Campus de São Carlos

**EFEITOS DA TEMPERATURA E VELOCIDADE
SUPERFICIAL EM SISTEMA ANAERÓBIO DE
DUAS FASES TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO
SINTÉTICO EM REATORES HORIZONTAIS
COM CÉLULAS IMOBILIZADAS**

MARCIO GOMES BARBOZA

ORIENTADOR: PROF. TITULAR EUGENIO FORESTI

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

DEDALUS - Acervo - EESC

31100037076

Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Departamento de Hidráulica e Saneamento

**EFEITOS DA TEMPERATURA E VELOCIDADE SUPERFICIAL EM SISTEMA
ANAERÓBIO DE DUAS FASES TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO
SINTÉTICO EM REATORES HORIZONTAIS COM CÉLULAS IMOBILIZADAS**

MARCIO GOMES BARBOZA

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

Orientador: **Prof. Titular EUGENIO FORESTI**

São Carlos – SP

Set/2002

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 26/09/2002

Ass.: *[Signature]*

✓

Class.	TESE
Curr.	0605
Tombo	TO232/02
Sysno	126 F 311

B238e

Barboza, Marcio Gomes

Efeitos da temperatura e velocidade superficial em sistema anaeróbio de duas fases tratando esgoto sanitário sintético em reatores horizontais com células imobilizadas / Marcio Gomes Barboza. -- São Carlos, 2002.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2002.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Tit. Eugenio Foresti.

1. Reator acidogênico horizontal tubular. 2. Reator anaeróbio horizontal de leito fixo. 3. Sistema anaeróbio em duas fases. 4. Efeito da temperatura. 5. Unidade de Pré-tratamento de esgoto. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **MARCIO GOMES BARBOZA**

Tese defendida e julgada em 20-09-2002 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Tit. **EUGENIO FORESTI (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO

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

Aprovado

Prof. Dr. **EDSON LUIZ SILVA**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Dr. **PAULO BELLI FILHO**
(Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC)

Aprovado

Prof. Dr. **MÁRIO TAKAYUKI KATO**
(Universidade Federal de Pernambuco/UFPE)

Aprovado

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

*À minha esposa Aline
e aos meus filhos, Beatriz, Laís e Artur.*

AGRADECIMENTOS

Ao Eugenio pela orientação, amizade e, acima de tudo, a prioridade destinada aos orientados.

Ao Zaiat pela co-orientação, incentivos freqüentes e amizade.

À Beth Moraes e Janja, técnicas do Laboratório de Processos Anaeróbios, pela amizade e contribuições para a realização desse trabalho.

À Bernadete Varesche, professora do Departamento de Hidráulica e Saneamento, pelas valiosas contribuições nos exames microbiológicos.

Aos demais professores, secretários e técnicos, do Departamento de Hidráulica e Saneamento que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

Ao professor Wu Kwong pela determinação dos valores da difusividade efetiva do substrato nas biopartículas.

Aos grandes amigos: Savinha, Fernandão, Douglas, Ivana, Max, André Campos, Luciana, Neyson, Valmir, Arnaldo, André Oliveira, Rogers, Samantha, Claudião, Betão, Giovana, Marilu, Edson, Selma, Mércia e Flávia.

Aos amigos alagoanos Luciano Barboza, Marilene, Patrick, Renata, Rommel, Paula, Topó, Júlio, Jorginho e Fábio, que, com suas festinhas, ajudaram a diminuir as saudades de Maceió.

Aos grandes amigos Christiano e Selêude que dividiram conosco muitas alegrias e angústias durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos paraibanos Dartagnan, Ana Cristina, Thomás e Normanda, que tive o prazer de conviver em São Carlos.

À Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo que tem contribuído substancialmente para o avanço tecnológico brasileiro.

À CAPES pelo auxílio financeiro através do programa PICDT.

À FAPESP pelo auxílio financeiro para realização da investigação experimental.

À Universidade Federal de Alagoas que possibilitou a execução desse trabalho através da concessão de afastamento das atividades.

RESUMO

Este trabalho investigou o efeito da temperatura nos sistemas anaeróbios com células imobilizadas tendo como estudo de caso um sistema anaeróbio em duas fases. Inicialmente, foram realizados experimentos preliminares com um sistema em duas fases composto por Reator Acidogênico Horizontal Tubular (RAHT) seguido por Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), nas temperaturas de 15°C, 20°C e 25°C. Os resultados mostraram que o RAHT alcançou 48% de remoção de DQO e que a desvantagem da ausência de microrganismos consumidores de H_2 no sistema praticamente não afetou a produção de ácido acético. Pôde-se observar que na faixa de temperatura estudada o RAHT não apresentou mudanças significativas em seu desempenho. Posteriormente foram realizados experimentos com cinco reatores metanogênicos do tipo RAHLF, alimentados com esgoto sintético simulando o efluente do RAHT, com velocidades de 10,4cm/h a 52,0cm/h e temperatura de 15°C a 35°C. Os resultados permitiram o desenvolvimento de um modelo empírico-estatístico para simulação do desempenho dos reatores, tendo como variáveis a velocidade superficial do líquido sobre as biopartículas e a temperatura de operação. Os resultados preditos pelo modelo demonstraram boa representatividade dos valores experimentais. Com isso, foi possível observar as influências da velocidade superficial (v_s) e da temperatura, nas concentrações residuais de substrato (S_r) e nas constantes cinéticas aparentes de primeira ordem (K_1^{app}). Concluiu-se então, que apesar do aumento de v_s resultar em maiores valores de K_1^{app} , também foi observado aumento no valor de S_r indicando que existe um tempo de contato mínimo entre os microrganismos e o substrato.

Palavras-chave: Reator Acidogênico Horizontal Tubular, Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo, Sistema Anaeróbio em Duas Fases, Efeito da Temperatura, Unidade de Pré-tratamento de Esgoto.

ABSTRACT

The effects of temperature and superficial velocity in an anaerobic methanogenic immobilized cell reactor of a two phase-system were investigated. Preliminarily, a Tubular Horizontal Acidogenic Reactor (THAR) followed by Horizontal-flow Anaerobic Immobilized Biomass (HAIB) composed the experimental system, operated at the temperatures of 15°C, 20°C and 25°C. COD removal efficiency of 48% was observed in the THAR. Likewise, the disadvantage of the absence of H₂-consumer methanogenics microorganisms in the system almost did not affect the production of acetic acid. The temperature variation has not caused significant changes in the THAR performance. The next step was the development of experiments using five methanogenics HAIB reactors fed on synthetic wastewater simulating THAR effluent having superficial velocities from 10,4cm/h to 52,0cm/h and temperature from 15°C to 35°C. The results enabled the development of a statistical-empiric modeling to simulate the reactors performance using the liquid superficial velocities and the temperature operation as model variables. The model demonstrated a good agreement with the experimental values. The influence of the superficial velocities (v_s) and temperature, in the substrate residual concentration (S_r) and in the first order (K_1^{app}) apparent kinetic constant was observed. Despite the K_1^{app} values have increased largely with v_s , the S_r concentration also increased. These results permit to conclude that a minimum contact time between the microorganisms and the substrate may be necessary in such processes.

Key Word: Tubular Horizontal Reactor, Horizontal-flow Anaerobic Immobilized Biomass, Two Phases Anaerobic System, Effect of the Temperature, Wastewater Pre-treatment Unit

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Símbolos	xi
Capítulo 1	
Introdução	1
Capítulo 2	
Objetivos	5
Capítulo 3	
Revisão Bibliográfica	6
3.1 Cinética de Processos Anaeróbios	6
3.2 Transferência de Massa em Sistemas Biológicos Heterogêneos (Líquido-Sólido)	11
3.2.1 Parâmetros Importantes para Avaliação da Resistência à Transferência de Massa em Sistemas Heterogêneos	15
3.2.2 Determinação de Coeficientes de Transferência de Massa em Sistemas Biológicos	21
3.3 Sistemas Anaeróbios em Duas fases	28
3.4 Efeito da Temperatura em Sistemas Biológicos de Tratamento de Esgotos	31
3.4.1 Efeito da Temperatura na Cinética dos Processos Biológicos	32
3.4.2 Efeito da Temperatura na Transferência de Massa em Sistemas Heterogêneos	38
3.5 Considerações Finais	42

Capítulo 4

Metodologia	43
4.1 Considerações Iniciais	43
4.2 Instalações Experimentais	44
4.2.1 Instalações Experimentais do Subprojeto I	44
4.2.2 Instalações Experimentais do Subprojeto II	47
4.2.3 Instalações Experimentais dos Subprojetos III e IV	48
4.3 Substrato Sintético	49
4.4 Biopartículas	52
4.5 Análises Físico-químicas	52
4.6 Exames Microbiológicos	54
4.7 Descrição dos Experimentos	54
4.7.1 Ensaio Preliminares (Subprojeto I)	54
4.7.1.1 Análises Físico-químicas e exames microscópicos realizados nos ensaios preliminares	55
4.7.2 Transferência de Massa Intraparticular (Subprojeto II)	55
4.7.2.1 Procedimento Experimental dos Ensaios de Difusividade	56
4.7.3 Experimentos Realizados com o Conjunto de 5 reatores do Tipo RAHLF	58
4.7.3.1 Parâmetros Cinéticos (Subprojeto III)	58
4.7.3.2 Operação e Monitoramento dos Reatores (Subprojeto IV)	59
4.7.3.3 Análises Físico-químicas e Exames Microbiológicos	62

Capítulo 5

Resultados e Discussões	63
5.1 Considerações Iniciais	63
5.2 Avaliação de Desempenho do Sistema Anaeróbio em Duas Fases Utilizado na Fase Experimental Preliminar.	64
5.2.1 Parâmetros de Monitoramento do Sistema	65
5.2.1.1 Alcalinidade e pH	65
5.2.1.2 DQO	68
5.2.1.3 Ácidos Voláteis	75
5.2.1.4 Sólidos Suspensos Voláteis	80
5.2.1.5 Produção de Gás	82
5.2.2 Documentação Fotográfica	82
5.2.3 Exames Microbiológicos	85
5.3 Avaliação de Desempenho dos Reatores Metanogênicos Alimentados com Substrato Sintético Pré-acidificado Submetidos à Diferentes Velocidade e Temperaturas	86
5.3.1 Parâmetros de Monitoramento dos Reatores	87
5.3.1.1 Alcalinidade e pH	87
5.3.1.2 DQO	90
5.3.1.3 Ácidos Voláteis	99
5.3.1.4 Sólidos Suspensos Voláteis	113
5.3.1.5 Produção de Gás	114
5.3.2 Exames Microbiológicos	115
5.4 Transferência de Massa Intraparticular	125
5.5 Estimativa de Parâmetros Cinéticos	130
5.5.1 Estimativa de K_I^{app}	136
5.5.2 Estimativa de S_r	139
5.6 Modelo Empírico-Estatístico	143

Capítulo 6

Conclusões

148

Capítulo 7

Recomendações

153

Bibliografia

154

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Critério para avaliação da grandeza dos efeitos de transferência de massa na cinética	19
TABELA 3.2: Valores típicos do coeficiente de temperatura (θ) para alguns processos biológicos	35
TABELA 4.1: Subprojetos propostos para o estudo do efeito da temperatura no RAHLF	44
TABELA 4.2: Composição orgânica do substrato sintético	49
TABELA 4.3: Resumo dos procedimentos adotados para preparo do esgoto sintético	50
TABELA 4. 4: Concentração de sais minerais do substrato sintético	50
TABELA 4. 5: Concentrações de sais minerais da solução estoque	51
TABELA 4. 6: Composição média do substrato sintético	51
TABELA 4. 7: Parâmetros analisados e referências bibliográficas dos métodos	53
TABELA 4. 8: Frequência das análises físico-químicas e exames microscópicos realizados nos Subprojeto I	55
TABELA 4. 9: Experimentos cruzados de acordo com o planejamento fatorial adotado	60
TABELA 4.10: Parâmetros de operação dos 5 reatores RAHLF	61
TABELA 4.11: Fases experimentais dos Subprojetos III e IV	61
TABELA 4.12: Frequência das análises físico-químicas e exames microscópicos realizados nos Subprojetos III e IV	62
TABELA 5.1: Morfologias e incidência de microrganismos observados nas cinco temperaturas experimentais.	124

