo do perfil do reator, cujos resultados encontram-se nas tabelas 5.6 e 5.7 e nas figuras de 5.11 a 5.14.

No estudo dos reatores anaeróbios a análise de sólidos voláteis é indicativa da concentração de bactérias anaeróbias existentes em seu interior. Através da figura 5.11 observa-se que, de maneira geral, a concentração de sólidos voláteis aumentou com as aplicações de sulfato até a 13^o fase (1500 mg. SO_4^{2-} /l); diminui acentuadamente da 14^o a 16^o fase (2000, 2500 e 3000 mg. SO_4^{2-} /l); estabilizando-se durante as dosagens finais.

Analizando, ponto a ponto do perfil do reator, nota-se, curiosamente, que durante as seis primeiras fases (0 a 200 mg. SO_4^{2-} /l) a parte superior da manta de lodo é que apresentava maior concentração de sólidos voláteis. Encontra-se na literatura que as maiores concentrações de microrganismos estão presentes na parte inferior do reator (leito de lodo) e que na camada acima (manta de lodo) são encontrados valores decrescentes de sólidos voláteis. Da 7^o a 9^o fase (300, 400 e 500 mg. SO_4^{2-} /l), todo o perfil (do ponto 2 ao 5) apresentava concentração uniforme de sólidos voláteis e, somente a partir da 10^o fase (750 mg. SO_4^{2-} /l) é que a parte inferior do reator (ponto 2) passou a apresentar maior concentração de sólidos voláteis.

A concentração de sólidos fixos apresentou tendência diferente, mantendo-se praticamente constante ao longo do perfil do reator, aumentando fase a fase de acordo com o aumento da dosagem de sulfato. Esse comportamento é explicável pelo fato de o sulfato apresentar-se, no interior do reator, como sólido fixo.

Tabela 5.6 - Valores Médios de Sólidos Voláteis (SV) e Fixos (SF) ao Longo do Perfil, Obtidos Para Cada Fase de Operação.

Fase	i mg/l	SV g/l				SF g/l			
		P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
1	0	19,84	22,21	21,94	23,16	1,33	2,01	2,05	2,09
2	25	21,14	22,03	19,18	24,49	1,85	1,98	1,68	2,11
3	50	23,86	25,12	24,56	27,78	2,04	2,48	2,39	2,64
4	100	20,30	22,48	25,35	25,35	1,90	2,07	2,37	2,52
5	150	24,40	27,30	27,10	28,60	2,14	2,07	2,60	2,45
6	200	20,62	24,57	23,39	24,94	1,95	2,42	2,30	2,40
7	300	28,53	28,60	29,46	27,77	2,90	2,93	2,89	2,73
8	400	32,40	31,83	27,15	32,03	3,10	2,87	2,52	2,96
9	500	29,88	30,58	29,82	30,15	3,24	3,17	3,22	3,31
10	750	32,25	33,81	33,56	27,49	3,39	3,51	3,35	2,70
11	1000	35,20	33,31	31,76	28,05	3,66	3,83	3,47	3,06
12	1250	36,81	34,90	31,56	30,95	3,68	3,56	3,40	3,32
13	1500	34,79	36,22	29,34	27,78	4,28	4,42	3,78	3,70
14	2000	31,61	28,92	24,40	22,25	4,18	4,13	3,53	3,64
15	2500	25,91	19,74	19,89	18,03	5,79	5,07	5,01	4,41
16	3000	15,22	13,13	15,03	12,32	4,58	4,34	4,60	4,22
17	4000	24,22	17,70	18,69	12,10	6,90	6,03	6,11	5,36
18	5000	23,32	20,92	17,51	16,72	7,03	7,18	7,40	6,87
19	7500	16,66	20,92	18,67	14,38	9,21	8,92	9,30	8,96
20	10000	22,28	24,17	24,21	1,70	10,94	12,22	12,13	10,89

Tabela 5.7 - Valores Médios de DQO Afluente, Efluente e ao Longo do Perfil do Reator, Obtidos Para Cada Fase de Operação.

Fase	i mg/l	DQO mg/l						
		A	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	E _c	E _b
1	0	1868	148	120	120	60	118	136
2	25	1455	82	68	66	64	28	100
3	50	1810	188	168	128	134	94	140
4	100	1550	184	140	136	124	64	139
5	150	1660	148	144	113	100	40	120
6	200	1570	140	126	97	89	43	130
7	300	1845	119	141	144	90	55	179
8	400	1844	188	176	178	118	76	182
9	500	2095	134	138	97	137	147	258
10	750	1869	255	248	223	108	116	259
11	1000	1911	204	213	193	174	113	289
12	1250	1891	188	189	191	182	159	285
13	1500	2048	311	334	310	270	133	226
14	2000	1963	477	546	383	299	168	298
15	2500	2114	511	571	343	240	171	308
16	3000	1949	416	528	424	376	206	288
17	4000	2265	429	558	589	444	311	530
18	5000	2208	706	650	518	546	277	489
19	7500	2276	630	660	538	392	302	503
20	10000	2381	650	668	616	470	474	704

Fig.5.11.Evolução dos valores médios dos parâmetros: sólidos voláteis, sólidos fixos e concentração de DQO, ao longo do perfil do reator (pontos P_2 , P_3 , P_4 e P_5).

Fig.5.12. Remoção de DQO ao longo do perfil do reator para as fases de operação com 0, 50, 100, 200, 300 e 400 mg. SO_4^{2-} /l.

Fig.5.13. Remoção de DQO ao longo do perfil do reator para as fases de operação com 500, 750, 1000, 1250, 1500 e 2000 mg. $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$.

Fig. 5.14. Remoção de DQO ao longo do perfil do reator para as fases de operação com 2500, 3000, 4000, 5000, 7500 e 10000 mg. SO_4^{2-} /l.

Interpretando os resultados dos valores das concentrações de DQO extraídas de amostras ao longo do perfil do reator (figuras 5.11 a 5.14), vê-se que a matéria orgânica presente no substrato é imediatamente consumida na entrada, através da intensa atividade biológica presentes nas camadas inferiores do reator. Isto ocorreu durante praticamente durante toda a operação do reator, sendo mais acentuado até a 12^o fase.

Esse fato foi também verificado no trabalho de toxicidade devido a sulfeto realizado por Paula Jr (1992). Este autor sugere que, como a matéria orgânica é prontamente consumida na entrada do reator, a biomassa restante funciona como uma "reserva", a qual é acionada quando, por algum motivo, a biomassa da camada inferior não mais consome a maior fração da matéria orgânica presente no substrato.

Pelas figuras 5.12 e 5.13 observa-se que esta "reserva" biológica do reator foi ativada a partir da 13^o fase (1500 mg. SO_4^{2-} /l), provocando uma maior participação da biomassa das camadas superiores na remoção de DQO e, conseqüentemente, aumentando a atividade biológica dessas regiões em relação às fases anteriores.

Observando-se a evolução dos valores de concentração de DQO ao longo do perfil do reator, com o aumento da dosagem de sulfato, vê-se que houve uma gradual inibição da atividade biológica das camadas inferiores a partir da 13^o fase, bem como das camadas superiores após a 17^o fase (5000 mg. SO_4^{2-} /l), causada pelo aumento da concentração de sulfato.

Verifica-se que, a partir da dosagem de 1500 mg. SO_4^{2-} /l (13^o fase), o valor da concentração de DQO no ponto 2 foi sempre menor que no ponto 3. Isto deve-se a uma provável existência de zona morta e formação de fluxos preferenciais que eventualmente podem ocorrer nesta região (leito de lodo), devido às características hidrodinâmica do reator, neste ponto de tomada de amostra.

De modo geral, verifica-se que a maior parte da matéria orgânica é sempre consumida nas camadas inferiores, junto à entrada do reator, mesmo em elevadas concentrações de

sulfato. Deve-se considerar, no entanto, a existência da reserva biológica do reator, a qual foi acionada quando a camada inferior foi afetada, mostrando a transferência da atividade biológica da camada inferior às superiores. Segundo Paula Jr. (1992), essa reserva biológica pode ser considerada como a biomassa presente nas regiões R₃, R₄ e R₅, cuja ação pode ser visualizada na figura 5.15.

A figura 5.16 mostra a zona de reação do reator estudado e a sua divisão em regiões, definidas pelas tomadas intermediárias utilizadas no monitoramento do perfil.

Fig. 5.16. Esquema do reator UASB, indicando a zona de reação virtualmente dividida em quatro regiões.

Fig. 5.15. Evolução da "reserva biológica" do reator estudado, obtida pela diferença entre a remoção total de DQO (DQO_r) e a remoção de DQO do ponto 2, região 1, (DQO_2).

□ - % de remoção de DQO acima da região 1.

5.4. Efeito da toxicidade do sulfato na taxa específica global e metanogênica de utilização do substrato

A taxa específica de utilização do substrato indica a remoção de DQO efetuada por uma certa quantidade de microrganismos num determinado período de tempo. Para isso é necessário ter-se conhecimento da concentração de microrganismos existentes no reator, a qual é normalmente obtida pela análise de sólidos voláteis. A tabela 5.8 apresenta os valores médios das taxas global e metanogênica de utilização do substrato assim como também os dos parâmetros necessários a seu cálculo, enquanto que a figura 5.17 ilustra graficamente a evolução destes parâmetros.

Tabela 5.8 - Valores das Taxas Globais de Utilização do Substrato, Altura da Manta de Lodo (Hm), Tempo de Retenção Celular (θ_c) e Atividade Metanogênica Específica (AME), Determinados Para de Cada Fase de Operação.

Fase	i mg/l	X mg/l	AME dia ⁻¹	q _m dia ⁻¹	q _L dia ⁻¹	Hm cm	θ_c dia
1	0	21,79	0,55	0,24	0,24	38,4	120
2	25	21,71	-	0,19	0,19	39,1	81
3	50	25,33	-	0,16	0,20	38,7	107
4	100	23,37	-	0,19	0,17	39,6	85
5	150	26,10	-	0,16	0,18	39,6	76
6	200	23,37	-	0,17	0,18	40,0	79
7	300	28,89	0,63	0,14	0,18	40,0	87
8	400	30,85	-	0,13	0,16	40,0	103
9	500	30,19	-	0,13	0,17	40,3	84
10	750	31,16	-	0,14	0,17	38,7	65
11	1000	32,08	0,37	0,14	0,16	40,2	45
12	1250	33,55	0,27	0,12	0,15	39,0	61
13	1500	32,03	0,20	0,11	0,16	41,5	73
14	2000	26,29	-	0,11	0,19	41,2	40
15	2500	20,99	0,18	0,14	0,25	41,25	37
16	3000	13,92	0,17	0,21	0,33	41,5	16
17	4000	17,43	-	-	0,32	39,5	26
18	5000	19,62	-	-	0,27	39,9	32
19	7500	17,66	0,11	-	0,34	37,2	31
20	10000	19,09	0,17	0,17	0,35	33,3	25

Fig. 5.17. Evolução dos valores médios dos parâmetros: taxas específica global (q) e específica metanogênica (q_m) de utilização do substrato, concentração média de da manta de lodo (H_m) e tempo de retenção celular (θ_c).

Observando-se a figura 5.17, percebe-se que a curva que indica o efeito da aplicação das crescentes concentrações de sulfato, tanto na taxa específica global de utilização do substrato, quanto na taxa específica metanogênica, apresentaram tendência de efeito inibitório da atividade biológica até a 13^o fase (1500 mg. SO_4^{2-} /l) e de efeito de estimulação nas fases finais. Esta, no entanto, é uma estimulação aparente, reflexo da variação da concentração de sólidos voláteis, que diminuiu bruscamente após a 13^o fase.

O decréscimo da concentração de sólidos voláteis interferiram nos valores das taxas específica global e específica metanogênica de utilização do substrato. Isto impossibilitou o ajuste de um modelo cinético de inibição (competitivo, acompetitivo ou não competitivo), pois, a diminuição da massa celular do reator, em maior intensidade que o efeito tóxico do sulfato, provocou a inversão da tendência desta curva, indicando uma estimulação "aparente", exatamente nas últimas fases, onde foi verificado, pela análise dos outros parâmetros, a ocorrência de maior efeito inibitório.

Comparando os dados da taxa específica metanogênica de utilização do substrato (q_m) com os de atividade metanogênica específica (AME), verifica-se que a "reserva biológica metanogênica" do reator decresceu com o aumento da concentração de sulfato. No início da operação do reator, fase sem sulfato, a AME era de 0,55 g. $\text{CH}_4\text{-DQO/g. SSV.dia}$ enquanto que a q_m era de apenas 0,24, g. $\text{CH}_4\text{-DQO/g. SSV.dia}$ até que, na última fase, ambas apresentavam o valor de 0,17 g. $\text{CH}_4\text{-DQO/g. SSV.dia}$.

Isto indica que, nas fases finais, toda biomassa metanogênica presente no reator estava "potencialmente" ativa. Muito provavelmente, se a concentração de sulfato tivesse sido aumentada mais vezes, o efeito tóxico teria sido mais pronunciado. A figura 5.18 mostra como variou a "reserva metanogênica biológica" com o aumento contínuo da concentração de sulfato.

Fig. 5.18. Evolução da reserva biológica metanogênica, obtida comparando-se a atividade metanogênica específica (AME) com a taxa específica metanogênica de utilização do substrato (q_m).

▨ - Reserva biológica metanogênica.

Segundo Lewandowski (1985) essa "reserva" da taxa de reação é causada pela diferença entre o tempo de detenção necessário para que as reações bioquímicas ocorram e o tempo disponível no interior do reator. O tempo de detenção a que este autor se refere, é o tempo de detenção hidráulico (θ). Porém, segundo Paula Jr (1992), isto se deve ao uso do reator admitido como mistura completa ($\theta = \theta_c$) utilizado nas análises e no experimento daquele trabalho. No entanto, para conceituação mais adequada, deve-se relacionar o fenômeno ao tempo de retenção celular (θ_c), principalmente na abordagem de reatores não convencionais.

Lewandowski (1985) considera que esta "reserva" fornece ao reator uma resistência a inibição, fazendo com que ele opere com eficiência na presença de tóxicos, até que a "reserva" da taxa de reação seja reduzida pela ação do inibidor. O autor chama este fenômeno de Resistência do Reator a Inibição (RRI) e o define como a menor concentração de inibidor para o qual o processo é afetado.

Paula Jr (1992) acredita que a resistência do reator à inibição parece estar ligada à existência da "reserva biológica", mas que todos os fatores analisados indicam que a "reserva biológica" está associada ao tempo de retenção celular.

Observando-se a figura 5.17, vê-se que o tempo de retenção celular, do reator, decresceu com o aumento da concentração das dosagens de sulfato, acentuando-se após a 13^o fase (1500 mg. SO_4^{2-} /l). Percebe-se, paralelamente, observando-se a figura 5.18 que após a 13^o fase a "reserva biológica metanogênica" passa quase a não existir. E verificando-se as figuras 5.3 e 5.4, nota-se também que a partir desta fase de operação, o volume de gás e de metano produzido diminuiu e que a concentração de ácidos voláteis no efluente aumentou. Pela figura 5.10 vê-se que, após essa mesma fase, a concentração de SV no reator caiu bruscamente e que a remoção de DQO não mais ocorria imediatamente na primeira camada. Ou seja, os primeiros sinais mais evidentes de que o processo começava a ser afetado, ocorreram na 14^o fase, podendo assim considerar-se que o valor do RRI do reator em estudo é da ordem de 2000 mg. SO_4^{2-} /l.

Observando-se, ainda, as figuras 5.17 e 5.18, verifica-se que quando o tempo de retenção celular caiu para valores da ordem de 30 dias, a "reserva biológica metanogênica" passou a quase não existir. Estes resultados parecem confirmar a hipótese de que a "reserva biológica" está associada ao tempo de retenção celular. Assim a inibição do processo provavelmente possa ser explicada como sendo devido ao tempo de retenção celular existente no reator a partir da 14^o fase (2000 mg. SO_4^{2-} /l) ser menor que o tempo que os microrganismos necessitavam para se aclimatar ao tóxico. Ou seja, as bactérias começaram a ser "lavadas" do sistema antes da sua adaptação ao tóxico ou ao metabolismo do mesmo.

No entanto, é difícil concluir precisamente como ocorreu a inibição da metanogênese, pois os mecanismos de inibição são de extrema complexidade e envolvem muitos parâmetros. Acredita-se, porém, que não foi por competição

pelo substrato, uma vez que a redução do sulfato não aconteceu como era esperada e houve acúmulo de acetato no reator.

Por outro lado, a inibição devido ao sulfeto produzido não é muito provável, pois acredita-se que as bactérias estavam bem aclimatadas aos níveis de sulfeto presentes no reator, uma vez que suportaram dosagem bem mais altas no estudo de toxicidade de sulfeto desenvolvido por Paula Jr (1992). Aliás, o fato das bactérias estarem adaptadas aos níveis de sulfeto presentes no reator, pode ter sido um dos fatores que contribuíram para que não houvesse competição pelo substrato. Assim, supõe-se que a inibição da metanogênese, do reator em estudo, pode ser atribuída à toxicidade do sal.

5.5. Relação DQO/sulfato

A tabela 5.9 mostra as relações DQO/SO_4^{2-} obtidas durante a operação do reator, após o início da adição de sulfato. Esta tabela mostra que este trabalho varreu um amplo intervalo dos valores da relação DQO/SO_4^{2-} , de 0,2 a 58,0, possibilitando assim verificar a influência dessa relação sobre o desempenho global do reator e sobre a produção de metano.

Pela tabela 5.9 observa-se que a partir da 6^o fase (200 mg. SO_4^{2-} /l) a relação DQO/sulfato passou a ser menor que 10. Porém, tanto a eficiência de remoção de DQO, como a vazão de metano, mantiveram-se estáveis até a 11^o fase (1000 mg. SO_4^{2-} /l), onde a relação DQO/SO_4^{2-} era de 1,9, a partir da qual decresceram, obtendo-se na última fase (10000 mg. SO_4^{2-} /l), uma inibição máxima de 40% na produção de metano e de 16,5% na eficiência de remoção de DQO.

Alguns autores citam a ocorrência da inibição da metanogênese quando a relação entre a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e os íons sulfato é inferior a 10. Isa et al (1985b) reportam que, a baixas concentrações de substrato, em relação a concentração de sulfato, as BRS são mais favorecidas

Tabela 5.9 - Valores de Sulfato Aplicado (SM), Concentração de DQO Afluente, Vazão de Metano (Q_m), Relação DQO/SO_4^{2-} , Eficiência de Remoção de DQO (ϵ_c) e percentual de inibição da produção de metano.

Fase	SM (SO_4^{2-}) g/l	DQO g/l	DQO/SO_4^{2-}	ϵ_c %	Q_m l/d	inib CH ₄ %
1	0	1,27		93,7	10,2	
2	0,025	1,45	58,0	98,1	8,2	-
3	0,050	1,81	36,2	94,8	8,1	1
4	0,100	1,55	15,5	95,9	9,0	-
5	0,150	1,66	11,1	97,6	8,2	-
6	0,200	1,57	7,8	97,3	7,9	4
7	0,300	1,84	6,1	97,0	8,2	-
8	0,400	1,84	4,6	95,9	7,8	5
9	0,500	2,09	4,2	93,0	8,1	1
10	0,750	1,87	3,7	93,8	8,6	-
11	1,000	1,91	1,9	94,1	8,6	-
12	1,250	1,89	1,5	91,6	7,8	9
13	1,500	2,05	1,4	93,5	7,4	10
14	2,000	1,98	1,0	91,4	6,8	29
15	2,500	2,11	0,8	91,9	5,6	32
16	3,000	1,95	0,7	89,4	5,7	30
17	4,000	2,26	0,6	86,3	-	-
18	5,000	2,21	0,4	85,7	-	-
19	7,500	2,28	0,3	86,7	-	-
20	10,000	2,38	0,2	80,1	4,9	40

na competição pelos mesmos substratos, fato este verificado em estudos do efeito da relação DQO/sulfato sobre a produção de metano, relatados na literatura. Como por exemplo, a ocorrência de uma leve inibição da metanogênese, quando se tratava água residuária de uma indústria de ácido cítrico com relação DQO/sulfato igual a 15, enquanto que, tratamentos de lodos de esgoto, que continham uma relação DQO/sulfato de 1,5 e 0,23, apresentaram inibição na produção de metano de 58 e 91%, respectivamente.

Outros autores, porém, como Karhadkar et al (1987), verificaram, que não ocorreu inibição severa na metanogênese a uma relação DQO/SO_4^{2-} de 1,33 molar e concentração de sulfato de 5,0 g/l.

Isa et al (1985a) verificaram, utilizando substratos sintéticos a base de acetato e etanol, que a produção de metano não foi seriamente afetada, mesmo a uma concentração de sulfato de 5,0 g/l e relação DQO/SO_4^{2-} igual a 1. Estes autores acreditam que a inibição da taxa de produção de gás foi principalmente, mais devido à toxicidade do sal do que a toxicidade do sulfato. Explicam que, apesar da competição entre as BRS e as BPM ser mais pronunciada a baixos níveis de substrato, as BPM apresentaram colonização e aderência mais efetivas nas matrizes de poliuretano, utilizadas como meio suporte, resultando na sua predominância no reator.

A inibição parcial da atividade metanogênica, observada neste trabalho, mesmo a uma concentração de 10.000 mg. SO_4^{2-} /l, pode ser atribuída à várias hipóteses, dentre as quais:

a) O lodo utilizado durante o experimento, estava adaptado a elevadas concentrações de sulfeto. Portanto, a atividade metanogênica possivelmente não foi seriamente afetada pelo sulfeto produzido.

b) A composição do substrato favoreceu a metanogênese, uma vez que as BPM utilizam preferencialmente o metanol, o que não ocorre com as BRS.

c) A maior capacidade de aderência e colonização das

BPM do lodo granulado, pode ter compensado a sua baixa taxa de crescimento celular, fazendo com que estas predominassem sobre as BRS.

Analisando-se os dados de eficiência de remoção de DQO e produção de metano, vê-se que a inibição destes parâmetros não mantiveram a correlação, definida pela literatura, com a relação DQO/SO_4^{2-} . Uma vez que se investigou uma faixa bem ampla dessa relação (de 58,0 a 0,2), conclui-se que a relação DQO/SO_4^{2-} não determina, por si só, a ocorrência de inibição do processo. Caso isto ocorresse, o reator em estudo deveria ter sido levado ao colapso, o que não aconteceu. Apesar da metanogênese ter sido mais afetada, a eficiência média de remoção de DQO foi inibida em apenas 18,5%. Esta inibição, como já discutida anteriormente, deve ter ocorrido, principalmente, devido a toxicidade do cátion Na^+ , adicionado na forma de Na_2SO_4 .

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões a respeito do comportamento do reator submetido ao aumento contínuo das concentrações de sulfato, foram:

- O reator operou de forma bastante estável com a eficiência média de remoção de DQO acima de 80% e 70%, considerando a DQO do efluente centrifugado e bruto, respectivamente, durante todo o desenvolvimento do trabalho. Para baixas concentrações de sulfato (até 400 mg. SO_4^{2-} /l) constatou-se estimulação do processo, tendo o reator atingido a eficiência máxima de 96% na remoção de DQO.

- O reator mostrou-se capaz de assimilar cargas de choque devido aos aumentos de concentrações de sulfato, as quais provocavam quedas de eficiência na remoção de DQO. Porém, após curto período de tempo, verificava-se a recuperação do reator a níveis de eficiência próximos aos obtidos anteriormente, com concentrações de SO_4^{2-} menores.

- A inibição da atividade metanogênica tornou-se evidente a partir da concentração de 2000 mg. SO_4^{2-} /l, quando a produção de metano reduziu-se, saindo do patamar de aproximadamente 69% para 60% na última fase (10000 mg. SO_4^{2-} /l)

e a produção de sulfeto cresceu de 4% para 6% no gás.

- A atividade das bactérias redutoras de sulfato (BRS) não foi favorecida pelo aumento da concentração de sulfato afluente, uma vez que a quantidade de sulfato convertida a sulfeto aumentou muito pouco com o decorrer do experimento. A partir da 10ª fase (750 mg. SO_4^{2-} /l) até a 17ª (4000 mg. SO_4^{2-} /l) a diferença entre a concentração de sulfato afluente e efluente mantiveram-se constante em torno de 680 mg/l, aumentando nas fases finais para aproximadamente 850 mg/l.

- A competição entre as BRS e as BPM não foi a principal responsável pela inibição da atividade metanogênica. A inibição verificada deve-se, provavelmente, à toxicidade do sal, uma vez que o sulfato foi adicionado na forma de Na_2SO_4 .

sulfeto de sódio

- Os resultados de amostras do perfil do reator, indicaram que a maior parte da matéria orgânica foi removida junto ao fundo (região 1, ponto 2) durante todo o experimento.

- Verificou-se que a "reserva biológica" do reator, foi acionada a partir de 2000 mg. SO_4^{2-} /l, ocorrendo certa transferência da atividade biológica da camada inferior para as superiores.

- A "reserva biológica metanogênica" decresceu, devido ao efeito de toxicidade e a perda de lodo, passando, a partir da 14ª fase (2000 mg. SO_4^{2-} /l), a praticamente inexistir. A partir desta fase, o reator estaria, provavelmente, mais sensível a cargas de choque.

- Constatou-se o decréscimo do tempo de retenção celular (θ_c), principalmente a partir da concentração de 2000 mg. SO_4^{2-} /l, devido a diminuição progressiva da biomassa no interior do reator em consequência da adição de sulfato de

sódio. O efeito da inibição no desempenho global do reator foi intensificado pela diminuição de θ_c , que pode ter ficado menor que o tempo necessário para a adaptação das populações anaeróbias às dosagens aplicadas.

- Os resultados obtidos indicam que o valor da Resistência do Reator a Inibição (RRI) foi da ordem de 2000 mg. SO_4^{2-} /l.

- A relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ variou de 58,0 a 0,2. No entanto ao contrário do relatado na literatura, esse parâmetro não foi decisivo no desempenho global do reator, uma vez que ele apresentou eficiência de remoção de DQO elevada mesmo para valores muito baixos dessa relação. Para uma relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,2 e concentração de sulfato de 10000 mg/l, foi observada uma inibição da atividade metanogênica de 40% e uma inibição na eficiência de remoção de DQO de apenas 16,5%.

- A manta de lodo apresentava grânulos bem formados e resistentes, de forma esférica irregular, com tamanho variando de 2,0 x 2,5 mm a 4,5 x 5,0 mm, nos quais geralmente predominavam bactérias do gênero *Methanothrix*.