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: Esquema representativo da interação entre transporte de massa e reação bioquímica em uma placa com células imobilizadas.	12
FIGURA 3.2: Unidade de taxa de atividade para aeróbios e anaeróbios em função da temperatura e concentração de substrato.	36
FIGURA 3.3: Resposta de um filtro anaeróbio submetido a uma redução brusca de temperatura	37
FIGURA 3.4: Efeito de uma curta variação de temperatura na atividade metanogênica de diferentes reatores.	39
FIGURA 3.5: Possíveis perfis de concentração de acetato em um grânulo de lodo termofílico para temperaturas de 45°C, 55°C e 65°C.	41
FIGURA 4.1: Câmara incubadora e geladeira de armazenamento do substrato	46
FIGURA 4.2: Vista frontal de um reator	46
FIGURA 4.3: Painel de reatores instalado dentro da câmara incubadora	47
FIGURA 4.4: Conjunto experimental para realização dos ensaios de difusividade	48
FIGURA 4. 5: Ensaio de difusividade através da determinação da condutividade	57
FIGURA 5.1: Variação temporal de pH do efluente do RAHT.	65
FIGURA 5.2: Variação temporal da alcalinidade a bicarbonato no RAHT.	66
FIGURA 5.3: Variação temporal de pH dos efluentes nos reatores metanogênicos.	67
FIGURA 5.4: Variação temporal da alcalinidade a bicarbonato nos reatores metanogênicos.	68
FIGURA 5.5: Variação temporal de DQO no RAHT.	69
FIGURA 5.6: Variação espacial de DQO no RAHT no 26º dia de operação.	70

FIGURA 5.7: Variação temporal de DQO nos reatores metanogênicos.	71
FIGURA 5.8: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos operados a 25°C no 56º dia.	72
FIGURA 5.9: Variação espacial de eficiência de remoção de DQO nos reatores metanogênicos operados a 25°C no 56º dia.	73
FIGURA 5.10: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos operados a 20°C no 64º dia.	73
FIGURA 5.11: Variação espacial de eficiência de remoção de DQO nos reatores metanogênicos operados a 20°C no 64º dia.	74
FIGURA 5.12: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos operados a 15°C no 72º dia.	74
FIGURA 5.13: Variação Espacial de eficiência de remoção de DQO nos reatores metanogênicos operados a 15°C no 72º dia.	75
FIGURA 5.14: Variação temporal de ácidos voláteis no efluente do reator acidogênico.	77
FIGURA 5.15: Variação espacial de ácidos voláteis no RAHT no 26º dia de operação.	78
FIGURA 5.16: Variação espacial de ácidos voláteis nos reatores metanogênicos operados a 25°C no 56º dia.	79
FIGURA 5.17: Variação Espacial de ácidos voláteis nos reatores metanogênicos operados a 20°C no 64º dia.	79
FIGURA 5.18: Variação espacial de ácidos voláteis nos reatores metanogênicos operados a 15°C no 72º dia	80
FIGURA 5.19: Variação temporal de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) no reator acidogênico.	81
FIGURA 5.20: Variação temporal de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) nos reatores metanogênicos.	81

FIGURA 5.21: Variações temporais das vazões de CH_4 e CO_2 nos reatores metanogênicos	82
FIGURA 5.22: Trecho inicial do RAHT no 3º dia de operação	83
FIGURA 5.23: Trecho inicial do RAHT no 51º dia de operação	84
FIGURA 5.24: Trecho final do RAHT no 51º dia de operação	84
FIGURA 5.25: Trechos iniciais dos reatores metanogênicos no 17º dia de operação.	84
FIGURA 5.26: Exames microbiológicos do lodo acidogênico do RAHT realizados no 4º dia de operação. Presença de morfologias do tipo cocus e bacilos com extremidades arredondadas.	85
FIGURA 5.27: Exames microbiológicos do lodo acidogênico do RAHT realizados no 51º dia de operação. Presença de morfologias do tipo cocus, bacilos com extremidades arredondadas, vibrios e filamentos.	86
FIGURA 5.28: Variação temporal de alcalinidade total e a bicarbonato no reator RM1	87
FIGURA 5.29: Variação temporal de alcalinidade total e a bicarbonato no reator RM2	88
FIGURA 5.30: Variação temporal de alcalinidade total e a bicarbonato no reator RM3.	88
FIGURA 5.31: Variação temporal de alcalinidade total e a bicarbonato no reator RM4.	89
FIGURA 5.32: Variação temporal de alcalinidade total e a bicarbonato no reator RM5.	89
FIGURA 5.33: Variação temporal do pH nos reatores metanogênicos	90
FIGURA 5.34: Variação temporal de DQO nos reatores metanogênicos	91
FIGURA 5.35: Valores médios de DQO efluente dos reatores metanogênicos nas temperaturas adotadas.	92

FIGURA 5.36: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos a 35°C	92
FIGURA 5.37: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos a 30°C.	93
FIGURA 5.38: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos a 25°C.	93
FIGURA 5.39: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos a 20°C	94
FIGURA 5.40: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos a 15°C	94
FIGURA 5.41: Variação temporal da eficiência de remoção de DQO nos reatores metanogênicos.	95
FIGURA 5.42: Eficiências médias de remoção de DQO dos reatores metanogênicos nas temperaturas adotadas	96
FIGURA 5.43: Efeito da temperatura na eficiência de remoção de DQO ao longo do reator RM1.	97
FIGURA 5.44: Efeito da temperatura na eficiência de remoção de DQO ao longo do reator RM2.	97
FIGURA 5.45: Efeito da temperatura na eficiência de remoção de DQO ao longo do reator RM3.	98
FIGURA 5.46: Efeito da temperatura na eficiência de remoção de DQO ao longo do reator RM4.	98
FIGURA 5.47: efeito da temperatura na eficiência de remoção de DQO ao longo do reator RM5.	99
FIGURA 5.48: Variação temporal de ácidos voláteis nos reatores metanogênicos.	100
FIGURA 5.49: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM1 a 35°C.	101
FIGURA 5.50: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM2 a 35°C	101
FIGURA 5.51: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM3 a 35°C.	102
FIGURA 5.52: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM4 a 35°C.	102
FIGURA 5.53: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM5 a 35°C	103
FIGURA 5.54: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM1 a 30°C	103
FIGURA 5.55: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM2 a 30°C.	104

FIGURA 5.56: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM3 a 30°C.	104
FIGURA 5.57: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM4 a 30°C.	105
FIGURA 5.58: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM5 a 30°C.	105
FIGURA 5.59: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM1 a 25°C.	106
FIGURA 5.60: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM2 a 25°C	106
FIGURA 5.61: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM3 a 25°C	107
FIGURA 5.62: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM4 a 25°C.	107
FIGURA 5.63: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM5 a 25°C.	108
FIGURA 5.64: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM1 a 20°C.	108
FIGURA 5.65: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM2 a 20°C.	109
FIGURA 5.66: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM3 a 20°C.	109
FIGURA 5.67: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM4 a 20°C.	110
FIGURA 5.68: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM5 a 20°C.	110
FIGURA 5.69: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM1 a 15°C.	111
FIGURA 5.70: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM2 a 15°C.	111
FIGURA 5.71: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM3 a 15°C.	112
FIGURA 5.72: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM4 a 15°C.	112
FIGURA 5.73: Variação espacial de Ácidos Voláteis no RM5 a 15°C.	113
FIGURA 5.74: Variação temporal de sólidos suspensos voláteis nos reatores metanogênicos.	114
FIGURA 5.75: Variação temporal de produção diária de gás nos reatores metanogênicos.	115

- FIGURA 5.76: Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e de epifluorescência nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 35°C. (a) bacilos, bacilos delgados, vibrio, microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp; (b) filamentos; (c) cocos, vibrios e filamentos; (d) e (e) cocos, bacilos e vibrios fluorescentes; (f) bacilos e filamentos fluorescentes. 118
- FIGURA 5.77: Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 35°C. (a) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp; (b) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp e bacilos; (c) vibrios, bacilos e filamentos; (d) bacilos e vibrios; (e) bacilos, bacilos delgados e filamentos e vibrios; (f) cocos e espiroquetas. 119
- FIGURA 5.78: Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 30°C. (a) cocos e microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp; (b) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp; (c) microrganismos semelhantes a *Methanosarcina* sp; (d) bacilos; (e) filamentos; (f) espiroquetas. 120
- FIGURA 5.79: Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 25°C. (a) bacilos, filamentos finos e vibrios; (b) bacilos e vibrios; (c) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp; (d) cocos e microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp; (e) bacilos e vibrios; (f) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp. 121

FIGURA 5.80: Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 20°C. (a) e (b) bacilos, cocos, vibrios e microrganismos semelhantes a <i>Methanosarcina</i> sp; (c) e (d) bacilos, bacilos delgados, espiroquetas e microrganismos semelhantes a <i>Methanosaeta</i> sp; (e) filamentos finos e vibrios; (f) filamentos.	122
FIGURA 5.81: Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 15°C. (a) microrganismos semelhantes a <i>Methanosaeta</i> sp; (b) cocos em cadeia e microrganismos semelhantes a <i>Methanosaeta</i> sp; (c) cocos; (d) e (e) bacilos e vibrios; (f) bacilos, espiroquetas e vibrio.	123
FIGURA 5.82: Variação do coeficiente de difusividade efetiva com a temperatura para o substrato sintético simulando o efluente do reator acidogênico e ajuste de função linear .	126
FIGURA 5.83: Variação do coeficiente de difusividade efetiva com a temperatura para o substrato sintético simulando o esgoto sanitário e ajuste de função linear.	127
FIGURA 5.84: Variação do coeficiente de difusividade efetiva com a temperatura para a solução de ácido acético com concentração de 1000mg/L e ajuste de função linear.	127
FIGURA 5.85: Ajustes de funções normalizadas de 1ª ordem para as variações espaciais de DQO, estimativas de e e S_r no reator RM1. (a) 35°C; (b) 30°C; (c) 25°C; (d) 20°C; (e) 15°C.	131
FIGURA 5.86: Ajustes de funções normalizadas de 1ª ordem para as variações espaciais de DQO, estimativas de e e S_r no reator RM2. (a) 35°C; (b) 30°C; (c) 25°C; (d) 20°C; (e) 15°C.	132

- FIGURA 5.87: Ajustes de funções normalizadas de 1ª ordem para as variações espaciais de DQO, estimativas de e e S_r no reator RM3. (a) 35°C; (b) 30 °C; (c) 25 °C; (d) 20°C; (e) 15°C. 133
- FIGURA 5.88: Ajustes de funções normalizadas de 1ª ordem para as variações espaciais de DQO, estimativas de e e S_r no reator RM4. (a) 35°C; (b) 30 °C; (c) 25 °C; (d) 20°C; (e) 15°C. 134
- FIGURA 5.89: Ajustes de funções normalizadas de 1ª ordem para as variações espaciais de DQO, estimativas de e e S_r no reator RM5. (a) 35°C; (b) 30°C; (c) 25°C; (d) 20°C; (e) 15°C. 135
- FIGURA 5.90: Ajuste de modelo linear para determinação de e em função de v_s e T. (a) Superfície de resposta (b) cruzamento dos valores de observados com os valores preditos pelo modelo. 137
- FIGURA 5.91: Ajuste de modelo quadrático para determinação de e em função de v_s e T. (a) Superfície de resposta (b) cruzamento dos valores de observados com os valores preditos pelo modelo. 138
- FIGURA 5.92: Ajuste de modelo linear para determinação de S_r em função de v_s e T. (a) Superfície de resposta (b) cruzamento dos valores de S_r observados com os valores preditos pelo modelo. 141
- FIGURA 5.93: Ajuste de modelo quadrático para determinação de S_r em função de v_s e T. (a) Superfície de resposta (b) cruzamento dos valores de S_r observados com os valores preditos pelo modelo. 142
- FIGURA 5.94: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e valores observados experimentalmente no reator RM3 a 15°C. 144
- FIGURA 5.95: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e valores observados experimentalmente no reator RM3 a 20°C. 145