Methanomicrobium : acetilático

- Os resultados dos ensaios de Atividade Metanogênica Específica (AME), mostraram um estímulo da metanogênese nas fases iniciais do trabalho e uma inibição após a 8ª fase (400 mg. SO_4^{2-} /l), que atingiu 73% na última fase (10000 mg. SO_4^{2-} /l). Isto, no entanto, não se refletiu no desempenho global do reator, que manteve uma eficiência média de remoção de DQO acima de 80%.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKUTSU, J. Emprego de Reator de Leito Fluidificado para Tratamento Biológico Anaeróbio de Águas Residuárias de uma Indústria de Conservas Alimentícias. São Carlos: EESC/USP, 1984. Dissertação (Mestr. Hidr. e San.) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1984.
- ANRAIN, E. Estudo sobre Aplicabilidade de Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente de Manta Lodo no Tratamento de Efluentes de Fecularia. São Carlos: EESC/USP, 1983. Dissertação (Mestr. Hidr. e San.) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1983.
- CAMACHO, R. D. P. Desempenho de um Reator de Leito Fluidificado de Manta de Lodo Protótipo no tratamento de Efluentes Líquidos de uma Indústria de Conservas Alimentícias Vegetais. São Carlos: EESC/USP, 1986. Dissertação (Mestr. Hidr. e San.) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1986.
- CARVALHO, J. L. Aplicação da Técnica de Imobilização de Lodo no Estudo de Tratamento Anaeróbio de Efluentes Líquidos. São Carlos: EESC/USP, 1985. Dissertação (Mestr. Hidr. e San.) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1985.

- DEL NERY, V. Utilização de Lodo Anaeróbio Imobilizado em Gel no Estudo de Partida de Reatores de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo. São Carlos: EESC/USP, 1987. Dissertação (Mestr. Hidr. e San.) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1987.
- DE ZEEW, W. Aclimation of Anaerobic Sludge for UASB - Reactor Star-up. Netherlands: Agricultural University, 1984. (PhD thesis).
- DILLALO, R. e ALBERTSON, O. E. Volatile Acids by Direct Titration. Jour. Wat. Poll. Control Fed. - v 33, n 4, p. 356-65, Apr., 1961.
- DOLFING, J. Microbiological Aspects of Granular Methanogenic Sludge. Netherlands: Agricultural University of Wageningen. 1987. (PhD Thesis).
- DOLFING, J. Acetogenesis. In: ZEHNDER, A. J. B. (ed.) biology of Anaerobic Microorganisms. New York: Wiley Interscience, 1988. cap. 12, p. 641-706.
- FERNANDES, J. A. Estudo sobre Aplicabilidade de um Reator UASB-AF no Tratamento de Águas Residuárias de Conservas de Tomate. São Carlos: EESC/USP, Dissertação (Mestr. Hidr. e San.) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1984.
- FORESTI, E., CAMPOS, J. R. & DI BERNARDO, L. Filtro Anaeróbio Piloto para Tratamento de Águas Residuárias de uma Indústria de Carnes. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 16. República Dominicana, Fev. 1978.
- FORESTI, E. Efeitos da Concentração Inicial do Substrato no Desempenho de Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo. São Carlos: EESC/USP, 1987. Tese (Livre Docência), Escola de engenharia São Carlos, USP, 1987.

FORESTI, E. Processos Anaeróbios de Tratamento de Resíduos (notas de aula). São Carlos: EESC/USP, 1990. Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1990a.

FORESTI, E. - Desenvolvimento de Reatores Anaeróbios para Tratamento de Águas Residuárias. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL USP/BDI: Desenvolvimento de Reatores para Tratamento de Águas Residuárias. São Carlos: EESC/USP, 1990. Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 9-11 Jul. 1990b.

GARCIA, M. L. A. Efeito de Metais Pesados e Cianetos sobre a Digestão Anaeróbia de Lodos de Esgoto. São Carlos: EESC/USP, 1991. Dissertação (Mestr. Hidr. e San.) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1991.

GUIOT, S. R., PAUSS, A. E., COSTERTON, J. W. A Structured Model of the Anaerobic Granule Consortium. In: Internacional Symposium on Anaerobic Digestion, 6, São Paulo: ABES/CETESB, 1991. p. 1-10, 12-16 Maio 1991. Paper preprints.

HEETJES, P. M. & VAN DER MEER, R. R. Dynamics of Liquid Flow in an Up-flow Reactor Used for Anaerobic Treatment of Wastewater. Biotechnology and Bioengineering, v. 20, p. 1577-94, 1978.

HULSHOFF POLL, L. W. The Phenomene of Granulation of Anaerobic Digestion. Netherlands: Agricultural University of Wageningen, 1989, (PhD Thesis).

ISA, Z., GRUSENMEYER, S. & VERSTRAETE, W. Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-rate Anaerobic Digestion: Technical Aspects. Appl. and Env. Mic., p. 572-79, Mar. 1986a.

- ISA, Z., GRUSENMEYER, S. & VERSTRAETE, W. Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-rate Anaerobic Digestion: Microbiological Aspects. Appl. and Env. Mic., p. 580-87, Mar. 1986b.
- KARHADKAR, P. P., AUDIC, J. M., FAUP, G.M. & KHANA, P. Sulfide and Sulfate Inhibition of Methanogenesis. Wat. Res., v. 21, n. 9, p. 1061-66, 1987.
- KOSTER, J. W.; RINZEMA, A.; De VEGT, A. L. & LETINGA, G. Sulfide Inhibition of the Methanogenic Activity of Granular Sludge at Various pH Levels. Wat. Res., v. 20, n. 12, p. 1561-67, 1986.
- LAWRENCE, A. W. & McCARTY, P. L. The Role Sulfide in Preventing Heavy Metal Toxicity in Anaerobic Treatment. Jour. Wat. Poll. Control. Fed., v. 37, n. 3, p. 392-406, March 1965.
- LETTINGA, G., VAN VELSEN, A. F. M., HOBMA, S. W., DE ZEEW, W. & KLAPWIJK Use of the up-flow Sludge Blanket (USB) Reactor Concept for Biological Wastewater Treatment, Especially for Anaerobic Treatment. Biotech. and Bioeng., v. 22, n. 4, p. 699-734, 1989.
- LEWANDOWSKI, Z. Biological Reactor Resistance to Inhibition. Wat. Res., v. 20, n. 7, p. 847-50, 1986.
- MAREE, J. P. & STRYDOM, W. F. Biological Sulphate Removal from Industrial Effluent in an Upflow Packed Bed Reactor. Wat. Res., v. 21, n. 2, p. 141-6, 1987.
- McCARTY, P. L. One Hundred Years of Anaerobic Treatment. In: HUGHES E. D. et al (ed.) Anaerobic Digestion. Amsterdam, Elsevier Biomedical, p. 3-22, 1981.

- McCLEOD, F. A.; GUIOT, S. R. & COSTERTON, J. W. Layered Structure of Bacterial Aggregates Produced in an Upflow Anaerobic Sludge Bed and Filter Reactor. Appl. Environ. Microbiol., v. 56, p. 1208-307, 1990.
- McFARLAND, M. J. & JEWELL, W. J. In Situ Control of sulfide Emission During the Thermophilic (55°C) Anaerobic Digestion process. Wat. Res., v. 23, n. 12, p. 1571-77, 1989.
- METCALF & EDDY Processos Biológicos Unitários. In: Ingenieria Sanitaria: Tratamiento, Evacuacion y Reutilizacion de Aguas Residuales, 2 ed. Cap. 9, p. 430-512, 1985.
- MOSEY, F. E. Anaerobic Biological Treatment of Food Industrial Wastewater. In: ANNUAL CONFERENCE BUXTON, Sep., 1980.
- MOSEY, F. E. Mathematical Modeling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of the Short-chain Volatile Acids from Glucose. Wat. Sci. Tech., Copenhagen. v. 15, p. 209-32, 1983.
- MULDER, A. The Effect of High Sulfate Concentration on the Methane Fermentation of Wastewater. In: HOUWINK, E. H. & VAN DER MEER, M. R. R. (ed.) Innovation in Biotechnology, Amsterdam: Elsevier, 1984. p. 133-43.
- NOVAES, R. F. V. Microbiology of Digestion Anaerobic. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE TRATAMENTO ANAERÓBIO EM PAISES TROPICAIS. São Paulo, Ago., 1986.
- OREMLAND, R. S. & POLSIN, S. Methanogenesis and Sulfate Reduction: Competitive and Noncompetitive Substrates in estuarenes Sediments. Appl. Env. Microb., v. 44, n. 6, p. 1270-1276, 1982.

- OREMLAND, R. S. Biochemistry of Methane Production. In: ZEHNDER, A. J. B. (Ed.) Biology of Anaerobic Microorganisms. New York: Wiley Interscience, 1988. Cap. 12, p. 641-706.
- PARKIN, G. F. & SPEECE, R. E. Modeling Toxicity in Methane Fermentation Systems. Jour. of the Env. Eng. Div., ASCE, v. 8, n. EE3, p. 515-531, 1982.
- PARKIN, G. F., SPEECE, R.E., YANG, C. H. J. & KOCHER, W. M. Response of Methane Fermentation Systems to Industrial Toxicants. Jour. Wat. Poll. Control. Fed., v. 55, n. 1, Jan., 1983.
- PARKIN, G. F., LYNCH, N. A., KUO, W. C., VAN KEUREN, E. L. & BHATTACHARYA, S. K. Interacion Between Sulfate Reducer and Methanogens Feed Acetate and Propionate. Jour. Wat. Poll. Control Fed., v. 62, n. 6, p. 780-788, 1990.
- PAULA JR., D. R. Desempenho de um Filtro Anaeróbio Piloto no Tratamento de Águas Residuárias de uma Indústria de Conservas alimentícias. São Carlos: EESC/USP, 1985. Dissertação (Mestr. Hidr. e San.) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1985.
- PAULA JR., D. R. Toxicidade em Reatores Anaeróbios de Manta de Lodo (UASB): Efeitos do Aumento Progressivo na Concentração inicial de sulfeto. São Carlos: EESC/USP, 1992. Tese (Dout. Hidr. e San.) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1992.
- PEARSON, H. W. Anaerobic Process for Wastewater Treatment (curso). São Carlos: EESC/USP, 1987. Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Nov. 1987.

- PENNA, J. A. Estudos da Metodologia Para Medida de Atividade Metanogênica Específica em Diferentes Lodos Anaeróbios. São Carlos: EESC/USP. Tese (Dout. Hidr. e San. - em elaboração) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1991.
- PFENNING, N.; WIDDEL, F. & TRUPER, H. G. the Dissimilatory Sulfate Reducing Bacteria. In: STARR, M. P., STOLP, H., TRUPER, H. G., BALOWS, A. & SCHLEGEL, H. G. (ed^s). The Procarvates, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1981. cap. 74, p. 926-40.
- PIVELLI, R. P. Estudo sobre a Aplicabilidade de filtro anaeróbio Piloto no tratamento de Despejos Industriais de Processamento de Batatas. São Carlos: EESC/USP, 1987. Dissertação (Mestr. Hidr. e San.) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Jul. 1987.
- POVINELLI, J. Ação de Metais Pesados nos Processos Biológicos de Tratamento de Águas Residuárias. São Carlos: EESC/USP, 1987. Tese (Livre Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1987.
- RECH, C. M., VIEIRA, S. M. M., SOUZA, M. E. & VAZOLLER, R. F. Routine Methods for Microbiological Quality Analysis of Sludge from Biodigesters. In: INTERNATIONAL SIMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 6. São Paulo: ABES/CETESB, 1991. p. 27, 12-16 maio 1991. Poster Abstracts.
- RINZEMA, A. & LETTINGA, G. Anaerobic Treatment of Sulfate Containing Wastewater. In: WISE, D. L. (ed.) Bioenv. systems. Boca Raton: CRC Press, 1985. p. 1-107.
- RINZEMA, A. Anaerobic Treatment of Wastewater with High Concentration of Lipids or Sulfate. Netherlands: Wageningen Agricultural University, 1988. (Doctoral Thesis).

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. G. & CONVERSE, J. G. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strenth Wastes. Jour. Wat. Poll. Control Fed., v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

SOUZA, M. E. Fatores que Influenciam a Digestão Anaeróbia. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÃO, 5. Minas Gerais: Viçosa, Jul. 1982.

SPEECE, R. E. Enviromental Requeriments for Anaerobic Digestion of Biomass. In: ADVANCES IN SOLAR ENERGY: An Annual Review of Research and Development. Philadelphia: Drexel University, Enviromental Studies Institute, 1983. p. 1-104.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16 ed. APHA AWWA WCPF, 1985.

VAZOLER, R. F. Métodos Analíticos para Microbiologia da Digestão Anaeróbia. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL USP/BDI: Desenvolvimento de Reatores Anaeróbios para Tratamento de Aguas Residuárias. São Carlos: EESC/USP, 1990. - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 9-11 Jul. 1990.

VIEIRA, S. M. M. & SOUZA, M. E. Métodos Analíticos para o Acompanhamento da Biodigestão. Síntese, n. 8, p. 13-27, 1985.

VIEIRA, S. M. M., SOUZA, M. E., CARVALHO, J., GARCIA Jr., A. D., PACHECO, C. E. M., CATABI, C. H. & BORBA, W. Tratamento de Esgotos por Digestão Anaeróbia. Ambiente, v. 1, n. 3, 1987.

YANG, J. & SPEECE, R. E. Effects of Engineering Controls on Methane Fermentation Toxicity Response. Jour. Wat. Poll. Control Fed., v. 57, n. 12, dec. 1985.

YODA, M., KITAGAWA, M. & MIYAJI, Y. Long Term Competition Between Sulfate-Reducing and Methane-Producing Bacteria for Acetate in Anaerobic Biofilm. Wat. Res., v. 21, n. 12, p. 1547-1556, 1987.

WIDDEL, F. Microbiology and Ecology of Sulfate and Sulfur-Reducing Bacteria. In: ZEHNDER, A. J. B. (ed.) Biology of Anaerobic Microorganisms. Wiley: Interscience Publication, 1984. cap. 10, p. 469-586.

ZEIKUS, J. G. Microbial Intermediary Metabolism in Anaerobic Digestion. In: HUGHES, D. E. et al (ed.) Anaerobic Digestion. Amsterdam: Elsevier Biomedical, 1982. p. 23-35.

ANEXO 1

Resultados de Operação do Reator

Tabela A.1 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo (Hm), na 1^o Fase (sem sulfato).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
29/09/90	16,8	19,0	2085	166	166	92,0	92,0	15,2	38,0
30/09/90	16,8	22,0	-	-	-	-	-	19,9	38,0
01/10/90	16,8	20,8	-	-	-	-	-	15,3	38,0
02/10/90	16,3	20,5	-	-	-	-	-	14,7	40,0
03/10/90	16,8	21,8	-	-	-	-	-	15,9	41,5
04/10/90	15,6	25,0	-	-	-	-	-	20,3	42,0
05/10/90	16,8	25,2	1740	110	88	93,7	94,7	15,7	42,0
06/10/90	17,0	26,0	-	-	-	-	-	18,2	42,0
07/10/90	16,8	26,0	-	-	-	-	-	16,9	42,0
08/10/90	16,8	26,0	-	-	-	-	-	18,2	43,0
09/10/90	17,4	28,2	-	-	-	-	-	17,8	43,0
10/10/90	16,8	28,8	-	-	-	-	-	15,6	45,0
11/10/90	16,4	30,0	1780	132	100	92,6	94,4	19,6	40,0
12/10/90	16,4	30,0	-	-	-	-	-	18,9	39,5

Tabela A.2 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT), na 1^o Fase (sem sulfato).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
29/09/90	8,15	6,85	-	-	-	179,6	67,2	1648	1796
30/09/90	8,20	7,00	-	-	-	-	-	-	-
01/10/90	8,50	7,00	-	-	-	-	-	-	-
02/10/90	8,20	6,90	-	-	-	-	-	-	-
03/10/90	8,15	7,05	-	-	-	-	-	-	-
04/10/90	8,10	7,00	-	-	-	-	-	-	-
05/10/90	8,10	7,15	-	-	-	-	-	-	-
06/10/90	8,20	7,05	-	-	-	-	-	-	-
07/10/90	7,30	7,05	-	-	-	-	-	-	-
08/10/90	7,20	7,15	-	-	-	-	-	-	-
09/10/90	7,60	7,15	-	-	-	-	-	-	-
10/10/90	7,65	7,30	-	-	-	-	-	-	-
11/10/90	7,40	7,30	-	-	-	-	-	-	-
12/10/90	7,40	7,20	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.3 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo (Hm) na 2^o Fase (25 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
13/10/90	16,0	28,8	-	-	-	-	-	18,2	38,5
14/10/90	16,2	28,4	-	-	-	-	-	11,5	38,5
15/10/90	16,7	25,8	-	-	-	-	-	17,7	37,5
16/10/90	16,0	21,0	-	-	-	-	-	13,4	38,0
17/10/90	16,3	20,2	1455	100	28	93,1	98,1	11,2	38,0
18/10/90	17,0	22,6	-	-	-	-	-	13,2	41,0
19/10/90	16,6	24,5	-	-	-	-	-	13,2	41,0

Tabela A.4 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 2^o Fase (25mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
13/10/90	7,15	7,20	-	-	-	-	-	-	-
14/10/90	7,95	6,95	-	-	-	-	-	-	-
15/10/90	7,30	7,40	-	-	-	-	-	-	-
16/10/90	7,75	7,15	-	-	-	-	-	-	-
17/10/90	8,30	7,00	-	-	-	184,0	36,3	357	326
18/10/90	8,10	7,30	-	-	-	166,2	31,0	973	1169
19/10/90	8,20	7,10	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.5 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo (Hm) na 3ª Fase (50 mg.SO₄²⁻/l).

Data	Q	T	DQO			ϵ		Qg	Hm
	l/d	°C	mg/l			%		l/d	cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
20/10/90	16,3	26,0	-	-	-	-	-	12,8	39,5
21/10/90	16,4	24,0	-	-	-	-	-	11,4	37,5
22/10/90	16,4	21,4	-	-	-	-	-	11,9	39,0
23/10/90	16,4	23,0	-	-	-	-	-	14,1	39,0
24/10/90	16,4	25,5	-	-	-	-	-	17,1	38,5
25/10/90	16,1	23,0	1810	140	94	92,3	94,8	15,2	38,5
26/10/90	16,1	24,0	-	-	-	-	-	14,1	39,0

Tabela A.6 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 3ª Fase (50 mg.SO₄²⁻/l).

Data	pH		SM mg/l		SM mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
20/10/90	8,10	7,00	-	-	-	-	-	-	-
21/10/90	7,20	7,10	-	-	-	-	-	-	-
22/10/90	7,45	7,70	-	-	-	-	-	-	-
23/10/90	7,45	7,00	-	-	-	-	-	-	-
24/10/90	7,80	7,30	-	-	-	-	-	-	-
25/10/90	7,10	6,95	-	-	-	438,9	29,2	1040	1295
26/10/90	7,20	7,20	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.7 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo (Hm) na 4^ª Fase (100 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
27/10/90	13,2	24,0	-	-	-	-	-	13,0	39,5
28/10/90	16,1	25,6	-	-	-	-	-	13,7	39,0
29/10/90	16,3	26,6	-	-	-	-	-	19,1	39,0
30/10/90	16,6	27,5	-	-	-	-	-	16,9	38,5
31/10/90	16,3	28,0	-	-	-	-	-	15,8	41,0
01/11/90	14,6	27,0	1550	139	64	91,0	95,9	14,6	41,0
02/11/90	16,1	27,0	-	-	-	-	-	15,0	39,0

Tabela A.8 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 4^ª Fase (100 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
27/10/90	7,90	7,30	-	-	-	-	-	-	-
28/10/90	7,20	7,00	-	-	-	-	-	-	-
29/10/90	6,95	6,90	-	-	-	-	-	-	-
30/10/90	7,30	7,20	-	-	-	-	-	-	-
31/10/90	7,05	7,00	-	-	-	-	-	-	-
01/11/90	7,25	7,10	-	-	-	-	-	-	-
02/11/90	7,30	7,00	-	-	-	448,5	45,0	1099	1360

Tabela A.9 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo (Hm) na 5ª Fase (150 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ε %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
03/11/90	16,1	26,8	-	-	-	-	-	13,3	39,0
04/11/90	16,1	26,2	-	-	-	-	-	15,9	38,5
05/11/90	16,1	24,0	-	-	-	-	-	15,2	39,0
06/11/90	16,3	20,8	-	-	-	-	-	10,8	38,5
07/11/90	16,1	23,0	-	-	-	-	-	13,7	41,0
08/11/90	16,0	25,0	1660	120	40	92,8	97,6	15,2	41,5
09/11/90	16,3	26,5	-	-	-	-	-	16,3	39,5

Tabela A.10 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 5ª Fase (150 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
03/11/90	7,35	7,00	-	-	-	-	-	-	-
04/11/90	7,35	7,00	-	-	-	-	-	-	-
05/11/90	7,45	7,15	-	-	-	-	-	-	-
06/11/90	7,65	7,20	-	-	-	-	-	-	-
07/11/90	7,55	7,00	-	-	-	-	-	-	-
08/11/90	7,45	7,00	-	-	-	-	-	-	-
09/11/90	6,90	7,00	-	-	-	446,8	30,4	1045	1394

Tabela A.11 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo (Hm) na 6^ª Fase (200 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
10/11/90	15,8	27,5	-	-	-	-	-	16,0	38,5
11/11/90	16,3	28,0	-	-	-	-	-	11,2	42,0
12/11/90	16,2	28,0	-	-	-	-	-	16,3	39,5
13/11/90	13,4	27,5	-	-	-	-	-	15,1	39,5
14/11/90	15,1	28,5	-	-	-	-	-	8,4	39,0
15/11/90	15,8	28,5	-	-	-	-	-	14,7	39,5
16/11/90	16,2	28,0	1440	102	41	92,9	97,2	14,1	40,5
17/11/90	16,3	25,5	-	-	-	-	-	15,7	39,5
18/11/90	16,3	26,0	-	-	-	-	-	13,0	39,5
19/11/90	15,8	27,8	-	-	-	-	-	13,6	40,5
20/11/90	16,3	28,5	-	-	-	-	-	13,7	39,5
21/11/90	15,1	26,5	-	-	-	-	-	13,1	41,5
22/11/90	16,1	25,5	1700	158	44	90,7	97,4	13,4	41,0
23/11/90	16,3	22,5	-	-	-	-	-	15,8	39,5

Tabela A.12 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 6^ª Fase (200 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
10/11/90	7,10	7,20	-	-	-	-	-	-	-
11/11/90	6,90	7,20	-	-	-	-	-	-	-
12/11/90	7,10	7,00	-	-	-	-	-	-	-
13/11/90	6,75	7,10	-	-	-	-	-	-	-
14/11/90	7,15	7,15	-	-	-	-	-	-	-
15/11/90	7,05	7,20	-	-	-	-	-	-	-
16/11/90	7,00	7,00	-	-	-	-	-	-	-
17/11/90	7,15	7,05	-	-	-	-	-	-	-
18/11/90	7,15	7,20	-	-	-	-	-	-	-
19/11/90	6,70	7,05	-	-	-	-	-	-	-
20/11/90	7,05	7,05	-	-	-	-	-	-	-
21/11/90	7,10	7,20	-	-	-	-	-	-	-
22/11/90	7,40	7,10	-	-	-	324,1	23,4	1206	1309
23/11/90	7,60	7,05	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.13 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo (Hm) na 7^o Fase (300 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
24/11/90	16,3	23,5	-	-	-	-	-	14,5	41,5
25/11/90	16,3	24,5	-	-	-	-	-	13,4	41,0
26/11/90	16,6	25,5	-	-	-	-	-	13,8	42,5
27/11/90	16,3	26,0	-	-	-	-	-	14,2	42,5
28/11/90	16,3	21,5	-	-	-	-	-	-	42,5
29/11/90	16,3	24,0	1600	171	29	89,3	98,2	-	41,0
30/11/90	16,1	25,0	-	-	-	-	-	-	38,5
01/11/90	16,5	24,0	-	-	-	-	-	-	38,0
03/11/90	15,7	28,5	-	-	-	-	-	-	36,0
04/11/90	16,1	25,5	-	-	-	-	-	-	39,0
05/11/90	16,1	26,2	-	-	-	-	-	-	39,0
06/11/90	16,1	24,8	2090	187	80	91,1	96,2	-	39,0
07/11/90	16,4	27,0	-	-	-	-	-	-	39,0

Tabela A.14 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 7^o Fase (300 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
24/11/90	7,50	7,20	-	-	-	-	-	-	-
25/11/90	7,25	7,05	-	-	-	-	-	-	-
26/11/90	7,45	7,20	-	-	-	-	-	-	-
27/11/90	7,05	7,35	-	-	-	-	-	-	-
28/11/90	7,90	7,30	-	-	-	-	-	-	-
29/11/90	7,15	6,90	-	-	-	845,3	35,0	1012	1536
30/11/90	7,35	7,25	-	-	-	-	-	-	-
01/12/90	7,45	7,00	-	-	-	-	-	-	-
03/12/90	7,75	7,80	-	-	-	-	-	-	-
04/12/90	8,30	7,05	-	-	-	-	-	-	-
05/12/90	7,50	7,20	-	-	-	-	-	-	-
06/12/90	7,60	7,20	-	-	-	303,7	22,9	1210	1449
07/12/90	7,30	7,30	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.15 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 8^o Fase (400 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
09/12/90	16,0	22,0	-	-	-	-	-	-	39,0
10/12/90	16,8	23,5	1855	216	82	88,4	95,6	-	39,0
11/12/90	16,8	24,0	-	-	-	-	-	-	39,0
12/12/90	16,2	25,0	-	-	-	-	-	11,8	39,0
13/12/90	19,6	25,0	1800	144	64	92,0	96,4	-	37,5
14/12/90	16,8	25,0	-	-	-	-	-	-	39,0
16/12/90	16,0	26,5	-	-	-	-	-	-	40,5
17/12/90	14,2	24,5	1870	188	86	89,9	95,4	-	41,0
18/12/90	16,3	27,0	-	-	-	-	-	12,4	42,0
19/12/90	16,3	27,0	-	-	-	-	-	16,2	42,0
20/12/90	16,1	24,5	1850	180	72	90,3	96,1	14,3	42,0

Tabela A.16 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 8^o Fase (400 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
09/12/90	7,60	7,10	-	-	-	-	-	-	-
10/12/90	7,25	7,10	-	-	-	814,6	43,6	1987	1493
11/12/90	7,35	7,30	-	-	-	-	-	-	-
12/12/90	7,30	7,10	-	-	-	-	-	-	-
13/12/90	8,05	7,00	-	-	-	-	-	-	-
14/12/90	7,55	7,30	-	-	-	-	-	-	-
16/12/90	7,10	7,65	-	-	-	-	-	-	-
17/12/90	7,85	7,30	-	-	-	254,7	25,5	1180	1223
18/12/90	7,40	7,30	-	-	-	-	-	-	-
19/12/90	6,75	7,00	-	-	-	-	-	-	-
20/12/90	7,35	7,40	-	-	-	480,0	24,5	1071	1578