- FIGURA 5.96: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e valores observados experimentalmente no reator RM3 a 25°C. 145
- FIGURA 5.97: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e valores observados experimentalmente no reator RM3 a 30°C. 146
- FIGURA 5.98: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e valores observados experimentalmente no reator RM3 a 35°C. 146
- FIGURA 5.99: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e dados experimentais de obtidos experimentalmente por SARTI et al. (2001) a 25°C. 147

LISTA DE SÍMBOLOS

A é a área da seção transversal do reator, $[L]^2$

a é a área interfacial para transferência de massa por unidade de volume, $[L]^{-1}$

A_p é a área superficial da biopartícula, $[L]^2$

b é o coeficiente de decaimento celular, $[T]^{-1}$;

COV é o carregamento orgânico volumétrico, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$

Da é o número de Damköhler

D_e é a difusividade efetiva do substrato, $[L]^2.[T]^{-1}$

D_{ep} é a difusividade efetiva dos produtos, $[L]^2.[T]^{-1}$

E_a é a energia de ativação, $[E].[mol]^{-1}$

F é o fator de frequência; $[T]^{-1}$

k é constante de velocidade da reação, $[T]^{-1}$

k_0 coeficiente cinético intrínseco de ordem zero, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$

k_1 é a constante cinética de primeira ordem, $[T]^{-1}$.

k_1^{app} é a constante cinética aparente de primeira ordem, $[T]^{-1}$.

k_p é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida dos produtos, $[L].[T]^{-1}$

K_s é a constante de saturação de substrato, $[M].[L]^{-3}$

K_s^{app} é a constante de saturação aparente do substrato, $[M].[L]^{-3}$.

k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, $[L].[T]^{-1}$

k_{T1} é a constante de velocidade de reação para temperatura T_1 , $[T]^{-1}$

k_{T2} é a constante de velocidade de reação para temperatura T_2 , $[T]^{-1}$

L é a espessura do biofilme; $[L]$

n é o número de biopartículas

N_e é o fluxo de massa transferida de massa na fase líquida por unidade de área superficial, $[M].[L]^{-2}.[T]^{-1}$

N_c' é a taxa de transferência de massa volumétrica global, $[M] \cdot [L]^{-3} \cdot [T]^{-1}$

Q é a vazão volumétrica do líquido, $[L]^{-1} \cdot [T]^{-1}$

R é a constante dos gases ideais, $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$ ($1,987 \text{ cal} \cdot \text{°K}^{-1} \cdot \text{mol}$)

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

R é o raio de uma esfera equivalente ao volume da partícula cúbica $[L]$

$r_{\text{máx}}^{\text{app}}$ é a velocidade específica máxima aparente de utilização de substrato, $[T]^{-1}$

$r_{\text{máx}}$ - velocidade específica máxima de utilização de substrato, $[T]^{-1}$

r_{obs} é a velocidade específica de utilização de substrato observada, $[T]^{-1}$

R_p é o raio da biopartícula, $[L]$

S é a concentração de substrato na fase líquida, $[M] \cdot [L]^{-3}$

S_b é a concentração de substrato na fase líquida, $[M] \cdot [L]^{-3}$

S_{b_0} é a concentração inicial de substrato no meio líquido, $[M] \cdot [L]^{-3}$

S_i é a concentração de substrato na interface líquido-sólido

S_i é a concentração de substrato na interface líquido-sólido $[M] \cdot [L]^{-3}$

T é a temperatura em $^{\circ}\text{K}$

V_p é o volume da partícula, $[L]^3$

V_t é o volume total do sistema, $[L]^3$

X é a concentração de biomassa presente no sistema, $[M] \cdot [L]^{-3}$

Y é o coeficiente de produção celular

y_i é a posição na interface líquido-sólido, $[L]$

β é um parâmetro adimensional que representa o grau de penetração de substrato

ϵ_c é a porosidade de leito

ϵ_i é a porosidade interna da biopartícula

μ - velocidade específica de crescimento de microrganismos, $[T]^{-1}$

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As descobertas das técnicas de imobilização de microrganismos a partir do filtro anaeróbio contribuíram fortemente para o avanço das novas concepções de reatores anaeróbios. Entretanto, novos conceitos que antes não eram considerados nos projetos passaram a ter grande importância. O estudo dos fenômenos de transferência de massa passou a ser imprescindível no projeto e operação dos sistemas que utilizam células imobilizadas, sejam na forma de grânulos, biofilmes ou flocos. A limitação à transferência de massa tem influência direta sobre os parâmetros cinéticos e com isso seu estudo deve ser considerado para otimização dos sistemas.

RYU et al. (1984) relataram que naquele momento existiam muitos trabalhos onde eram abordados parâmetros cinéticos intrínsecos de sistemas com enzimas imobilizadas, porém, havia carência de dados sobre sistemas com células imobilizadas. Os autores propuseram então, uma metodologia para determinação de parâmetros cinéticos intrínsecos em sistemas com células imobilizadas visando sua aplicação na fermentação de glicose para produção de etanol.

Segundo ZAIAT (1996), no desenvolvimento de novas concepções de reatores anaeróbios tem-se como objetivos o melhor aproveitamento do volume útil reacional, estabilidade e facilidade de operação. O pesquisador afirma ainda que, devido à complexidade dos fatores envolvidos nos processos anaeróbios, os critérios empíricos se sobrepõem aos critérios racionais. Conseqüentemente, critérios como transferência de massa nas fases líquida e sólida, cinética intrínseca e hidrodinâmica dos reatores, devem ser intensivamente estudados como forma

de possibilitar a simulação, aumento de escala e otimização desses reatores.

VIEIRA (1996) já afirmava que a maioria dos parâmetros cinéticos, obtidos no campo ou em laboratório, não condizia com a realidade e eram insuficientes para utilização em modelos matemáticos. Portanto, a simulação e otimização de sistemas anaeróbios tinham obrigatoriamente que passar pela quantificação da influência da limitação à transferência de massa na eficiência do processo.

Considerando a importância do estudo dos fenômenos de transferência de massa, os pesquisadores FORESTI, ZAIAT e colaboradores deram início em 1993, na Escola de Engenharia de São Carlos/USP, ao desenvolvimento de uma nova concepção de reator, o *Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo* (RAHLF). Fundamentalmente, este novo reator utiliza a técnica de imobilização de biomassa em espuma de poliuretano. O objetivo principal do projeto, foi o desenvolvimento de um reator utilizando critérios racionais.

A partir dos estudos iniciais para a concepção do RAHLF várias pesquisas foram desenvolvidas, a saber:

- CABRAL (1995) e DE NARDI (1997) realizaram estudos sobre as características hidrodinâmicas do RAHLF.
- FORESTI et al. (1995) verificaram o desempenho de um RAHLF em escala de bancada, no tratamento de águas residuárias de uma indústria de papel.
- ZAIAT et al. (1996a) verificaram o desempenho de um RAHLF em escala de bancada, no tratamento de substrato sintético à base de glicose.
- DAMIANOVIC (1997) utilizou um RAHLF em escala de bancada, no tratamento de substrato à base de pentaclorofenol.
- CABRAL et al. (1998) submeteram um RAHLF à sobrecargas orgânicas de substrato sintético composto por ácidos orgânicos e metanol.
- SARTI (1998) avaliou o desempenho de um RAHLF em escala de bancada, no tratamento de substrato sintético simulando esgoto doméstico à temperatura de 25°C.

- VELA (1999) investigou a influência da relação DQO/SO_4^{2-} sobre os parâmetros cinéticos de consumo de substrato em biopartículas de um reator do tipo RAHLF.
- ZAIAT et al (2000) operaram um RAHLF em escala piloto, para o tratamento de esgoto sanitário.
- ROJAS (2001) avaliou o tratamento de substrato sintético contendo fenol, na faixa de temperatura mesofílica, em reator do tipo RAHLF.
- LIMA (2001) operou um sistema composto por reator do tipo RAHLF em escala piloto no tratamento de esgoto sanitário, o objetivo geral foi avaliar o desempenho e as demandas operacionais do reator.

Geralmente, a limitação à transferência de massa afeta negativamente a eficiência dos sistemas de tratamento com células imobilizadas, conforme relatado em vários estudos. Entretanto, devem também ser enfatizadas as possíveis contribuições que esse efeito pode proporcionar, tais como atenuação dos efeitos adversos provocados por sobrecarga hidráulica, sobrecargas orgânicas e mudanças das condições ambientais dos sistemas.

Dentre os fatores ambientais, a temperatura é de grande relevância já que a maioria dos trabalhos que envolvem efeito da temperatura em sistemas biológicos relata queda significativa da eficiência de remoção quando os mesmos foram submetidos à variação de temperatura. Nesses trabalhos, os autores procuram explicar o fenômeno através da expressão de VAN'T HOFF-ARRHENIUS que relaciona a velocidade de uma reação química com a temperatura.

Entretanto, alguns estudos tais como os realizados por OKEY & ALBERTSON (1989), PAVLOSTATHIS & GIRALDO-GOMEZ¹ (1991) apud SPEECE (1996) e VAN LIER et al. (1996), mostram que os efeitos da temperatura em sistemas com células imobilizadas possivelmente serão atenuados devido a resistência à transferência de massa.

¹ PAVLOSTATHIS & GIRALDO-GOMEZ (1991). Kinetics of Anaerobic Treatment: A Critical Review. Crit. Rev. Environmental Control, v.21, n. (5,6), p. 411- 90.

FORESTI (1987) também constatou que a redução da temperatura de 30°C para 20-23°C não afetou o desempenho de três reatores anaeróbios de manta de lodo. O autor explicou os resultados através da cinética dos processos biológicos e concluiu que, devido ao fato da temperatura afetar a taxa específica de remoção de substrato e não as vias metabólicas, nos sistemas em que há reserva de biomassa o produto da taxa específica pela concentração de biomassa pode permanecer constante e, conseqüentemente, não alterar a remoção global.

A maioria dos pesquisadores concorda que a taxa de utilização de substrato é o principal parâmetro afetado pelo efeito da temperatura. Entretanto, ainda há escassez de trabalhos que abordem uma discussão deste efeito associado a resistência à transferência de massa. No caso particular de reatores do tipo RAHLF, onde há predominância de escoamento tubular, ou seja, trabalham com diferentes taxas de utilização de substrato ao longo de seu comprimento, cabe a hipótese de que o efeito da temperatura seja minimizado.

De acordo com SPEECE (1996), a sensibilidade dos sistemas anaeróbios às variações de temperatura aumenta com o aumento da taxa de carregamento do reator. Outro aspecto importante citado é que a velocidade do metabolismo dos microrganismos acidogênicos é menos sensível à variação de temperatura quando comparada com o metabolismo metanogênico. Esta afirmação indica que, possivelmente, a adoção de um sistema de digestão em duas fases, pode contribuir para minimização dos efeitos da redução da temperatura no desempenho global dos sistemas.

Em geral os sistemas de tratamento de resíduos líquidos são operados sob temperatura ambiente. Diante disso, justifica-se o estudo dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa para otimização dos sistemas de tratamentos anaeróbios que utilizam biomassa imobilizada e são submetidos à redução de temperatura operacional.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Geral

Estudar o efeito da temperatura em sistemas anaeróbios com células imobilizadas fazendo estudo de caso em sistema em duas fases visando sua otimização no tratamento de esgoto sanitário.