Tabela A.17 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 9ª Fase (500 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
21/12/90	12,9	26,5	-	-	-	-	-	16,3	42,0
22/12/90	16,3	26,0	2367	316	206	86,6	91,3	13,2	42,0
24/12/90	17,5	28,0	-	-	-	-	-	14,1	40,0
26/12/90	17,4	27,0	2499	346	190	86,2	92,4	12,8	40,0
28/12/90	18,2	29,0	-	-	-	-	-	-	38,0
09/01/91	16,1	25,5	-	-	-	-	-	12,6	41,0
10/01/91	16,3	25,0	2010	180	65	91,1	96,8	13,4	41,0
11/01/91	16,3	25,0	-	-	-	-	-	14,4	39,5
13/01/91	16,3	26,5	-	-	-	-	-	15,3	40,0
14/01/91	16,1	25,5	1700	236	190	86,1	88,8	16,6	40,0
15/01/91	16,3	23,8	-	-	-	-	-	13,2	40,0
16/01/91	16,3	25,0	-	-	-	-	-	13,9	40,5
17/01/91	16,3	25,5	1900	210	84	88,9	95,1	15,2	40,5
18/01/91	16,8	22,0	-	-	-	-	-	13,2	40,0

Tabela A.18 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 9ª Fase (500 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
21/12/90	7,20	7,30	-	-	-	-	-	-	-
22/12/90	7,15	7,20	-	-	-	480,1	52,0	932	1589
24/12/90	7,20	7,10	-	-	-	-	-	-	-
26/12/90	6,60	7,20	-	-	-	-	-	-	-
28/12/90	6,30	7,20	-	-	-	-	-	-	-
09/01/91	7,25	7,25	-	-	-	-	-	-	-
10/01/91	7,55	7,15	-	-	-	360,5	31,9	1115	1529
11/01/91	7,25	7,10	-	-	-	-	-	-	-
13/01/91	7,30	7,10	-	-	-	-	-	-	-
14/01/91	8,00	7,30	-	-	-	217,7	24,2	976	1526
15/01/91	7,40	6,90	-	-	-	-	-	-	-
16/01/91	7,20	7,00	-	-	-	-	-	-	-
17/01/91	7,30	7,10	-	-	-	433,2	25,5	1162	1778
18/01/91	7,35	7,00	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.19 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 10^o Fase (750 mg.SO₄²⁻/l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
19/01/91	16,3	22,0	-	-	-	-	-	13,4	39,0
20/01/91	16,6	25,0	-	-	-	-	-	14,6	39,5
21/01/91	17,3	24,5	1640	203	102	87,6	93,8	15,9	39,5
22/01/91	16,7	28,5	-	-	-	-	-	14,9	39,5
23/01/91	16,3	26,0	-	-	-	-	-	14,5	38,5
24/01/91	16,8	25,0	1705	371	114	78,2	93,3	18,5	38,5
25/01/91	15,6	26,0	-	-	-	-	-	14,9	38,5
26/01/91	16,3	25,0	-	-	-	-	-	14,5	38,0
27/01/91	15,8	22,0	-	-	-	-	-	14,3	38,0
28/01/91	17,1	22,3	1850	290	157	84,3	91,5	15,6	38,0
29/01/91	16,1	24,5	-	-	-	-	-	14,4	38,0
30/01/91	16,8	24,2	-	-	-	-	-	15,4	38,5
31/01/91	16,3	24,0	2280	172	86	92,5	96,2	16,4	39,5
11/02/91	16,1	24,2	-	-	-	-	-	15,2	39,5

Tabela A.20 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 10^o Fase (750 mg.SO₄²⁻/l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
19/01/91	7,25	6,85	-	-	-	-	-	-	-
20/01/91	7,25	7,05	-	-	-	-	-	-	-
21/01/91	7,30	7,00	-	-	-	316,2	29,3	1132	1875
22/01/91	7,40	7,20	-	-	-	-	-	-	-
23/01/91	6,85	7,00	-	-	-	-	-	-	-
24/01/91	6,90	7,10	-	-	-	436,4	31,9	1098	2098
25/01/91	7,20	7,05	-	-	-	-	-	-	-
26/01/91	7,25	6,95	-	-	-	-	-	-	-
27/01/91	7,35	6,95	-	-	-	-	-	-	-
28/01/91	6,90	7,00	-	-	-	517,9	56,8	966	1986
29/01/91	6,95	6,95	800	211	64,0	-	-	-	-
30/01/91	7,00	7,05	-	-	-	-	-	-	-
31/01/91	7,40	7,00	-	-	-	-	-	-	-
01/02/91	7,20	7,00	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.21 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 11^ª Fase (1000 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
02/02/91	16,6	24,2	-	-	-	-	-	15,3	39,0
03/02/91	16,3	24,8	-	-	-	-	-	14,0	40,0
04/02/91	16,4	23,5	2000	316	154	84,2	92,3	15,2	40,0
05/02/91	16,3	22,8	-	-	-	-	-	19,2	39,0
06/02/91	16,8	24,8	-	-	-	-	-	13,3	41,0
07/02/91	16,6	24,8	1605	298	120	81,4	92,5	12,8	41,0
08/02/91	16,3	24,0	-	-	-	-	-	14,6	40,0
09/02/91	16,1	24,0	-	-	-	-	-	16,0	40,0
10/02/91	17,9	24,5	-	-	-	-	-	20,5	40,0
11/02/91	16,8	25,0	2080	204	74	90,2	96,4	14,7	40,0
12/02/91	16,8	25,5	-	-	-	-	-	16,4	40,0
13/02/91	16,8	27,0	-	-	-	-	-	13,8	41,0
14/02/91	17,2	27,0	1960	336	105	82,9	94,6	13,0	42,5
15/10/91	16,8	27,5	-	-	-	-	-	15,7	39,5

Tabela A.22 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 11^ª Fase (1000 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
02/02/91	7,25	7,05	-	-	-	-	-	-	-
03/02/91	6,90	7,30	-	-	-	-	-	-	-
04/02/91	7,05	7,00	-	-	-	351,2	35,5	1279	2101
05/02/91	6,85	7,15	-	-	-	-	-	-	-
06/02/91	6,75	7,35	-	-	-	-	-	-	-
07/02/91	6,80	7,25	-	-	-	549,9	54,4	1088	2157
08/02/91	7,15	7,00	-	-	-	-	-	-	-
09/02/91	7,05	7,00	-	-	-	-	-	-	-
10/02/91	7,25	7,60	-	-	-	-	-	-	-
11/02/91	7,05	7,05	-	-	-	418,6	49,7	1315	2162
12/02/91	7,15	7,20	-	-	-	-	-	-	-
13/02/91	7,00	7,40	-	-	-	-	-	-	-
14/02/91	6,90	7,10	-	-	-	476,3	31,9	1080	1910
15/02/91	6,85	7,20	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.23 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 12^o Fase (1250 mg.SO₄²⁻/l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
16/02/91	13,0	27,0	-	-	-	-	-	-	39,5
17/02/91	16,3	26,8	-	-	-	-	-	13,1	30,0
18/02/91	16,3	26,5	1755	337	182	80,8	89,6	-	39,5
19/02/91	16,3	24,0	-	-	-	-	-	12,6	39,5
20/02/91	16,1	23,8	-	-	-	-	-	12,1	41,5
21/02/91	16,8	23,5	1805	363	176	79,9	90,2	14,6	41,5
22/02/91	16,1	25,5	-	-	-	-	-	15,4	38,0
23/02/91	16,3	26,0	-	-	-	-	-	13,8	37,5
24/02/91	16,3	19,8	-	-	-	-	-	11,3	37,5
25/02/91	16,8	21,3	1920	288	166	85,0	91,3	12,6	37,0
26/02/91	16,6	25,0	-	-	-	-	-	15,5	37,5
27/02/91	16,3	24,5	-	-	-	-	-	10,7	38,5
28/02/91	16,6	24,5	2085	151	110	92,7	94,7	14,4	39,5
01/03/91	16,7	25,2	-	-	-	-	-	-	39,5

Tabela A.24 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 12^o Fase (1250 mg.SO₄²⁻/l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
16/02/91	7,05	7,30	-	-	-	-	-	-	-
17/02/91	6,80	7,45	-	-	-	-	-	-	-
18/02/91	6,80	7,10	-	-	-	438,1	34,3	1000	1987
19/02/91	6,80	7,20	-	-	-	-	-	-	-
20/02/91	6,90	7,15	-	-	-	-	-	-	-
21/02/91	7,00	7,00	-	-	-	434,0	73,3	1288	2145
22/02/91	6,70	7,35	-	-	-	-	-	-	-
23/02/91	6,85	7,60	-	-	-	-	-	-	-
24/02/91	7,50	7,15	-	-	-	-	-	-	-
25/02/91	7,00	7,05	-	-	-	418,6	78,1	1184	2047
26/02/91	7,30	7,15	1294	636	98,6	-	-	-	-
27/02/91	7,00	7,05	-	-	-	-	-	-	-
28/02/91	7,40	7,05	-	-	-	526,8	62,2	1147	2220
01/03/91	7,40	7,40	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.25 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ε), DQO e Altura da Manta de Lodo na 13^o Fase (1500 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ε %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
02/03/91	16,3	24,3	-	-	-	-	-	14,4	39,0
03/03/91	16,3	24,0	-	-	-	-	-	14,7	38,0
04/03/91	15,6	24,0	1800	166	151	90,7	91,6	13,5	40,0
05/03/91	16,3	23,0	-	-	-	-	-	13,9	40,0
06/03/91	15,6	22,5	-	-	-	-	-	13,2	41,0
07/03/91	16,8	22,8	2280	253	146	89,9	93,6	14,1	43,0
08/03/91	14,4	24,0	-	-	-	-	-	10,1	41,0
09/03/91	16,3	22,8	-	-	-	-	-	12,0	42,0
10/03/91	15,1	25,3	-	-	-	-	-	11,5	43,0
11/03/91	16,3	27,0	1830	218	110	88,1	94,0	-	43,0
12/03/91	15,8	25,8	-	-	-	-	-	-	43,0
13/03/91	16,3	26,5	-	-	-	-	-	-	45,0
14/03/91	15,8	24,5	2280	266	126	88,3	94,5	-	45,0
16/03/91	16,1	23,0	-	-	-	-	-	-	38,5

Tabela A.26 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 13^o Fase (1500 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
02/03/91	7,05	7,35	-	-	-	-	-	-	-
03/03/91	7,15	7,15	-	-	-	-	-	-	-
04/03/91	7,05	7,15	-	-	103,6	390,2	94,6	1171	2122
05/03/91	7,25	7,15	1556	1172	-	-	-	-	-
06/03/91	7,40	7,15	-	-	-	-	-	-	-
07/03/91	7,60	7,30	-	-	-	374,3	49,7	-	-
08/03/91	7,05	7,25	-	-	-	-	-	-	-
09/03/91	7,00	7,05	-	-	-	-	-	-	-
10/03/91	7,15	7,30	-	-	-	-	-	-	-
11/03/91	6,85	7,10	-	-	-	-	-	-	-
12/03/91	7,55	7,20	-	-	-	-	-	-	-
13/03/91	7,15	7,10	-	-	-	-	-	-	-
14/03/91	7,80	7,25	-	-	-	436,9	49,7	1091	1952
15/03/91	7,20	7,15	1740	1205	-	-	-	-	-

Tabela A.27 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 14^o Fase (2000 mg.SO₄²⁻/l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
16/03/91	14,9	21,5	-	-	-	-	-	-	39,5
17/03/91	17,0	24,0	-	-	-	-	-	-	37,5
18/03/91	14,9	24,5	2105	151	82	92,8	96,0	-	41,0
19/03/91	16,1	25,0	-	-	-	-	-	-	40,0
20/03/91	16,4	26,0	-	-	-	-	-	12,4	42,5
21/03/91	16,7	26,0	-	-	-	-	-	10,0	43,5
22/03/91	16,3	23,5	-	-	-	-	-	-	41,0
23/03/91	16,3	23,1	-	-	-	-	-	9,3	39,5
25/03/91	16,1	22,5	1850	426	222	77,0	88,0	-	41,5
26/03/91	16,1	21,5	-	-	-	-	-	-	42,5
27/03/91	16,3	21,0	-	-	-	-	-	10,1	44,5
28/03/91	16,3	19,0	1890	316	200	83,3	89,4	-	39,5
29/03/91	16,1	23,1	-	-	-	-	-	-	42,0