Específicos

- Verificar a viabilidade técnica de operação de um sistema de tratamento anaeróbio em duas fases utilizando um Reator Acidogênico Horizontal Tubular (RAHT) seguido por Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF);
- Investigar o efeito da temperatura no desempenho do RAHT;
- Comparar o desempenho de dois reatores metanogênicos do tipo RAHLF preenchidos com biopartículas cúbicas com arestas de 5mm e 10mm;
- Estudar a influência da temperatura e velocidade superficial de escoamento do líquido nos parâmetros cinéticos globais;
- Estudar a influência da temperatura nos coeficientes de transferência de massa;
- Avaliar as variações temporais e espaciais de DQO, ácidos voláteis e pH, em reatores do tipo RAHLF submetidos à velocidades de 10,4cm/h a 52,0cm/h e temperaturas de 15 °C a 35 °C.
- Propor um modelo para simulação do desempenho dos reatores em função da temperatura e velocidade superficial de escoamento do líquido.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CINÉTICA DE PROCESSOS ANAERÓBIOS

LAWRENCE & McCARTY (1969) desenvolveram duas expressões empíricas para representar a cinética dos processos anaeróbios. A primeira equação relaciona a velocidade de crescimento líquido de microrganismos com a velocidade de utilização de substrato.

$$\frac{dX}{dt} = Y \cdot \frac{dS}{dt} - b \cdot X \quad (3.1)$$

em que:

$\frac{dX}{dt}$ - velocidade de crescimento líquido de biomassa por unidade de volume do reator, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$;

Y- coeficiente de produção celular, $\frac{dX}{dS}$, adimensional;

$\frac{dS}{dt}$ - velocidade de utilização de substrato por unidade de volume de reator, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$;

b - coeficiente de decaimento celular, $[T]^{-1}$;

X - concentração de biomassa, $[M].[L]^{-3}$.

A segunda equação proposta, semelhante à equação de MONOD, relaciona a velocidade de utilização de substrato com as concentrações de microrganismos e de substrato presentes no reator.

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{r_{\text{máx}} \cdot S \cdot X}{K_s + S} \quad (3.2)$$

em que:

$r_{\text{máx}}$ - velocidade específica máxima de utilização de substrato, $[T]^{-1}$;

S - concentração de substrato na fase líquida, $[M] \cdot [L]^{-3}$;

K_s - coeficiente igual a constante de saturação do substrato quando

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} r_{\text{máx}}, [M] \cdot [L]^{-3} \cdot [T]^{-1}$$

A equação (3.2) é uma função contínua, portanto, para qualquer concentração de substrato haverá uma velocidade de utilização de substrato correspondente. Nos casos extremos de S ser muito superior a K_s e S ser muito inferior a K_s , tem-se:

$$\frac{dS}{dt} = -r_{\text{máx}} \cdot X \quad \text{para } S \gg K_s \quad (3.3)$$

$$\frac{dS}{dt} = -r'_{\text{máx}} \cdot X \cdot S \quad \text{para } S \ll K_s \quad (3.4)$$

em que:

$$r'_{\text{máx}} = \frac{r_{\text{máx}}}{K_s} \quad (3.5)$$

A equação 3.3 mostra que a velocidade de consumo de substrato será constante para qualquer concentração de substrato que satisfaça a condição de $S \gg K_s$, ou seja, a equação é de ordem zero. A equação 3.4 apresenta uma relação funcional de primeira ordem entre a velocidade de consumo de substrato e a concentração de substrato, quando for satisfeita a condição de $S \ll K_s$.

A velocidade específica de crescimento de microrganismos é definida por:

$$\mu = \frac{\frac{dX}{dt}}{X} \quad (3.6)$$

em que:

μ - velocidade específica de crescimento de microrganismos, $[T]^{-1}$;

Associando-se as expressões 3.1, 3.2 e 3.6, obtém-se:

$$\mu = \frac{\frac{dX}{dt}}{X} = \frac{Y \cdot r_{\text{máx}} \cdot S}{K_s + S} - b \quad (3.7)$$

A velocidade específica máxima de crescimento de microrganismos é definida por:

$$\mu_{\text{máx}} = Y \cdot r_{\text{máx}} \quad (3.8)$$

onde:

$\mu_{\text{máx}}$ - velocidade específica máxima de crescimento de microrganismos, $[T]^{-1}$;

Portanto, se for desprezado o coeficiente de decaimento celular da equação 3.7, será obtido a equação apresentada por MONOD no ano de 1942 quando pesquisou o crescimento de microrganismos em cultura pura. Esta equação relaciona a taxa de crescimento de microrganismos com a concentração de substrato:

$$\mu = \mu_{\text{máx}} \frac{S}{K_s + S} \quad (3.9)$$

As expressões 3.1 e 3.2 também levaram a definição de outros dois parâmetros operacionais de grande utilidade na modelagem e operação de sistemas de tratamento biológico, denominados velocidade específica de utilização de substrato(r) e o tempo de retenção celular(θ_c).

A velocidade específica de utilização de substrato para um intervalo de tempo Δt é dada por:

$$r = \frac{\left(-\frac{\Delta S}{\Delta t} \right)}{X} \quad (3.10)$$

em que:

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

$\frac{\Delta S}{\Delta t}$ - massa de substrato utilizada durante um período de tempo finito

por unidade de volume do reator, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$;

X – concentração de biomassa presente no sistema, $[M].[L]^{-3}$.

O tempo de retenção celular é definido por:

$$\theta_c = \frac{X}{\frac{\Delta X}{\Delta t}} \quad (3.11)$$

em que:

$\frac{\Delta X}{\Delta t}$ - quantidade de biomassa descartada do sistema por unidade de tempo, geralmente utiliza-se dia, $[M].[T]^{-1}$.

Aplicando-se as definições dos parâmetros acima na equação (3.7) e realizando-se o balanço de massa para reator com mistura completa, obtém-se uma equação que relaciona o tempo de retenção celular com a velocidade específica de utilização de substrato da seguinte forma:

$$\frac{1}{\theta_c} = Y.r - b \quad (3.12)$$

WU et al. (1995) enfatizaram a diferença entre as taxas de utilização de substrato observadas em sistemas com células dispersas daqueles que possuem biomassa em forma de grânulos ou biofilmes. Segundo os autores, a taxa de

utilização é influenciada pelo fluxo de substrato, temperatura, pH, tamanho do grânulo e filme líquido.

ZAIAT et al. (1997a) comentam que devido às diferentes metodologias, configurações de reatores e condições experimentais, os valores dos parâmetros cinéticos diferem na literatura e não levam em consideração a resistência à transferência de massa. Portanto, na maioria dos trabalhos publicados as velocidades apresentadas são aparentes, tornando a equação de Monod da seguinte forma:

$$r_{\text{obs}} = r_{\text{máx}}^{\text{app}} \cdot \frac{S}{K_s^{\text{app}} + S} \quad (3.13)$$

em que:

r_{obs} é a velocidade específica de utilização de substrato observada;

$r_{\text{máx}}^{\text{app}}$ é a velocidade específica máxima aparente de utilização de substrato;

S é a concentração de substrato na fase líquida;

K_s^{app} é a constante de saturação aparente do substrato.

De forma análoga a análise feita na equação (3.4), em $S \ll K_s^{\text{app}}$ a equação acima pode ser representada por expressão cinética de primeira ordem, apresentada a seguir.

$$r_{\text{obs}} = r_{\text{máx}}^{\text{app}} \cdot S \quad (3.14)$$

Os coeficientes cinéticos das equações (3.13) e (3.14) representam apenas valores observados empíricos, obtidos sob condições experimentais específicas. Nesses casos, não é levado em consideração a dependência de K_s^{app} com as propriedades do fluido e da hidrodinâmica nas proximidades da interface sólido-líquido (BAILEY & OLLIS, 1986).

Portanto, a otimização dos sistemas biológicos que utilizam células imobilizadas passa necessariamente pela determinação de modelos que

relacionem os parâmetros cinéticos, aparentes ou intrínsecos, com a hidrodinâmica e transferência de massa nos reatores. Tais modelos permitem a simulação dos processos de maneira mais racional.

3.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SISTEMAS BIOLÓGICOS HETEROGÊNEOS (LÍQUIDO-SÓLIDO)

O uso de sistemas biológicos heterogêneos para tratamento de esgoto, tem aumentado significativamente nos últimos anos. Em consequência, os conceitos de transferência de massa que antes apenas eram utilizados em processos bioquímicos industriais, passaram a ter grande importância.

A velocidade global de reação, em sistemas reacionais heterogêneos, é função de uma grande quantidade de variáveis. Entre essas variáveis estão as velocidades de transferência de massa e de reações bioquímicas, que devem ser analisadas sob o aspecto da etapa limitante. O conhecimento dos fenômenos de transferência de massa, que atuam em sistemas com células imobilizadas, é de fundamental importância para sua otimização. O entendimento desses fenômenos contribui para a execução de projetos racionais de sistemas biológicos.

SMITH(1981) relacionou a sequência de etapas para conversão de reagentes à produtos, em sistemas heterogêneos:

- transporte de reagentes do meio líquido para a interface fluido-sólido;
- transporte intraparticular dos reagentes;
- adsorção de reagentes em sítios no interior da partícula;
- reações químicas e bioquímicas, que convertem reagentes adsorvidos em produtos adsorvidos;
- desorção dos produtos adsorvidos;
- transporte de produtos do interior para a superfície externa do catalisador;
- transporte de produtos da interface fluido-sólido para o meio líquido.

BAILEY & OLLIS (1986) descreveram os fenômenos de transferência de massa para sistemas catalíticos com enzimas imobilizadas, entretanto, podemos fazer uma analogia para sistemas com células imobilizadas. A Figura 3.1 apresenta a interação entre transporte de massa e reações bioquímicas para um sistema plano, constituído por uma placa com células imobilizadas imersa em uma solução de substrato. Forma-se uma camada líquida estagnada na superfície da biopartícula. Esta camada representa uma resistência à transferência de massa externa, sendo sua espessura determinada pela velocidade de reação e a fluido-mecânica no entorno da biopartícula.

FIGURA 3. 1: Esquema representativo da interação entre transporte de massa e reação bioquímica em uma placa com células imobilizadas.

Fonte: BAILEY & OLLIS (1986).

O consumo de substrato, no interior da biopartícula, faz surgir um gradiente de concentração entre a solução e o interior dessa biopartícula. Quando a solução de substrato está estática, a transferência de massa através da camada líquida estagnada é realizada por difusão. Entretanto, quando a solução está em movimento há contribuição do transporte convectivo. Em sistemas que não possuem células no seu interior ou que o substrato não possa penetrar, apenas deve ser considerado o transporte de massa externo. No caso de sistemas heterogêneos que possuem células no interior do suporte, existirá a necessidade de difusão do substrato da superfície, ou seja, deve-se considerar a difusão intramolecular (transferência de massa interna) e a transferência de massa externa.

A resistência à transferência de massa interna pode ser reduzida através da diminuição do tamanho da biopartícula, enquanto que a resistência externa pode ser reduzida através do aumento da velocidade superficial do fluido (RYU et al., 1984).