Tabela A.28- Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 14^o Fase (2000 mg.SO₄²⁻/l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
16/03/91	7,5	7,3	-	-	-	-	-	-	-
17/03/91	7,4	7,2	-	-	-	-	-	-	-
18/03/91	7,5	7,4	2344	1553	150,7	518,8	36,7	1304	2344
19/03/91	7,0	7,2	-	-	-	-	-	-	-
20/03/91	6,9	7,4	-	-	-	-	-	-	-
21/03/91	7,0	7,5	-	-	-	571,2	37,8	1156	1917
22/03/91	7,3	7,5	-	-	-	-	-	-	-
23/03/91	6,9	7,2	-	-	-	-	-	-	-
25/03/91	7,1	7,3	2189	1555	77,5	584,5	134,8	1136	1875
26/03/91	7,1	7,1	-	-	-	-	-	-	-
27/03/91	7,1	7,2	-	-	-	-	-	-	-
28/03/91	6,9	7,1	1770	1020	29,7	671,4	140,7	1147	2126
29/03/91	7,1	7,3	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.29 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 15^o Fase (2500 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
30/03/91	14,6	22,5	-	-	-	-	-	-	39,5
01/04/91	16,3	23,0	1940	292	192	85,0	90,1	-	42,0
02/04/91	16,3	23,0	-	-	-	-	-	10,0	42,0
03/04/91	16,3	23,0	1870	216	132	88,5	92,9	-	43,0
04/04/91	16,3	24,0	-	-	-	-	-	-	39,0
05/04/91	16,2	21,0	2530	404	302	84,0	88,1	-	41,5
06/04/91	16,4	21,2	-	-	-	-	-	-	41,5
07/04/91	16,3	25,0	-	-	-	-	-	-	42,5
08/04/91	17,3	25,0	-	-	-	-	-	11,7	43,5
09/04/91	16,3	24,5	-	-	-	-	-	-	44,5
10/04/91	15,3	24,8	2420	358	116	85,2	95,2	-	38,5
11/04/91	16,3	24,5	1810	268	116	85,2	93,6	-	38,5
12/04/91	14,2	26,0	-	-	-	-	-	-	39,5

Tabela A.30- Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 15^o Fase (2500 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
30/03/91	7,0	7,1	-	-	-	-	-	-	-
01/04/91	7,1	7,1	2288	2068	44,2	668,7	177,4	1208	1627
02/04/91	7,4	7,2	-	-	-	-	-	-	-
03/04/91	7,1	7,5	-	-	-	-	-	-	-
04/04/91	7,5	7,4	-	-	-	-	-	-	-
05/04/91	7,5	7,2	2573	2189	52,0	516,2	312,2	1041	1894
06/04/91	7,7	7,0	-	-	-	-	-	-	-
07/04/91	7,0	7,1	-	-	-	-	-	-	-
08/04/91	7,0	7,1	-	-	-	583,6	386,7	1105	2051
09/04/91	7,0	7,1	2595	1673	35,0	-	-	-	-
10/04/91	7,6	7,2	-	-	-	605,7	160,8	1464	2625
11/04/91	6,8	7,1	-	-	-	-	-	-	-
12/04/91	6,7	7,2	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A.31 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 16^o Fase (3000 mg. SO₄²⁻/l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
13/04/91	16,3	23,5	-	-	-	-	-	10,7	40,5
14/04/91	14,3	24,0	2160	200	144	90,7	93,3	-	42,5
15/04/91	16,2	25,0	-	-	-	-	-	-	43,5
16/04/91	16,2	27,5	-	-	-	-	-	-	44,5
17/04/91	16,3	25,5	1640	124	104	92,4	93,7	-	45,5
18/04/91	13,9	22,0	-	-	-	-	-	-	37,5
19/04/91	16,1	19,1	-	-	-	-	-	-	40,0
20/04/91	16,1	22,5	2000	404	336	79,8	83,2	-	40,0
21/04/91	16,3	22,5	-	-	-	-	-	-	43,5
22/04/91	16,3	23,0	-	-	-	-	-	-	41,5
23/04/91	16,3	21,5	1995	424	238	78,7	88,1	-	45,0
24/04/91	16,3	20,5	-	-	-	-	-	-	36,5
25/04/91	15,9	23,0	-	-	-	-	-	-	37,5

Tabela A.32- Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 16^o Fase (3000 mg. SO₄²⁻/l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
13/04/91	7,5	7,5	-	-	-	-	-	-	-
14/04/91	7,5	7,4	3276	2727 [#]	77,0 [#]	379,6	71,0	1848	2637
15/04/91	7,2	7,1	-	-	-	-	-	-	-
16/04/91	7,4	7,4	-	-	-	-	-	-	-
17/04/91	7,5	7,1	-	-	-	-	-	-	-
18/04/91	7,1	7,1	-	-	-	539,2	454,1	1951	2578
19/04/91	7,8	7,0	-	2156 [*]	59,3 [*]	-	-	-	-
20/04/91	6,6	7,0	3012	2441 [#]	22,0 [#]	-	-	-	-
21/04/91	7,1	7,0	-	-	-	439,9	458,3	1591	2735
22/04/91	7,0	6,9	-	-	-	-	-	-	-
23/04/91	6,9	7,0	-	-	-	-	-	-	-
24/04/91	7,2	7,0	-	-	-	577,4	544,5	1563	2515
25/04/91	7,3	7,1	-	-	-	-	-	-	-

* Amostra do ponto 6.

Amostra do efluente

Tabela A.33 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 17^o Fase (4000 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
27/04/91	15,8	20,2	-	-	-	-	-	-	42,0
28/04/91	16,1	21,0	2350	768	456	67,3	80,6	-	37,5
30/04/91	16,3	21,0	-	-	-	-	-	-	37,5
01/05/91	16,8	21,0	-	-	-	-	-	-	40,0
02/05/91	14,3	22,0	2390	372	236	84,4	90,1	-	40,0
03/05/91	15,6	23,0	-	-	-	-	-	-	41,0
04/05/91	16,1	22,5	-	-	-	-	-	-	37,0
05/05/91	16,3	22,0	1900	520	228	72,6	88,0	-	37,0
06/05/91	15,6	22,0	-	-	-	-	-	-	36,5
07/05/91	15,1	23,0	-	-	-	-	-	-	36,5
08/05/91	15,6	20,0	2420	460	324	81,0	86,6	-	36,0
09/05/91	15,2	21,5	-	-	-	-	-	-	38,5
10/05/91	15,8	21,6	-	-	-	-	-	-	40,0

Tabela A.34- Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 17^o Fase (4000 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
27/04/91	7,8	7,2	-	3100*	123,0*	-	-	-	-
29/04/91	7,4	7,0	3693	3166#	38,0#	351,5	388,5	1711	2253
30/04/91	7,3	6,9	-	-	-	-	-	-	-
01/05/91	7,1	7,2	-	-	-	-	-	-	-
02/05/91	7,8	7,3	-	3429*	125,5*	-	-	-	-
03/05/91	7,5	7,0	4290	3297#	71,0#	385,8	331,7	1911	2566
04/05/91	7,0	7,1	-	-	-	-	-	-	-
06/05/91	7,4	7,6	-	-	-	-	-	-	-
07/05/91	7,6	7,0	-	-	-	-	-	-	-
08/05/91	7,4	7,0	-	3934*	106,4*	-	-	-	-
09/05/91	7,8	6,9	3956	3627#	41,0#	390,2	395,5	1592	2566
10/05/91	7,3	6,9	-	-	-	-	-	-	-
11/05/91	7,5	7,1	-	-	-	-	-	-	-

* Amostra do ponto 6

Amostra do efluente

Tabela A.35 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 18^o Fase (5000 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
11/05/91	14,9	20,0	-	-	-	-	-	-	40,0
12/05/91	14,5	21,0	-	-	-	-	-	-	40,0
13/05/91	16,3	19,5	2586	504	360	80,5	86,0	-	39,5
14/05/91	15,8	21,3	-	-	-	-	-	-	39,5
15/05/91	16,1	21,3	-	-	-	-	-	-	39,5
16/05/91	15,7	21,8	1880	492	236	73,8	87,4	-	40,0
17/05/91	15,9	21,3	-	-	-	-	-	-	41,0
18/05/91	16,3	22,5	-	-	-	-	-	-	39,5
19/05/91	16,3	22,5	2270	472	236	79,2	88,2	-	41,0
20/05/91	15,7	21,3	-	-	-	-	-	-	38,0
21/05/91	16,3	22,5	-	-	-	-	-	-	38,5
22/05/91	16,2	20,8	2095	488	274	76,7	86,9	-	37,5
23/05/91	15,8	21,3	-	-	-	-	-	-	37,5

Tabela A.36- Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 18^o Fase (5000 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
11/05/91	7,7	6,9	-	-	-	-	-	-	-
12/06/91	7,3	7,1	-	-	-	-	-	-	-
13/05/91	7,6	6,9	-	-	-	358,3	390,2	1782	2666
14/05/91	7,5	7,0	-	3824*	156,8*	-	-	-	-
15/05/91	7,1	7,1	4988#	3956#	61,9#	-	-	-	-
16/05/91	7,2	7,1	-	-	-	-	-	-	-
17/05/91	7,5	7,0	-	-	-	394,9	144,2	1854	3050
18/05/91	7,7	6,9	-	4066*	162,2*	-	-	-	-
19/05/91	7,6	7,2	5185#	4329#	126,6#	-	-	-	-
20/05/91	7,5	7,0	-	-	-	-	-	-	-
21/05/91	7,5	7,0	-	-	-	474,6	361,9	1699	3095
22/05/91	7,1	6,9	-	-	-	-	-	-	-
23/05/91	7,4	7,0	-	-	-	-	-	-	-

* Amostra do ponto 6.

Amostra do efluente.

Tabela A.37 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 19^o Fase (7500 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
25/05/91	16,1	20,5	-	-	-	-	-	-	38,0
26/05/91	16,1	23,0	-	-	-	-	-	-	38,0
27/05/91	16,1	21,5	-	-	-	-	-	-	37,5
28/05/91	16,1	20,8	2450	428	264	82,5	89,2	-	37,5
29/05/91	16,2	21,7	-	-	-	-	-	-	36,5
30/05/91	16,4	23,0	-	-	-	-	-	-	37,0
01/06/91	16,4	21,8	2210	484	288	78,1	87,0	-	37,0
02/06/91	16,2	21,7	-	-	-	-	-	-	36,5
03/06/91	16,2	21,7	-	-	-	-	-	-	36,5
04/06/91	16,3	21,3	2380	476	304	80,0	87,2	-	36,0
05/06/91	15,7	22,0	-	-	-	-	-	-	36,0
06/06/91	16,3	21,8	2065	624	352	69,9	83,0	-	36,5
07/06/91	16,2	21,7	-	-	-	-	-	-	36,5

Tabela A.38- Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 19^o Fase (7500 mg. SO_4^{2-} /l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
25/05/91	7,4	7,1	-	-	-	-	-	-	-
26/05/91	7,4	7,0	-	-	-	-	-	-	-
27/05/91	7,5	7,1	-	-	-	-	-	-	-
28/05/91	8,1	7,0	-	-	-	305,1	390,2	1990	3107
29/05/91	7,5	7,1	-	-	-	-	-	-	-
30/05/91	7,2	7,2	-	6727*	88,0*	-	-	-	-
01/06/91	7,7	7,0	6814	6551#	15,0#	-	-	-	-
02/06/91	7,6	7,0	-	-	-	438,1	397,3	1925	3095
03/06/91	7,5	7,1	-	-	-	-	-	-	-
04/06/91	7,6	7,0	-	-	-	-	-	-	-
05/06/91	7,9	7,0	-	8395*	109,3*	-	-	-	-
07/06/91	7,2	7,0	9624	8132#	64,1#	564,1	434,6	1715	3183
08/06/91	7,5	7,1	-	-	-	-	-	-	-

* Amostra do ponto 6.

Amostra do efluente.

Tabela A.39 - Valores de Vazão (Q), Temperatura (T), Eficiência (ϵ), DQO e Altura da Manta de Lodo na 20^o Fase (10000 mg.SO₄²⁻/l).

Data	Q l/d	T °C	DQO mg/l			ϵ %		Qg l/d	Hm cm
			A	Eb	Ec	Eb	Ec		
09/06/91	16,1	17,5	-	-	-	-	-	-	33,0
10/06/91	16,3	18,5	2445	954	732	61,0	70,0	-	35,0
11/06/91	16,3	18,5	-	-	-	-	-	-	35,0
12/06/91	15,8	17,0	2350	764	584	67,5	75,0	-	34,5
13/06/91	16,1	18,8	-	-	-	-	-	-	33,0
14/06/91	15,8	18,5	-	-	-	-	-	-	31,0
15/06/91	15,8	21,5	2230	628	260	71,8	87,2	-	33,5
16/06/91	16,1	19,8	-	-	-	-	-	-	32,5
17/06/91	16,3	22,8	-	-	-	-	-	-	32,5
18/06/91	16,7	23,8	2460	536	388	78,2	84,2	-	32,0
19/06/91	16,1	21,8	-	-	-	-	-	9,7	31,5
20/06/91	16,1	21,8	-	-	-	-	-	-	31,0
21/06/91	15,8	20,3	2420	638	404	73,6	83,3	9,5	31,0

Tabela A.40 - Valores de pH, Sulfato medido (SM), Sulfeto (ST), Ácidos Voláteis (AV) e Alcalinidade total (AT) na 20^o Fase (10000 mg.SO₄²⁻/l).

Data	pH		SM mg/l		ST mg/l	AV mg/l		AT mg/l	
	A	E	A	E	E	A	E	A	E
09/06/91	7,3	7,0	-	-	154,0*	-	-	-	-
10/06/91	8,1	6,6	-	-	52,0#	-	-	-	-
11/06/91	7,2	6,7	-	-	-	-	-	-	-
12/06/91	8,0	6,9	-	-	-	424,0	429,3	1993	3123
13/06/91	7,7	7,0	-	-	-	-	-	-	-
14/06/91	8,0	6,9	-	8614*	170,9*	-	-	-	-
15/06/91	8,4	7,3	10283	9405#	82,6#	-	-	-	-
16/06/91	7,7	6,9	-	-	-	596,9	709,5	2025	3371
17/06/91	7,8	7,0	-	-	-	-	-	-	-
18/06/91	7,1	7,0	-	-	-	-	-	-	-
19/06/91	7,7	7,0	-	-	-	-	-	-	-
20/06/91	7,7	6,9	-	-	-	-	-	-	-
21/06/91	7,3	7,0	-	-	-	475,4	454,1	1853	3099

* Amostra do ponto 6.