ZAIAT et al. (1996a) também enfatizaram a importância do controle da velocidade superficial (v_s) em reatores heterogêneos, como forma de reduzir a resistência à transferência de massa externa. Os autores apresentaram a equação (3.15), para o cálculo da velocidade superficial em reatores de leito fixo. A equação considera a área líquida da seção transversal do reator.

$$v_s = \frac{Q}{\varepsilon.A} \quad (3.15)$$

em que:

ε é a porosidade de leito

Q é a vazão volumétrica do líquido

A é a área da seção transversal do reator

A transferência de massa externa através da camada líquida estagnada é influenciada diretamente pelo fenômeno de convecção. A equação que representa a transferência de massa na camada líquida estagnada é (BIRD et al., 1960):

$$N_e = k_s \cdot (S_b - S_i) \quad (3.16)$$

em que:

N_e é o fluxo de massa transferida de massa na fase líquida por unidade de área superficial, $[M].[L]^{-2}.[T]^{-1}$;

k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, $[L].[T]^{-1}$;

S_b é a concentração de substrato na fase líquida, $[M].[L]^{-3}$;

S_i é a concentração de substrato na interface líquido-sólido $[M].[L]^{-3}$.

Outra forma de expressar a transferência de massa na fase líquida, é em função do coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_s a$).

$$N_e' = k_s a \cdot (S_b - S_i) \quad (3.17)$$

em que:

N_e' é a taxa de transferência de massa volumétrica global, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$;

a é a área interfacial para transferência de massa por unidade de volume, $[L]^{-1}$;

O coeficiente k_s também é função da velocidade superficial do líquido. O aumento de v_s conduz ao aumento do valor de k_s , devido à redução na espessura da camada líquida estagnada. Essa redução provoca diminuição da resistência à transferência de massa externa.

A determinação da resistência à transferência de massa intraparticular pode ser descrita através de uma analogia à Lei de FICK (BIRD et al., 1960).

$$N_i = -D_e \frac{dS}{dy} \quad (3.18)$$

em que:

D_e é a difusividade efetiva de substrato na biopartícula;

S é a concentração do substrato dentro da biopartícula em uma posição y .

O coeficiente D_e depende da temperatura e pressão, além das características da biopartícula, tais como: porosidade, tortuosidade e esfericidade (CREMASCO, 1998).

O aumento no tamanho das biopartículas proporciona limitação difusional na entrada de substrato ou na saída de produtos. Geralmente, este fato provoca uma redução na velocidade específica de utilização de substrato. Entretanto, existem casos onde o aumento da limitação difusional age de forma contrária, conduzindo ao aumento da velocidade específica de utilização de substrato. Este fenômeno pode ocorrer quando houver presença de substâncias inibidoras no substrato ou quando a velocidade de reação depender de alguma propriedade afetada pela formação de produto, tal como o pH (ATKINSON & MAVITUNA, 1987).

A determinação experimental dos coeficientes individuais de transferência de massa (k_s e D_e), em sistemas heterogêneos, requer a minimização de um deles em detrimento ao outro. Com isto, a determinação do coeficiente é feita sem a influência da resistência à transferência de massa da outra fase (CREMASCO, 1998).

3.2.1 Parâmetros Importantes para Avaliação da Resistência à Transferência de Massa em Sistemas Heterogêneos

A avaliação da resistência à transferência de massa, é possível através do uso de parâmetros adimensionais, amplamente descritos na literatura.

O efeito da resistência à transferência de massa externa na taxa máxima de utilização de substrato, pode ser avaliado pelo Número de Damköhler (Da). De acordo com BAILEY & OLLIS (1986), esse parâmetro é definido por:

$$Da = \frac{r_{\max}}{k_s \cdot a \cdot S_o} \quad (3.19)$$

em que:

$r_{\max}$ é a taxa máxima de utilização de substrato da equação cinética de MONOD;

$k_s \cdot a \cdot S_o$ é a taxa máxima de transferência de massa externa.

Portanto, para valores de $Da < 1$, a taxa máxima de transferência de massa externa é superior à taxa máxima de utilização de substrato, ou seja, essa última é limitante no processo. Valores de Da superiores a unidade indicam que a resistência à transferência de massa externa é o passo limitante.

Outro parâmetro que também relaciona transferência de massa com taxa de utilização de substrato e auxilia a quantificação das resistências à transferência de massa em sistemas heterogêneos, é denominado Fator de Efetividade (η). Esse fator é definido fisicamente como a razão entre a taxa de utilização de substrato observada (R_{obs}) e a velocidade obtida em condição ideal, sem resistência à transferência de massa externa ($S_b = S$). Portanto, pode-se determinar a influência da transferência de massa na taxa de utilização global (BAILEY & OLLIS, 1986).

$$\eta = \frac{R_{obs}}{R_s|_{S=S_b}} \quad (3.20)$$

R_{obs} é igual ao transporte de massa externo e interno, ou seja, igual ao fluxo difusivo do substrato na camada líquida estagnada e ao fluxo difusivo dentro da biopartícula, representado por:

$$R_{obs} = \frac{A_p}{V_p} \left[-D_e \left(\frac{dS}{dy} \right)_{y=y_i} \right] = k_s \cdot (S_b - S_i) \quad (3.21)$$

em que:

A_p é a área superficial da biopartícula;

V_p é o volume da partícula;

k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida;

S_b é a concentração de substrato na fase líquida;

S_i é a concentração de substrato na interface líquido-sólido

D_e é a difusividade efetiva de substrato na biopartícula na posição y ;

y_i é a posição na interface líquido-sólido.

O parâmetro $R_s|_{S=S_b}$ é a taxa de utilização de substrato que seria obtida sem nenhum gradiente de concentração na biopartícula. Sua determinação é feita em função da concentração de substrato na fase líquida. ZAIAT' et al. (1996b) comenta que deve-se escolher o modelo cinético mais adequado para representar tal parâmetro. Os modelos podem ser do tipo: ordem zero, primeira ordem, MONOD, entre outros.

A análise da equação (3.20) mostra que, quando a transferência de massa é muito superior às reações bioquímicas, ou seja, quando essas reações controlam a velocidade do processo, η é igual a 1. Entretanto, quando a transferência de massa influencia na velocidade global da reação, ou seja, quando a velocidade do processo é limitada pela resistência à transferência de massa, η é menor que 1. Para valores de η próximos a zero, a magnitude da resistência à transferência de massa é tão elevada que as reações bioquímicas se realizam apenas na superfície externa do catalisador.

BAILEY & OLLIS (1986) enfatizaram a importância do uso de parâmetros adimensionais, para análise do fator de efetividade, quando os modelos cinéticos utilizados não são lineares, como é o caso do modelo de Monod. Um desses parâmetros é o Módulo de Thiele (ϕ), que avalia os processos de transferência de massa combinados com reações bioquímicas. A equação (3.22), adaptada por ZAIAT (1996), relaciona ϕ com as constantes cinéticas de Monod, concentração de biomassa e difusividade do substrato.

$$\phi = \left(\frac{V_p}{A_p} \right) \sqrt{\frac{r_{\max} \cdot X}{K_s \cdot D_e}} \quad (3.22)$$

em que:

$r_{\max}$ – velocidade específica máxima de utilização de substrato;

A_p é a área superficial da biopartícula;

V_p é o volume da partícula;

K_s é a constante de saturação de substrato;

X – concentração de biomassa;

D_e é a difusividade efetiva de substrato na biopartícula na posição y ;

No caso de cinética de primeira ordem, quando $S \ll K_s$, a constante cinética será:

$$r'_{\max} = K_1 = \frac{r_{\max}}{K_s} \quad (3.23)$$

Portanto, o valor de ϕ para cinética de primeira ordem é dado por :

$$\phi = \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{K_1 X}{D_e}} \quad (3.24)$$

em que:

K_1 é a constante cinética de primeira ordem.

O Módulo de Thiele Observado ϕ_{obs} é definido por BAILEY & OLLIS (1986) como:

$$\phi_{\text{obs}} = \eta \phi^2 \quad (3.25)$$

Para uso de modelo cinético do tipo MONOD e no caso específico de biopartículas com geometria esférica, cuja relação V_p/A_p é igual a $R_p/3$, tem-se:

$$\phi_{\text{obs}} = \frac{r_{\text{obs}} \cdot X}{D_e \cdot S_b} \cdot \frac{R_p^2}{9} \quad (3.26)$$

em que:

r_{obs} é a taxa de utilização específica de substrato observada ou aparente;

R_p é o raio da biopartícula.

Quando o modelo cinético for de primeira ordem e biopartículas com forma geométrica esférica, tem-se:

$$\phi_{\text{obs}} = \frac{k_1^{\text{app}} \cdot X}{D_e} \cdot \frac{R_p^2}{9} \quad (3.27)$$

em que:

k_1^{app} é a constante cinética aparente de primeira ordem.

O uso de ϕ_{obs} apresenta a vantagem de não necessitar dos parâmetros cinéticos intrínsecos. BAILEY & OLLIS (1986) apresentaram critérios para avaliar a grandeza dos efeitos de transferência de massa em sistemas com enzimas imobilizadas como pode ser visto na Tabela 3.1.

TABELA 3. 1: Critério para avaliação da grandeza dos efeitos de transferência de massa na cinética

Critério	η	Velocidade Limitante	Extensão da Limitação
$\phi_{\text{obs}} < 0,3$	≈ 1	Reação química	Desprezível
$\phi_{\text{obs}} > 3$	$\propto \phi_{\text{obs}}^{-1}$	Difusão	Grande

O Número de Biot (Bi), outro adimensional importante para quantificar a resistência à transferência de massa, é definido como a taxa de transporte de massa através da camada líquida estagnada e a taxa de difusão de massa no interior da biopartícula. Portanto, esse parâmetro reflete a relação entre as

resistências à transferência de massa externa e interna. No caso de partículas com geometria esférica, sua representação é dada por (ZAIAT et al., 1996b):

$$Bi = \frac{k_s \cdot R_p}{D_e} \quad (3.28)$$

em que:

k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida;

D_e é a difusividade efetiva do substrato;

R_p é o raio da biopartícula.

O balanço de massa em uma biopartícula com geometria esférica, submetida às resistências extra e intra particular e modelo reacional de primeira ordem, conduzirá à equação (3.29) em que o η é estabelecido como função de ϕ e Bi. A equação é dada por (BAILEY & OLLIS, 1986):

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \cdot \left\{ \frac{Bi}{\frac{3\phi}{\tanh(3\phi)} + Bi - 1} \right\} \quad (3.29)$$

Analisando a equação (3.29), observa-se que para o caso específico em que a transferência de massa externa for muito grande em relação à transferência interna, ou seja, resistência externa desprezível, o valor de Bi será muito elevado. Em consequência, o termo da equação contido entre chaves, tenderá para a unidade. Nesse caso, a equação 3.29 poderá ser representada por:

$$\eta = \frac{3\phi \coth(3\phi) - 1}{3\phi^2} \quad (3.30)$$

Portanto, de posse desses conceitos de transferência de massa associados aos parâmetros cinéticos intrínsecos, muitos pesquisadores têm desenvolvido

métodos simplificados para determinação de tais parâmetros em sistemas de tratamento biológicos de esgoto. A seguir, são apresentados alguns trabalhos, onde foram desenvolvidas metodologias para determinações dos coeficientes de transferência de massa e parâmetros cinéticos intrínsecos.

3.2.2 Determinação de Coeficientes de Transferência de Massa em Sistemas Biológicos

SILVA et al. (1988) determinaram a difusividade efetiva em biopartículas, do substrato composto por glicose. As biopartículas eram formadas por leveduras imobilizadas em alginato de sódio. Os pesquisadores realizaram os experimentos em incubadora com agitação. Verificaram que a resistência à transferência de massa externa diminui com o aumento da velocidade de agitação, e a partir de 250 rpm, a resistência externa pode ser considerada desprezível. Os ensaios foram realizados em regime transiente. A determinação da difusividade efetiva intraparticular foi feita através um programa computacional desenvolvido pelos autores, que utiliza o método de colocação ortogonal combinado com o método de otimização denominado “Busca da Seção Áurea”. O valor médio da difusividade efetiva foi de $5,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

CHRISTIANSEN et al. (1995) investigaram a influência do filme líquido estagnado na taxa de utilização de substrato à base de nitrato. O reator estudado foi do tipo leito fixo (biofiltro anaeróbio submerso com fluxo descendente), em escala de bancada. Sua altura foi de 8,6 cm e o diâmetro 1,8 cm. As velocidades superficiais aplicadas foram: 1,3; 2,8; 5,6 e 10,9 m/h. Os autores apresentaram uma expressão para determinar o grau de penetração de substrato no biofilme, considerando reação de ordem zero dada por:

$$\beta = \sqrt{\frac{2 \cdot D_e \cdot S}{k_0 \cdot L}} \quad (3.31)$$

em que:

β é um parâmetro adimensional que representa o grau de penetração de substrato no biofilme, varia de 0 a 1;

k_0 coeficiente cinético intrínseco de ordem zero, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$;

D_e é a difusividade efetiva; $[L]^2.[T]^{-1}$;

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

L é a espessura do biofilme; $[L]$.

Inicialmente foram determinadas as taxas de utilização, para cada velocidade adotada, através do balanço de massa de reator de mistura completa. Em seguida, representou-se graficamente os valores das taxas de utilização em função das raízes quadradas das concentrações de nitrato. O ponto de interseção das curvas das reações de ordem 0 e $1/2$, representa o momento em que o biofilme é totalmente penetrado ($\beta = 1$). Com isso, a taxa de utilização máxima e a concentração de substrato, são determinadas. Na sequência, a espessura do biofilme foi determinada através da equação 3.31. Para a determinação da taxa de utilização intrínseca, foram utilizadas aproximações analíticas propostas por HARREMÖES¹ (1978) apud CHRISTIANSEN et al. (1995).

Os autores concluíram que para a faixa de velocidade superficial adotada (1,3 a 10,9 m/h), não houve influência significativa da resistência à transferência de massa externa na taxa de utilização de substrato. Também relataram uma boa representatividade da cinética do biofilme através do modelo cinético de ordem $1/2$.

ZAIAT (1996) estudou a transferência de massa intraparticular com o objetivo de determinar a difusividade efetiva (D_e) de glicose em biopartículas de espuma de poliuretano. O pesquisador adaptou a metodologia de banho finito, descrita por CHIARAMITARA & KWONG (1996), para biopartículas utilizadas no RAHLF de bancada. A inativação dos microrganismos foi realizada com

¹ HARREMÖES, P (1978). Biofilm Kinetics. In. Water Pollution Microbiology. Edited by Mitchell R., v.2, p. 71-109. Wiley, New York.

solução de etanol, conforme metodologia estabelecida por GIANOTTI et al. (1996).

No equacionamento do balanço de massa foram consideradas partículas esféricas equivalentes, com volumes iguais aos das partículas cúbicas utilizadas no experimento. As equações de balanço de massa apresentadas, consideram que há apenas contribuição difusiva, com sentido de fluxo radial e ausência de reação bioquímica.

Portanto, de acordo com a analogia a lei de FICK, a velocidade de transferência de massa interna em biopartícula esférica é dada por:

$$N_i = -D_e \frac{\partial S}{\partial r} \quad (3.32)$$

em que:

S é a concentração de substrato no interior da partícula numa posição radial r e num tempo t;

D_e é a difusividade efetiva.

A equação da continuidade para uma partícula esférica é dada por:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_i) \right] = 0 \quad (3.33)$$

Substituindo-se a equação (3.32), tem-se:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial S}{\partial r} \right) \quad (3.34)$$

As condições de contorno necessárias para a resolução da equação (3.34) são:

$$\frac{\partial S}{\partial r} = 0 \text{ quando } r = 0, \text{ para todo valor de } t; \quad (3.35)$$

$$S = S_b \text{ quando } r = R, \text{ para } t > 0; \quad (3.36)$$

$$S = 0 \text{ quando } t = 0, \text{ para } r < R \quad (3.37)$$

em que:

S_b é a concentração de substrato no meio líquido;

R é o raio de uma esfera equivalente ao volume da partícula cúbica.

O balanço de massa na fase líquida exterior a biopartícula, é dado por:

$$\frac{dS_b}{dt} = -n \cdot 4\pi R^2 \cdot \frac{\varepsilon_i D_e}{\varepsilon_e V_t} \frac{1}{R} \frac{\partial S}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (3.38)$$

em que:

ε_i é a porosidade interna da biopartícula;

ε_e é a porosidade do leito;

n é o número de biopartículas;

V_t é o volume total do sistema.

A condição de contorno inicial para para resolução da equação é dada por:

$$S = S_{b_0} \quad (3.39)$$

em que:

S_{b_0} é a concentração inicial de substrato no meio líquido.

ZAIAT et al. (1996b) determinou a difusividade efetiva através de dois métodos. O método desenvolvido por CHIARAMITARA & KWONG (1996) e o método simplificado desenvolvido pelo próprio pesquisador.

CHIARAMITARA & KWONG (1996) elaboraram um programa computacional em linguagem FORTRAN, com o objetivo de resolver as equações diferenciais (3.34) e (3.38). Para a obtenção de dados que representam o decaimento da concentração de substrato com o tempo, os autores utilizaram a metodologia do “banho finito”. A partir desses resultados experimentais o

programa determinava D_e . Os métodos matemáticos utilizados foram: “Método de Colocação Ortogonal” para a resolução das Equações Diferenciais Parciais, o “Método de Range-Kutta de Quarta Ordem” para a resolução das equações diferenciais ordinárias e o “Método da Busca da Seção Áurea” juntamente com os “Mínimos Quadrados” para otimização dos parâmetros.

ZAIAT et al. (1996b) estudaram a influência de v_s no coeficiente de transferência de massa externa de substrato à base de glicose. Os experimentos foram realizados em reatores diferenciais com leito fixo à temperatura de 30 °C. O leito foi composto por biopartículas de lodo imobilizado em espuma de poliuretano. A velocidade superficial variou de 0,252m/h a 2,7m/h. Na modelagem matemática, foi considerado que a taxa de reação global era limitada pela resistência à transferência de massa externa e que a taxa de transferência de massa externa era muito baixa, sendo o valor da concentração de substrato na superfície da biopartícula desprezível. Portanto, a taxa de utilização de substrato observada poderia ser representada pela equação (3.32), que representa a transferência de massa externa desprezando o valor de S_i .

$$R_{obs} = k_s a \cdot (S_b) \quad (3.40)$$

em que:

$$R_{obs} = \frac{dS_b}{dt} \quad (3.41)$$

Para cada perfil de concentrações pelo tempo, foram ajustadas equações polinomiais com o software Origin 5.0[®]. Os valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_s a$) para cada velocidade superficial, foram obtidos através de regressão linear entre R_{obs} e S_b . Esse procedimento permitiu a determinação de uma função matemática que relacionasse o coeficiente volumétrico de transferência de massa com a velocidade superficial. A equação obtida foi:

$$k_s a = -0,244 + 0,271 \cdot e^{(1,796 \cdot v_s)} \quad (3.42)$$

VIEIRA et al. (1996) também realizaram experimentos em mesa agitadora rotativa para diversas velocidades. O objetivo do uso de agitação foi tornar a resistência à transferência de massa externa desprezível, para determinação dos parâmetros cinéticos intrínsecos de lodo anaeróbio imobilizado em espuma de poliuretano. O substrato utilizado foi glicose. Observaram que a partir de 150 rpm, a taxa de utilização específica de substrato inicial ($t=0$) não sofreu alteração, ou seja, houve minimização da resistência à transferência de massa externa. A influência da resistência à transferência de massa na taxa de utilização específica de substrato foi avaliada através do módulo de Thiele. Os parâmetros cinéticos intrínsecos foram determinados para o modelo de MONOD, através do método gráfico de determinação de Lineweaver-Burk, em velocidades de agitação superiores a 150 rpm.

Os valores do módulo de Thiele foram constantes iguais a 0,023, para velocidades superiores a 150 rpm. Esse fato mostrou que a taxa de transferência de massa interna, não influenciou a taxa de utilização global de substrato. Os valores dos parâmetros determinados pelos pesquisadores foram: $t_{\max} = 0,168$ mgDQO.mgSSV⁻¹/h e $K_s = 408$ mgDQO/L. Devido ao desprendimento dos microgrânulos das matrizes de poliuretano durante os ensaios, os autores concluíram que esses resultados têm boa representatividade apenas para sistemas anaeróbios com lodo auto-imobilizado na forma de microgrânulos.

ZAIAT et al. (1997a) propuseram um método para estimar os parâmetros cinéticos intrínsecos de lodo anaeróbio imobilizado, usado em sistemas de tratamento de esgoto. O método foi utilizado para determinação dos parâmetros cinéticos intrínsecos de lodo anaeróbio imobilizado em espuma de poliuretano, tratando substrato à base de glicose. Os experimentos foram realizados em reatores diferenciais, para faixa de velocidades superficiais de 0,007 a 0,075 cm/s e temperatura constante em 30 °C. Foram geradas curvas de variação temporal da concentração de substrato para cada v_s e, posteriormente, ajustou-se funções polinomiais para essas curvas. As determinações dos valores das taxas de

utilização específica de substrato observada (r_{obs}), foram realizadas através da seguinte equação:

$$r_{obs} = -\frac{1}{X} \frac{d(S_b)}{dt} \quad (3.43)$$

em que:

X é concentração de biomassa, $[M].[L]^{-3}$.

S_b é a concentração de substrato no tempo t , $[M].[L]^{-3}$.

Os parâmetros cinéticos aparentes da equação do tipo MONOD (r_{max}^{app} e K_s^{app}) foram determinados através do método gráfico de Hanes-Woolf.

O método desenvolvido pelos autores para determinação parâmetros cinéticos intrínsecos (r_{max} e K_s), foi baseado na relação existente entre a resistência à transferência de massa nas fases líquida e sólida. Esta relação é quantificada pelo número de Biot (Bi). Para a determinação de Bi , utilizaram o valor da difusividade efetiva de glicose em água ($0,75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), mencionado em PERRY & CHILTON (1985), e a equação (3.42), que relaciona o coeficiente de transferência de massa externa com v_s , para substrato à base de glicose. O processo de determinação consistiu nas seguintes etapas:

- valores de r_{obs} foram correlacionados com o respectivo Bi^{-1} para diferentes concentrações de S_b ;
- ajustes de funções polinomiais de segunda ordem que relacionam r_{obs} e Bi^{-1} ;
- extrapolação da curva $r_{obs} \times Bi^{-1}$ para obtenção da taxa de utilização específica de substrato sem resistência à transferência de massa externa (r'_{obs}) ou determinar:

$$r'_{obs} = \lim_{Bi^{-1} \rightarrow 0} r_{obs} \quad (3.44)$$

- verificar se a taxa de utilização de substrato foi limitada pela taxa de reação bioquímica ou pela resistência à transferência de massa externa, através dos valores do módulo de Thiele, dado por:

$$\phi_{\text{obs}} = \frac{r'_{\text{obs}} \cdot X}{D_e \cdot S_b} \cdot \frac{R_p^2}{9} \quad (3.45)$$

- Por fim, determinar r_{max} e K_s através do método gráfico de Hanes-Woolf.

Os autores concluíram que $r_{\text{max}}^{\text{app}}$ e K_s^{app} são afetados pelas condições ambientais devido as variações da resistência à transferência de massa nas fases líquida e sólida. Os valores dos parâmetros cinéticos intrínsecos para degradação da glicose em lodo imobilizado em espuma de poliuretano, foram: $r_{\text{max}} = 0,330 \text{ mgDQO} \cdot \text{mg}^{-1} \text{SSV} / \text{h}$ e $K_s = 72 \text{ mgDQO} / \text{L}$.