Amostra do efluente.

Tabela A.41 - Valores de Sólidos Voláteis (SV) e Fixos (SF) ao Longo do Perfil do Reator, Obtidos Para Cada Fase de Operação.

Fase	i mg/l	SV g/l				SF g/l			
		P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
1	0	19,84	22,21	21,94	23,16	1,33	2,01	2,05	2,09
2	25	21,14	22,03	19,18	24,49	1,85	1,96	1,68	2,11
3	50	23,86	25,12	24,56	27,78	2,04	2,48	2,39	2,64
4	100	20,30	22,48	25,35	25,35	1,90	2,07	2,37	2,52
5	150	24,40	27,30	27,10	25,60	2,14	2,07	2,60	2,45
6	200	19,94	25,74	24,01	23,12	1,80	2,49	2,30	2,14
		21,29	23,40	22,76	26,76	2,09	2,34	2,30	2,66
7	300	26,45	26,69	29,37	26,75	2,58	2,76	2,92	2,62
		30,61	30,50	29,59	28,79	3,22	3,09	2,85	2,83
8	400	32,40	31,83	27,15	32,03	3,10	2,87	2,52	2,96
9	500	30,65	29,47	28,64	29,84	3,63	3,30	3,26	3,67
		29,11	31,69	31,00	30,45	2,84	3,04	3,18	2,95
10	750	31,85	33,23	32,03	27,76	3,20	3,25	3,11	2,62
		32,65	34,38	35,08	27,21	3,57	3,76	3,58	2,77
11	1000	33,81	32,44	31,04	27,65	3,41	3,37	3,32	2,91
		36,58	34,17	32,47	28,45	3,90	4,28	3,61	3,21
12	1250	35,75	33,66	30,24	28,84	3,43	3,36	3,32	3,14
		37,87	36,13	32,88	33,05	3,93	3,79	3,48	3,50
13	1500	36,85	38,64	31,16	30,74	4,19	4,26	3,89	3,84
		32,72	33,79	27,51	24,81	4,36	4,57	3,67	3,55
14	2000	32,03	28,48	22,15	21,26	4,23	4,19	2,95	3,46
		31,19	25,35	26,65	23,23	4,12	4,06	4,11	3,81
15	2500	26,10	21,38	20,36	22,14	5,66	4,66	4,38	4,15
		25,72	18,09	19,41	13,91	5,92	5,48	5,64	4,67
16	3000	15,80	9,94	14,22	12,69	4,75	4,12	4,44	4,32
		14,64	16,31	15,84	11,94	4,41	4,58	4,75	4,12
17	4000	28,46	16,60	14,40	10,91	6,24	5,45	5,65	5,21
		19,98	18,80	16,98	13,28	7,55	6,61	6,57	5,51
18	5000	23,93	20,23	18,98	15,42	7,18	7,37	7,56	7,03
		22,71	21,60	16,03	18,01	6,88	6,98	7,24	6,71
19	7500	16,76	20,08	18,69	15,04	9,67	9,04	9,92	9,44
		16,55	21,75	18,65	13,72	8,75	8,79	8,68	8,48
20	10000	20,48	22,64	24,87	2,06	8,46	11,21	10,99	9,31
		24,07	25,70	23,55	1,34	13,41	13,22	13,26	12,47

Tabela A.42 - Valores de DQO Afluente, Efluente e ao Longo do Perfil do Reator, Obtidos Para Cada Fase de Operação

Fase	i	DQO						
		mg/l						
		A	P2	P3	P4	P5	Ec	Eb
1	0	2085	-	-	-	-	166	166
		1740	-	-	-	-	88	110
		1780	148	120	120	60	100	132
2	25	1455	82	68	66	64	28	100
3	50	1810	188	168	128	134	94	140
4	100	1550	184	140	136	124	64	139
5	150	1660	148	144	113	100	40	120
6	200	1440	128	120	94	82	41	102
		1700	152	132	100	96	44	158
7	300	1600	38	50	65	47	29	171
		2090	200	232	230	132	80	187
8	400	1855	-	-	-	-	82	216
		1800	-	-	-	-	64	144
		1870	-	-	-	-	86	188
		1850	188	176	178	118	72	180
9	500	2366	-	-	-	-	206	316
		2499	-	-	-	-	190	346
		2010	100	104	102	100	65	180
		1700	-	-	-	-	190	236
		1900	168	172	92	174	84	210
10	750	1640	-	-	-	-	102	203
		1705	204	248	162	-	114	371
		1850	-	-	-	-	157	290
		2280	306	-	284	108	86	172
11	1000	2000	-	-	-	-	154	316
		1605	203	198	178	159	120	298
		2080	-	-	-	-	74	204
		1960	204	228	208	189	105	336
12	1250	1755	-	-	-	-	182	337
		1805	208	198	208	208	176	363
		1920	-	-	-	-	166	288
		2085	168	180	174	155	110	151

Tabela A.42 - Valores de DQO Afluente, Efluente e ao Longo do Perfil do Reator, Obtidos Para Cada Fase de Operação (continuação).

Fase i		DQO						
mg/l		mg/l						
		A	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	E _c	E _b
13	1500	1800	-	-	-	-	151	166
		2280	286	292	292	232	146	253
		1830	-	-	-	-	110	218
		2280	336	376	328	308	126	266
14	2000	2105	-	-	-	-	82	151
		-	426	505	388	308	-	-
		1850	-	-	-	-	222	426
		1890	528	588	428	289	200	316
15	2500	1940	-	-	-	-	192	292
		1870	444	564	400	240	132	216
		2530	-	-	-	-	302	404
		2420	578	578	286	240	116	358
		1810	-	-	-	-	116	268
16	3000	2160	-	-	-	-	144	200
		1640	354	400	352	312	104	124
		2000	-	-	-	-	336	404
		1995	478	656	496	440	238	424
17	4000	2350	-	-	-	-	456	768
		2390	416	444	512	496	236	372
		1900	-	-	-	-	228	520
		2420	442	672	666	392	324	460
18	5000	2586	636	692	612	540	360	504
		1880	-	-	-	-	236	492
		2270	776	608	424	552	236	472
		2095	-	-	-	-	274	488
19	7500	2450	610	646	564	404	264	428
		2210	-	-	-	-	288	484
		2380	650	674	512	380	304	476
		2065	-	-	-	-	352	624
20	10000	2445	-	-	-	-	732	954
		2350	564	524	580	576	584	764
		2230	-	-	-	-	260	628
		2460	736	812	652	364	388	536
		2420	-	-	-	-	404	638

Tabela A.43 - Composição do Gás, Observada em Cada Fase de Operação.

Fase	i	CH ₄		CO ₂		Fase	i	CH ₄		CO ₂	
		mg/l	%					mg/l	%		
1	0	68,5	31,5	-		13	1500	68,4	31,6	-	
		72,5	27,5	-				68,3	31,7	-	
2	25	70,6	29,4	-		14	2000	63,5	31,2	5,2	
								69,6	28,0	2,4	
3	50	70,8	29,2	-				68,4	37,5	4,1	
		72,2	27,8	-		15	2500	64,8	30,4	4,8	
4	100	71,2	28,5	0,3				70,6	29,4	-	
								59,8	35,4	4,8	
5	150	69,8	30,2	-				68,1	31,9	-	
						16	3000	62,4	32,2	5,4	
6	200	69,9	29,3	0,8				68,1	26,8	5,1	
								65,4	29,8	4,8	
7	300	71,7	27,0	1,3		17	4000	64,2	31,0	5,1	
		69,2	39,8	-				63,9	31,0	5,1	
8	400	67,0	31,7	1,3				63,7	31,0	5,3	
		69,0	30,0	1,0				65,6	30,0	4,4	
		72,2	27,0	0,9		18	5000	60,0	34,8	5,2	
9	500	68,3	30,0	1,7				68,5	26,9	4,6	
		70,0	28,0	2,0				67,5	32,5	-	
						19	7500	59,6	34,3	6,1	
10	750	68,8	28,9	2,3				63,9	30,3	5,8	
		67,6	30,0	2,4				58,8	35,3	5,9	
		67,5	29,2	3,3				61,2	32,6	6,2	
11	1000	64,4	33,4	2,2		20	10000	57,5	36,6	6,1	
		71,7	25,7	2,6				62,2	31,8	6,0	
		70,7	29,3	-				59,4	34,4	6,2	
12	1250	67,7	29,8	2,5				58,5	36,0	5,5	
		72,0	25,5	2,5				62,3	32,1	5,6	
		63,5	32,7	3,8							

ANEXO 2

Resultados do Teste de Atividade Metanogênica Específica

Tabela B.1 - Atividade Metanogênica Específica

Sem Sulfato			300 mg. SO_4^{2-} /l		
tempo	Vol. CH_4	$\frac{\text{g. CH}_4 - \text{DQO}}{\text{g. SSV}}$	tempo	Vol. CH_4	$\frac{\text{g. CH}_4 - \text{DQO}}{\text{g. SSV}}$
h	acum. ml		h	acum. ml	
0,00	0,0	0,0000	0,00	0,0	0,0000
0,75	7,5	0,0136	1,33	9,0	0,0162
1,75	19,0	0,0345	2,33	14,0	0,0252
2,75	28,0	0,0509	3,33	16,5	0,0297
3,75	36,5	0,0663	4,33	21,5	0,0388
4,75	46,5	0,0845	5,33	26,0	0,0469
5,75	56,5	0,1027	6,58	35,5	0,0640
7,25	77,0	0,1399	7,58	47,5	0,0856
9,25	101,0	0,1835	9,58	68,5	0,1235
11,25	125,0	0,2271	10,58	79,5	0,1433
19,25	204,0	0,3706	11,58	89,5	0,1613
21,25	214,0	0,3888	12,58	103,0	0,1857
23,25	229,5	0,4170	21,08	196,5	0,3540
25,25	263,0	0,4778	22,08	210,0	0,3786
27,58	292,0	0,5305	23,08	225,5	0,4065
28,58	307,0	0,5578	24,33	244,5	0,4408
29,58	315,5	0,5732	25,33	258,0	0,4651
31,25	333,0	0,6050	26,33	274,0	0,4940
33,25	358,0	0,6504	27,33	290,0	0,5228
35,25	387,5	0,7040	28,33	308,0	0,5553
43,25	449,5	0,8167	29,33	322,0	0,5805
45,25	461,5	0,8385	30,33	337,0	0,6075
50,25	486,0	0,8830	32,33	367,0	0,6616
51,50	498,5	0,9057	34,33	393,5	0,7094
52,50	511,0	0,9284	36,33	418,5	0,7545
54,25	523,5	0,9511	45,25	492,0	0,8870
55,25	535,5	0,9729	47,25	515,5	0,9293
57,25	553,5	1,0056	49,25	536,0	0,9663
59,25	569,0	1,0338	51,25	557,0	1,0041
67,25	598,0	1,0865	53,25	576,0	1,0384
69,25	608,0	1,1047	55,25	595,0	1,0727
75,25	622,0	1,1301	57,75	613,0	1,1051
			70,67	653,0	1,1772
			73,09	661,0	1,1916
			76,34	674,0	1,2151
			78,42	683,0	1,2313
			79,48	687,0	1,2385
pHi = 7,1 pHf = 7,3 SSV = 1,28 g/l			pHi = 7,1 pHf = 7,8 SSV = 1,29 g/l		