3.3 SISTEMAS ANAERÓBIOS EM DUAS FASES

A digestão anaeróbia de resíduos orgânicos apresenta as seguintes vantagens quando comparada com os sistemas aeróbios: produção de lodo biológico mais estabilizado e em menor quantidade; baixo requerimento de nutrientes; produção de metano; maior assimilação de altas cargas orgânicas. As desvantagens apontadas são: maior sensibilidade das bactérias envolvidas no processo; tempo de partida do reator relativamente longo; os efluentes geralmente necessitam de um pós-tratamento para remoção de DQO, amônia e outros compostos; é susceptível a problemas relacionados com desequilíbrio, entre a produção e o consumo de ácidos voláteis pelos microrganismos que participam do processo.

Os desequilíbrios que ocorrem no processo, basicamente podem ser diretamente relacionados com: variações nas condições ambientais; projeto e

operação dos reatores e falta de maior conhecimento das relações complexas que ocorrem entre os microrganismos.

Com objetivo de minimizar os desequilíbrios deste processo de tratamento e conseqüentemente otimizá-lo, HAMMER & BORCHARD (1969) e POHLAND & GOSH (1971) propuseram o Sistema Anaeróbio em Duas Fases. A nova concepção consistiu na separação entre a fase ácida e a fase metanogênica, adotando-se dois reatores em série. Os primeiros pesquisadores adotaram uma separação física dos reatores através de membrana, enquanto que na pesquisa realizada posteriormente a separação das fases ocorreu por controle cinético através dos tempos de detenção hidráulica e celular (BARBOZA & FORESTI, 1995).

A separação física entre as fases proporciona as seguintes vantagens: possibilidade de ajustes nas condições ambientais na interfase, resultando em altas taxas de conversão e aumento da estabilidade do processo; controle das cargas orgânicas; recirculação individual em cada reator e descarte do lodo acidogênico que possui maior taxa de crescimento, sem ocorrer perdas dos microrganismos metanogênicos cujas taxas de crescimento são inferiores.

Apesar das vantagens descritas, os sistemas em duas fases podem apresentar duas desvantagens no que se refere a transferência de H_2 entre espécies e o baixo pH do reator acidogênico. A ausência de microrganismos metanogênicos consumidores de H_2 , no reator acidogênico, faz com que sua pressão parcial aumente e, como conseqüência, poderá haver uma mudança da rota metabólica conduzindo à formação de propionato e butirato. Este fenômeno pode ser exemplificado através do catabolismo de glicose por bactérias hidrolíticas fermentativas, que conduz à formação de acetato, propionato e butirato, como mostrado nas reações apresentadas a seguir:

O H_2 tem um papel fundamental neste catabolismo. A nicotinamida adenina dinucleotídeo reduzida (NADH) produzida durante a oxidação, deve ser regenerada através de redução de prótons para forma de gás hidrogênio. Os microrganismos hidrogenotróficos atuam como reguladores da pressão parcial do H_2 no sistema. A ausência destes microrganismos no reator possibilita um o aumento da pressão parcial de H_2 e como forma de autocontrole os microrganismos acidogênicos passam a adotar caminhos alternativos de disposição de elétrons para regeneração do NADH. Os caminhos alternativos são obtidos através da fermentação do piruvato para propionato, lactato e etanol ou através da fermentação da Acetyl-CoA para ácido butírico (HARPER & POHLAND, 1986).

Os processos de conversão dos ácidos orgânicos de cadeias maiores, álcoois e outros componentes, à ácido acético através das bactérias acetogênicas, também são diretamente influenciados pela pressão parcial do H_2 no sistema. Nas reações mostradas abaixo, verifica-se que a conversão do propionato, butirato e etanol, possuem variação de energia livre positiva, ou seja, a formação dos produtos é termodinamicamente desfavorável, e somente ocorrerá se houver uma remoção do H_2 .

Propionato

Butirato

Lactato

Etanol

GUJER & ZEHNDER² (1983), BOONE & BRYANT³ (1980) e KOCH et al.⁴ (1983), citados por SAM-SOOM et al. (1990), determinaram os tempos de geração de microrganismos acetogênicos que oxidam butirato e propionato. Os pesquisadores obtiveram valores de 2,3 d para as acetogênicas que oxidam butirato e 4,6 a 5,8 d para as acetogênicas que oxidam propionato.

Portanto, o projeto de reatores acidogênicos com tempo de detenção hidráulica semelhante ao tempo de detenção celular e ambos inferiores aos tempos de geração de microrganismos acetogênicos, possibilitaria uma predominância de microrganismos acidogênicos. Neste caso, a acetogênese ocorrerá em um reator posterior, juntamente com microrganismos homoacetogênicos e metanogênicos que utilizam H₂, podendo assim haver uma contribuição para a otimização do processo de conversão de propionato e butirato à acetato.

3.4 EFEITO DA TEMPERATURA EM SISTEMAS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

A temperatura influencia diretamente as propriedades químicas das substâncias. A velocidade das reações químicas é o principal fator afetado pela variação de temperatura. Com isso, o crescimento dos microrganismos que depende de reações químicas também será afetado pela variação de temperatura. A temperatura influencia a velocidade de crescimento e quantidade total dos microrganismos. As variações de temperatura também podem afetar os processos metabólicos dos microrganismos bem como a morfologia celular (PELCZAR et al., 1980).

² GUJER, W.; ZEHNDER, A.J.B. (1983). Conversion Proceses in Anaerobic Digestión. Water Science Technology, v.15, p.127-67.

³ BOONE, D.R.; BRYANT, M.P. (1980) Propionate-Degrading Bacterium, Syntrophobacter Wolinii sp., from Methanogenic Ecosystems. Applied Environmental Microbiology, v.40, n.3, p.626-32.

⁴ KOCH, M.; DOLFING, J.; WURHMANN, K.; ZENDER, A.J.B. (1983). Pathways of Propionate Degradation by Enriched Methanogenic Cultures. Applied Environmental Microbiology, v.45, n.4, p.1411-14.

MADIGAN et al. (1996) relatam que existem três temperaturas referenciais para cada espécie de organismos, denominadas Temperaturas Cardinais, são elas: temperatura mínima, temperatura ótima e temperatura máxima de crescimento. A temperatura mínima estabelece o limite mínimo abaixo do qual não há crescimento. Já na temperatura ótima, a taxa de crescimento pode atingir o valor máximo. A temperatura máxima baliza limite máximo, acima do qual não há crescimento. Os autores relatam ainda que a temperatura ótima localiza-se próxima à temperatura máxima de crescimento. Portanto, quanto mais a temperatura de operação se distanciar da temperatura máxima menor será a taxa de crescimento.

De acordo com PELCZAR et al. (1980), os microrganismos são classificados nos seguintes grupos em relação à faixa de temperatura:

- psicrófilicos: possuem temperatura ótima de crescimento situada na faixa de 15 a 20°C, embora algumas espécies consigam se desenvolver em temperaturas inferiores à 0°C;
- mesófilicos: com temperatura ótima de crescimento situada na faixa de 25 a 40°C;
- termófilicas: possuem temperatura ótima de crescimento entre 45 e 60°C.

FORESTI (1994) comenta que possivelmente a faixa mesofílica represente a temperatura ótima de crescimento para a maioria dos microrganismos que participam da degradação anaeróbia de resíduos orgânicos.

3.4.1 Efeito da Temperatura na Cinética dos Processos Biológicos

O efeito da temperatura afeta os seguintes parâmetros cinéticos dos processos anaeróbios: velocidade de remoção de substrato, velocidade específica de crescimento, decaimento, produção de biomassa e a concentração de substrato

para a velocidade específica de crescimento a meia velocidade da taxa máxima (SPEECE, 1996).

FORESTI (1994) relatou as consequências que podem ocorrer no desempenho de um reator anaeróbio quando há diminuição da temperatura, a saber:

- desequilíbrio entre a produção e consumo de produtos intermediários;
- diminuição da constante da taxa específica de utilização do substrato das populações metanogênicas;
- diminuição brusca da taxa de hidrólise de proteínas, lipídios e particulados.

A influência da temperatura na constante de velocidade de uma reação química foi estabelecida por VAN'T HOFF em 1887 e posteriormente, de forma independente, por ARRHENIUS em 1889. Esta relação denominada equação de VAN'T HOFF – ARRHENIUS é descrita seguinte equação:

$$k = F \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.53)$$

em que:

k é a constante de velocidade da reação;

F é o fator de frequência;

E_a é a energia de ativação;

R é a constante dos gases ideais, $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$ ($1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$);

T é a temperatura em $^\circ\text{K}$.

Aplicando-se logaritmo natural na equação (3.53), a taxa de variação da velocidade de reação com o tempo será dada por:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (3.54)$$

Integrando-se a equação (3.54) nos limites de T_1 e T_2 , tem-se:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (3.55)$$

em que:

$T_2 - T_1$ é a variação de temperatura;

k_{T_1} é a constante de velocidade de reação para temperatura T_1 ;

k_{T_2} é a constante de velocidade de reação para temperatura T_2 .

Segundo METCALF & EDDY (1991), em sistemas de tratamento de esgotos o valor de E_a está situado na faixa de 8400 a 84000 J.mol⁻¹ (2000 a 20000 cal.mol⁻¹). Como nesses sistemas a temperatura de trabalho é próxima a temperatura ambiente, o termo $E_a/RT_1 T_2$ pode ser considerado constante (C). Portanto, a equação (3.55) pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = e^{C(T_2 - T_1)} \quad (3.56)$$

O termo e^C é comumente denominado na engenharia sanitária como coeficiente de temperatura (θ). Com isso, chega-se a equação largamente utilizada em processos biológicos de tratamento de esgoto para correção da velocidade específica de utilização de substrato de acordo com a temperatura de trabalho.

$$k_{T_2} = k_{T_1} \theta^{(T_2 - T_1)} \quad (3.57)$$

METCALF & EDDY (1991), HENZE & HARREMÖES (1983) e VIRARAGHAVAN & VARADARAJAN (1996) apresentaram valores para o coeficiente θ de acordo com o processo biológico adotado, conforme é apresentado na TABELA 3.2.

TABELA 3.2: Valores típicos do coeficiente de temperatura (θ) para alguns processos biológicos

Processo	θ
Lodos ativados	1,02
Lagoas Aeradas	1,08
Filtros biológicos	1,08
Digestores anaeróbios de lodos	1,11
Tanques Sépticos	1,07

O'ROURKE⁵ (1968) apud FORESTI (1994) estudou o efeito da temperatura na cinética da digestão anaeróbia de lodo de esgoto e constatou que o valor de θ também varia com a composição do substrato. Nesse estudo a decomposição de lipídios foi a etapa limitante do processo, onde os tempos de detenção celular encontrados para as temperaturas 35°C, 25°C, 20°C e 15°C foram 4, 10, 12 e maior que 60 dias, respectivamente.

SPEECE (1996) comenta que os processos anaeróbios são mais sensíveis às variações de temperatura que os processos aeróbios. O autor apresentou a Figura 3.2 para mostrar a dependência da velocidade da atividade da biomassa em sistemas aeróbios e anaeróbios, com a temperatura e a concentração de substrato. Também foram apresentados os coeficientes r e K_s do modelo cinético de Monod. No sistema aeróbio o valor de r diminuiu de 8 d⁻¹ para 6,6 d⁻¹, para variação da temperatura de 20 °C para 10 °C, enquanto que K_s foi elevado de 22 para 45 mg/L. Entretanto, essas variações foram superiores no sistema anaeróbio, em que a mudança de temperatura de 35 °C para 25 °C provocou uma redução de r de 6,7 d⁻¹ para 4,6 d⁻¹ e elevação em K_s de 164 para 930 mg/L. Como se pode perceber, para o sistema aeróbio alimentado com uma concentração de substrato de 100 mg/L, uma mudança de temperatura de 20 °C para 10 °C, implicou numa queda de 80 para 60% da velocidade de metabolismo

⁵ O'ROURKE, J.T. (1968) Kinetics of Anaerobic Treatment at Reduced Temperature. PhD. Dissertation, Stanford University.

potencial. No sistema anaeróbio, uma variação de temperatura de 35 para 25°C, proporcionou uma queda de 30 para 5% na taxa de metabolismo potencial.