Tabela B.1 - Atividade Metanogênica Específica (continuação)

tempo h	1000 mg. $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$		1250 mg. $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$		1500 mg. $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$	
	V. CH_4 Acum. ml	$\frac{\text{gCH}_4 - \text{DQO}}{\text{gSSV}}$	V. CH_4 Acum. ml	$\frac{\text{gCH}_4 - \text{DQO}}{\text{gSSV}}$	V. CH_4 Acum. ml	$\frac{\text{gCH}_4 - \text{DQO}}{\text{gSSV}}$
0,00	0,0	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,0000
1,50	9,0	0,0125	7,0	0,0129	4,0	0,0049
2,50	18,0	0,0322	13,0	0,0240	6,5	0,0079
3,50	26,0	0,0445	20,0	0,0369	10,0	0,0122
4,50	35,0	0,0626	27,0	0,0498	12,5	0,0153
5,50	48,0	0,0859	36,0	0,0664	15,5	0,0189
6,50	60,0	0,1073	44,5	0,0821	18,5	0,0226
15,83	133,0	0,2379	96,5	0,1781	48,5	0,0592
17,08	144,0	0,2576	104,5	0,1929	52,5	0,0641
18,25	155,0	0,2773	112,5	0,2076	56,5	0,0690
19,25	164,0	0,2934	119,5	0,2206	61,0	0,0745
20,75	174,5	0,3122	125,5	0,2316	67,0	0,0818
21,75	183,5	0,3283	131,5	0,2427	72,0	0,0879
22,75	189,5	0,3390	136,5	0,2519	76,5	0,0934
23,75	195,5	0,3497	140,5	0,2593	80,5	0,0983
24,75	199,5	0,3569	143,5	0,2649	83,5	0,1019
25,75	202,5	0,3626	144,5	0,2667	87,0	0,1062
26,75	205,5	0,3676	146,5	0,2704	91,5	0,1117
28,42	209,0	0,3739	147,0	0,2713	95,5	0,1166
30,00	215,5	0,3855	148,0	0,2732	100,5	0,1227
31,42	220,0	0,3936	149,5	0,2759	103,5	0,1264
40,59	231,5	0,4141	153,5	0,2833	125,0	0,1526
42,84	236,5	0,4231	155,5	0,2870	130,0	0,1587
44,84	246,5	0,4410	159,0	0,2935	136,0	0,1660
46,84	253,5	0,4535	163,0	0,3008	141,0	0,1721
48,59	261,5	0,4678	166,5	0,3073	145,0	0,1770
51,17	263,0	0,4705	167,0	0,3082	149,5	0,1825
53,34	267,5	0,4785	168,0	0,3082	153,0	0,1868
56,42	274,5	0,4911	171,5	0,3165	159,0	0,1941
64,59	291,5	0,5215	179,5	0,3313	174,0	0,2124
66,26	301,5	0,5394	185,0	0,3415	179,0	0,2185
68,51	309,0	0,5528	191,0	0,3525	185,0	0,2258
70,09	313,0	0,5599	194,0	0,3581	188,0	0,2295
76,67	318,0	0,5689	199,5	0,3682	199,0	0,2429
88,17	337,0	0,6029	224,5	0,4144	226,0	0,2759
91,75	343,0	0,6136	230,5	0,4254	235,0	0,2869
95,08	347,0	0,6208	234,5	0,4328	243,0	0,2966
	pHi = 7,00 pHf = 7,20 SSV = 1,30 g/l		pHi = 7,10 pHf = 7,30 SSV = 1,26 g/l		pHi = 7,1 pHf = 7,2 SSV = 1,90 g/l	

Tabela B.1 - Atividade Metanogênica Específica (continuação)

tempo h	2500 mg. SO_4^{2-} /l		3000 mg. SO_4^{2-} /l	
	V. CH_4 acum. ml	$\frac{\text{gCH}_4 - \text{DQO}}{\text{gSSV}}$	V. CH_4 acum. ml	$\frac{\text{gCH}_4 - \text{DQO}}{\text{gSSV}}$
0,00	0,0	0,0000	0,0	0,0000
2,17	20,0	0,0351	17,0	0,0208
4,17	32,5	0,0570	28,0	0,0342
13,67	76,0	0,1334	63,0	0,0769
15,67	89,5	0,1571	73,0	0,0891
17,84	107,5	0,1887	85,5	0,1044
19,76	122,5	0,2150	97,5	0,1190
21,68	136,0	0,2387	107,5	0,1312
23,68	149,0	0,2615	116,5	0,1422
25,68	160,0	0,2808	124,0	0,1514
27,68	171,0	0,3001	134,0	0,1636
29,68	186,0	0,3265	145,0	0,1770
38,18	218,5	0,3835	173,0	0,2112
40,18	233,5	0,4098	178,0	0,2173
42,35	246,5	0,4326	188,0	0,2295
44,18	255,5	0,4484	195,0	0,2381
46,26	263,5	0,4625	202,5	0,2472
48,76	271,5	0,4765	213,5	0,2606
52,26	277,5	0,4871	223,5	0,2728
63,09	293,5	0,5151	238,5	0,2912
65,26	303,0	0,5318	243,5	0,2973
67,76	312,0	0,5476	249,5	0,3046
70,59	318,0	0,5581	258,5	0,3156
74,59	320,5	0,5625	261,5	0,3190
	pHi = 7,15 pHf = 7,65 SSV = 1,33 g/l		pHi = 7,15 pHf = 7,50 SSV = 1,90 g/l	

Tabela B.1 - Atividade Metanogênica Específica (continuação)

7500 mg. SO_4^{2-} /l			10000 mg. SO_4^{2-} /l		
tempo (h)	V. CH_4 Acum. (ml)	$\frac{\text{gCH}_4\text{-DQO}}{\text{gSSV}}$	tempo (h)	V. CH_4 Acum. (ml)	$\frac{\text{gCH}_4\text{-DQO}}{\text{gSSV}}$
0,00	0,0	0,0000	0,00	0,0	0,0000
2,17	10,0	0,0115	2,00	25,0	0,0379
4,17	20,0	0,0230	4,17	36,0	0,0546
13,67	47,0	0,0541	6,09	45,0	0,0683
15,67	55,5	0,0639	8,01	51,0	0,0774
17,84	65,5	0,0754	10,01	59,0	0,0895
19,76	75,5	0,0869	12,01	66,5	0,1009
21,68	82,5	0,0949	14,01	74,5	0,1130
23,68	88,5	0,1019	16,01	82,0	0,1244
25,68	98,0	0,1128	24,51	108,5	0,1646
27,68	105,0	0,1209	26,51	117,5	0,1782
29,68	110,0	0,1266	28,51	133,0	0,2018
38,18	128,5	0,1479	30,51	142,0	0,2154
40,18	134,5	0,1548	32,59	150,5	0,2283
42,35	147,5	0,1698	35,09	161,0	0,2442
44,18	157,5	0,1813	38,59	176,0	0,2670
46,26	165,5	0,1905	49,42	195,5	0,2966
48,76	171,5	0,1974	51,59	205,0	0,3110
52,26	179,0	0,2061	53,89	214,5	0,3254
63,09	200,0	0,2303	56,67	224,5	0,3406
65,26	204,0	0,2349	60,67	233,0	0,3535
67,76	210,0	0,2418			
70,59	216,0	0,2487			
74,59	223,0	0,2567			
pHi = 7,05 pHf = 7,45 SSV = 2,02 g/l			pHi = 7,00 pHf = 7,50 SSV = 1,53 g/l		

Equação geral dos gases:

$$PV = NRT$$

onde: P = pressão atmosférica (P = 0,9 - São Carlos)

V = volume ocupado por 1 mol de CH₄

N = número de moles (1 mol)

R = constante universal dos gases (0,082057)

T = temperatura, K (temp. da estufa = 303 K)

$$\text{Assim: } V = \frac{1 \times 0,082057 \times 303}{0,9} = 27,6 \text{ litros}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{PM}_{\text{CH}_4} = 64 \text{ g} & \longrightarrow & 1 \text{ mol CH}_4 \text{ — } 27,6 \text{ l} \\ & & 1 \text{ mol CH}_4 \text{ — } 64,0 \text{ g DQO} \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{logo: } 27,6 \text{ l} & \text{— } 64,0 \text{ g} & \longrightarrow x = 0,43 \text{ l} \\ x \text{ l} & \text{— } 1,0 \text{ g} & \end{array}$$

então, para as condições em que foram realizados os testes de atividade metanogênica específica, 1,0 g DQO fornecia 0,43 l de CH₄.

Fig.b.1. Gráficos para Determinação da Atividade Metanogênica Específica das fases: sem sulfato, 300 mg.SO₄²⁻/l e 1000 mg.SO₄²⁻/l.

Fig.b.2. Gráficos para Determinação da Atividade Metanogênica Específica das fases com: 1250 mg. $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$, 1500 mg. $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ e 2500 mg. $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$.

Fig.b.3. Gráficos para Determinação da Atividade Metanogênica Específica das fases com: 3000 mg.SO₄²⁻/l, 7500 mg.SO₄²⁻/l e 10000 mg.SO₄²⁻/l.

Fase sem sulfato:

- . coeficiente de correlação: 0,998
- . Atividade metanogênica Específica: 0,551

Fase com 300 mg. SO_4^{2-} /l:

- . coeficiente de correlação: 0,996
- . Atividade Metanogênica Específica: 0,633

Fase com 1000 mg. SO_4^{2-} /l:

- . coeficiente de correlação: 0,998
- . Atividade Metanogênica Específica: 0,365

Fase com 1250 mg. SO_4^{2-} /l:

- . coeficiente de correlação: 0,998
- . Atividade Metanogênica Específica: 0,269

Fase com 1500 mg. SO_4^{2-} /l:

- . coeficiente de correlação: 0,998
- . Atividade Metanogênica Específica: 0,183

Fase com 2500 mg. SO_4^{2-} /l:

- . coeficiente de correlação: 0,996
- . Atividade Metanogênica Específica: 0,200

Fase com 3000 mg. SO_4^{2-} /l:

- . coeficiente de correlação: 0,996
- . Atividade Metanogênica Específica: 0,167

Fase com 7500 mg. SO_4^{2-} /l:

- . coeficiente de correlação: 0,994
- . Atividade Metanogênica Específica: 0,110

Fase com 10000 mg. SO_4^{2-} /l:

- . coeficiente de correlação: 0,987
- . Atividade Metanogênica Específica: 0,168

ENEXO 3

Parâmetros de Operação e Avaliação do Reator

Com os resultados obtidos através das análises físico-químicas das amostras extraídas dos vários pontos de amostragem do reator, foram calculados alguns parâmetros de operação e avaliação do reator, discriminados a seguir:

a) Tempo de detenção hidráulico (θ):

$$\theta = \frac{V}{Q}$$

onde, θ = tempo de detenção hidráulico do reator, d^{-1}

V = volume total do reator, l

Q = vazão do substrato, $l.d^{-1}$

b) Carga orgânica volumétrica (B_v):

$$B_v = \frac{Q \cdot S_o}{V}$$

onde, B_v = carga orgânica volumétrica, $Kg\ DQO.m^{-3}.d^{-1}$

S_o = concentração de DQO afluente, $Kg.m^{-3}$

c) Carga orgânica aplicada (F_a):

$$F_a = Q \cdot S_o$$

onde, F_a = carga orgânica aplicada, $g\ DQO.d^{-1}$

d) Carga orgânica removida (F_r):

$$F_r = Q \cdot (S_o - S)$$

onde, F_r = carga orgânica removida, $g\ DQO.d^{-1}$

S = concentração de DQO efluente, $g.m^{-3}$

e) Atividade metanogênica (F_m):

$$F_m = \frac{(\% \text{ CH}_4) \cdot Q_g \cdot 64}{100 \cdot 22,4}$$

onde, F_m = atividade metanogênica, g DQO- $\text{CH}_4 \cdot \text{d}^{-1}$

(% CH_4) = percentual de CH_4 no gás

Q_g = vazão de gás nas CNTP, $\text{l} \cdot \text{d}^{-1}$

22,4 l = volume ocupado por 1 mol de CH_4 nas CNTP

64 = g de O_2 necessárias para oxidar 1 mol de CH_4

f) Taxa específica global de utilização do substrato (q):

$$q = \frac{(S_o - S) \cdot Q}{X \cdot V_r}$$

onde, q = taxa espec. global de utilização do substrato, d^{-1}

S = concentração de DQO de saída da zona considerada na determinação de q , $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

V_r = volume da zona de reação, l

X = concentração média de SSV, no reator, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

g) Taxa específica metanogênica de utilização do substrato (q_m):

$$q_m = \frac{F_m}{X \cdot V_r}$$

onde, q_m = taxa específica metanogênica de utilização do substrato, d^{-1}

h) Tempo de retenção de sólidos (θ_c):

$$\theta_c = \frac{X_r \cdot V_r}{X_e \cdot Q}$$

onde, θ_c = tempo de retenção de sólidos, d

$X_e^{\#}$ = lodo descartado e perdido em cada fase, $g.l^{-1}$

obs.1: os valores de X_e incluem a concentração média de SSV no efluente X_e , a perda de SSV devido a coleta periódica de amostras no perfil do reator e descargas eventuais do ponto 5 de amostragem, distribuídas ao longo de cada fase.

obs.2: cálculo de X_e :

$$X_e = \frac{DQO_{Eb} - DQO_{Ec}}{1,4}$$

onde, DQO_{Eb} = DQO do efluente bruto, $mg.l^{-1}$

DQO_{Ec} = DQO do efluente centrifugado, $mg.l^{-1}$

1,4 = fração de SSV da DQO

obs.3: cálculo de V_r :

$$V_r = (H_m \cdot 0,0144) \cdot 1000$$

onde, H_m = altura média da manta de lodo, cm

0,0144 = área da seção transversal do reator
(12,0 x 12,0 cm)

A tabela c.1. apresenta os valores médios dos dados utilizados nos cálculos dos parâmetros de operação e avaliação do reator.

Tab. c.1. Valores médios da altura da manta de lodo (H_m), volume da zona de reação (V_r), concentração de SSV do efluente (X_e) e concentração de lodo descartado e perdido ($X_e^{\#}$) em cada fase.

fase	i mg/l	H_m cm	V_r l	X_e mg/l	$X_e^{\#}$ mg/l
1	0	38,4	5,53	12,7	60
2	25	39,1	5,63	50,7	92
3	50	38,7	5,57	32,4	81
4	100	39,6	5,70	52,8	100
5	150	39,5	5,70	56,3	121
6	200	40,0	5,76	61,3	108
7	300	40,0	5,76	87,3	176
8	400	40,0	5,76	74,6	104
9	500	40,3	5,80	78,2	127
10	750	38,7	5,57	101,4	163
11	1000	40,2	5,79	123,9	247
12	1250	39,0	5,62	88,7	190
13	1500	41,5	5,98	65,5	165
14	2000	41,2	5,93	91,5	240
15	2500	41,2	5,93	96,5	212
16	3000	41,5	5,98	57,7	272
17	4000	38,5	5,54	154,2	236
18	5000	39,9	5,75	149,3	222
19	7500	37,2	5,36	141,6	190
20	10000	33,3	4,79	162,0	215