FIGURA 3. 2: Unidade de taxa de atividade para aeróbios e anaeróbios em função da temperatura e concentração de substrato.

Fonte: SPEECE (1996)

Segundo SPEECE (1996), a sensibilidade à temperatura aumenta com a taxa de carregamento. A taxa de metabolismo das bactérias acidogênicas é menos sensível a variação de temperatura quando comparadas com as metanogênicas. A Figura 3.3 apresenta as variações de ácidos voláteis, DQO e de produção de gás, de um reator anaeróbio operado com carregamento orgânico constante e submetido a uma queda brusca de temperatura. Observa-se que na ocorrência da queda de temperatura, houve uma significativa redução na eficiência de remoção de DQO decorrente da inibição dos microrganismos metanogênicos. Entretanto, a redução de conversão da matéria orgânica a ácidos voláteis foi menos significativa. O aumento da concentração de ácidos voláteis no sistema, pode superar sua capacidade de tamponamento, promovendo assim uma queda do pH e, como consequência, o reator poderá entrar em colapso.

FIGURA 3. 3: Resposta de um filtro anaeróbico submetido a uma redução brusca de temperatura

FONTE: STOVER et al (1994) apud SPEECE (1996).

SCHMIT & DAGUE (1993) estudaram a digestão anaeróbia de resíduos de suínos através de reatores em batelada, para temperatura de 20°C. O objetivo desse estudo foi comparar os resultados com dados obtidos pelo pesquisador Pidaparti's, que efetuou o mesmo experimento com temperaturas de 35°C e 25°C. Os tempos de ciclo adotados foram: 6, 9 e 12 dias. Os reatores que trabalharam com temperatura de 35°C e 25°C, praticamente obtiveram a mesma eficiência de remoção de DQO, aproximadamente 70%. Durante a operação do sistema a 20°C com carregamento orgânico variando de 0,9 g/L.d⁻¹ a 5 g/L.d⁻¹, a eficiência de remoção de DQO situou-se em torno de 50%, entretanto, quando o tempo de detenção hidráulico foi elevado para 12 dias, a remoções foram semelhantes para temperaturas de 35°C e 20°C.

NDON & DAGUE (1994) estudaram o tratamento de substrato sintético à base de leite em pó, com concentrações de 1000, 800, 600 e 400 mg/L,

temperaturas de 35, 25, 20 e 15°C e tempos de detenção hidráulica de 48, 24, 16 e 12 horas. O sistema utilizado foi composto por reatores anaeróbios sequenciais em batelada. A remoção de substrato manteve-se acima de 90 %, quando o sistema foi operado com tempos de ciclo de 48 e 24h para temperaturas que variavam de 15 a 35°C. Nos experimentos que utilizaram θ_h de 16 e 12h e temperatura de 15°C, a remoção ficou acima de 85% para as concentrações de DQO afluente de 600 e 400mg/L. Entretanto, para as concentrações de 1000 e 800mg/L o sistema apresentou uma perda significativa de lodo no efluente levando a interrupção da operação.

SPEECE (1996) apresenta alguns estudos de casos em que houve acentuada redução na eficiência de remoção de substrato com a diminuição da temperatura. Em um dos casos foi observada uma redução de 34% na performance de um sistema anaeróbio tratando suco de maçã, quando esse foi submetido a uma diminuição de temperatura de 30 para 25°C. Num outro caso foi estudado o efeito da temperatura e sobrecarga, na performance de um reator de filme fixo tratando resíduos derivados de feijão. Foi observada uma redução de 37% na taxa máxima de carregamento, quando a temperatura mudou de 35 para 30°C. A diminuição da taxa chegou a 75% quando a temperatura atingiu 25°C.

3.4.2 Efeito da Temperatura na Transferência de Massa em Sistemas Heterogêneos

OKEY & ALBERTSON (1989), através de uma revisão da literatura, observaram que a equação de ARRHENIUS não representa satisfatoriamente o efeito da variação de temperatura em sistemas aeróbios de nitrificação com filme fixo. Os pesquisadores relataram que as mudanças nas taxas de reação com a variação temperatura, pareciam ser controladas pela quantidade de substrato que alcançava os sítios de reações e não pelas mudanças nas taxas de conversão.

Portanto, os pesquisadores já sinalizavam que também havia influência de fenômenos de transferência de massa.

PAVLOSTATHIS & GIRALDO-GOMEZ (1991) apud SPEECE (1996) constataram que a relação entre a taxa de utilização de substrato observada e a temperatura, pode ser explicada através da limitação à transferência de massa. Os pesquisadores supõem que os transportes convectivo e difusional de solutos, são moderadamente dependentes da temperatura quando comparados com reações biológicas, ou seja, a magnitude dos efeitos da temperatura nos coeficientes cinéticos é muito superior à variação dos coeficientes de transferência de massa.

A Figura 3.4 apresenta resultados que demonstram a dependência da atividade metanogênica, temperatura e configuração do reator. Reatores de leitos fluidificados apresentam menor dependência da temperatura quando comparados com outros sistemas anaeróbios. Possivelmente, o fato destes sistemas serem operados com velocidades superficiais superiores aos demais, provoca uma redução da camada líquida estagnada e conseqüentemente uma redução da limitação à transferência de massa.

FIGURA 3. 4: Efeito de uma curta variação de temperatura na atividade metanogênica de diferentes reatores.

FONTE: PAVLOSTATHIS & GIRALDO-GOMEZ (1991) apud SPEECE (1996)

Os estudos realizados por PAVLOSTATHIS & GIRALDO-GOMEZ (1991) apud SPEECE (1996) e LENS et al. (1993) serviram de fundamentos para VAN LIER et al. (1996) estudarem o efeito da temperatura na conversão de ácidos voláteis a metano em temperatura termofílica. Os pesquisadores investigaram a hipótese de que, apesar da imobilização de bactérias termofílicas aumentar a resistência à transferência de massa, há um ganho com relação à estabilidade em mudanças de temperatura. Esse aumento de estabilidade é devido ao fato de que a taxa de conversão máxima é determinada pela limitação à difusão de substrato. Portanto, o sistema provavelmente, trabalha com uma taxa de conversão inferior e consequentemente, sofre menos influência das mudanças de temperatura.

Nos estudos de VAN LIER et al (1996) foram utilizados lodos metanogênicos granulados e dispersos. Os ensaios foram realizados em reatores do tipo batch e fluxo contínuo (UASB). O substrato utilizado foi composto por uma mistura de sacarose, acetato, propionato e butirato nas proporções 3:1:1:1 em DQO. Os autores confirmaram a forte influência da temperatura na velocidade de conversão dos ácidos voláteis. Foi constatado que a suscetibilidade para flutuações de temperatura diminuiu significativamente com o emprego de biomassa imobilizada. Essa constatação pode ser atribuída a limitação de substrato, devido a resistência à difusão nos grânulos.

Os autores afirmaram que a profundidade de penetração do substrato no grânulo, depende dos seguintes fatores:

- concentração de substrato na fase líquida;
- tamanho e forma dos grânulos
- densidade e distribuição da biomassa ativa nos grânulos;
- temperatura que determina a atividade máxima no grânulo.

A Figura 3.5 mostra que se a taxa de conversão de substrato nas camadas mais externas dos grânulos, for superior a taxa de transferência de massa para as

camadas mais internas, apenas uma parcela do grânulo contribuirá para o processo de conversão. Apresenta-se o possível perfil da concentração de acetato, em um grânulo de lodo termofílico, com diâmetro de aproximadamente 3,5 mm, para temperaturas de 45 °C, 55 °C e 65°C. O perfil foi elaborado considerando-se modelo cinético do tipo MONOD. O efeito da temperatura na velocidade de utilização de substrato foi determinado através de uma equação derivada de VAN'T HOFF – ARRHENIUS, apresentada por PAVLOSTATHIS & GIRALDO-GOMEZ (1991) apud SPEECE (1996).

Os autores concluíram que a formação de grânulos espessos e a baixa concentração de substrato efluente do sistema aumentam a resistência à transferência de massa. Contudo, havendo uma baixa atividade específica do lodo, há um ganho na estabilidade do sistema para variações de temperatura (VAN LIER et al., 1996).

FIGURA 3. 5: Possíveis perfis de concentração de acetato em um grânulo de lodo termofílico para temperaturas de 45 °C, 55 °C e 65°C.

FONTE: VAN LIER et al. (1996)

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão bibliográfica mostra que apesar de existir na literatura muitos trabalhos que discutem o efeito da temperatura em unidades de tratamento biológico de águas residuárias, ainda há grande controvérsia com relação à influência da temperatura no seu desempenho global. Poucos trabalhos têm abordado o problema pela ótica da transferência de massa, dificultando assim uma análise comparativa desse efeito nos diversos tipos de sistemas, principalmente os que utilizam células imobilizadas.

Portanto, a otimização do desempenho dessas unidades também passa pelo conhecimento aprofundado do efeito da temperatura nos fenômenos de transferências de massa e nos parâmetros cinéticos dos reatores biológicos de leito fixo utilizados no tratamento de águas residuárias.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A estratégia adotada para investigação dos efeitos da temperatura nos sistemas anaeróbios com células imobilizadas em espuma de poliuretano, foi dividir o projeto em quatro subprojetos. A TABELA 4.1 apresenta os subprojetos e seus respectivos objetivos.

No Subprojeto I foram realizados experimentos preliminares com os objetivos de verificar a viabilidade técnica de operação de um sistema de tratamento anaeróbio em duas fases utilizando reatores tubulares horizontais, caracterizar o efluente do reator acidogênico e verificar a influência da temperatura no desempenho do reator acidogênico. A caracterização do efluente do reator acidogênico possibilitou sua síntese para o uso nas demais etapas do trabalho, eliminando a operação posterior desse reator.

O Subprojeto II pôde ser executado de forma independente. Seu objetivo foi determinar os coeficientes de difusividade do substrato na faixa de temperatura de 15°C a 35°C. Os experimentos foram realizados em frascos erlenmeyers submetidos à agitação em mesa rotativa com controle de temperatura.

A execução dos Subprojetos III e IV, ocorreu simultaneamente devido à necessidade de operação dos cinco reatores do tipo RAHLF. Os reatores foram alimentados com substrato acidificado sintético simulando o efluente do reator acidogênico, usado no Subprojeto I. Foi feito um planejamento fatorial para dimensionar o número de experimentos. Inicialmente, foram escolhidos quais os

fatores que deveriam ser cruzados e em seguida estabelecidos os níveis de variação de cada fator. O detalhamento deste planejamento será apresentado adiante.

TABELA 4. 1 - Subprojetos propostos para o estudo do efeito da temperatura no RAHLF

	SUBPROJETOS	OBJETIVOS
I	Operação e Monitoramento de um sistema anaeróbio em duas fases	<ul style="list-style-type: none"> - Verificar a viabilidade do uso do RAHT com pré-tratamento do esgoto sanitário sintético; - Caracterizar o efluente do RAHT; - Investigar o efeito da variação de temperatura no desempenho do RAHT; - Comparar o desempenho de dois reatores RAHLF preenchidos com biopartículas de 5mm e 10mm.
II	Estudo do Efeito da Temperatura na Resistência à Transferência de Massa Interna	<ul style="list-style-type: none"> - Investigar e quantificar o efeito da temperatura no coeficiente de difusão do substrato (D_e).
III	Estudo do Efeito da Temperatura nos Coeficientes Cinéticos	<ul style="list-style-type: none"> - Investigar o efeito da temperatura nos parâmetros cinéticos aparentes.
IV	Operação e Monitoramento do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo submetido a variações de temperatura alimentados com efluente sintético do RAHT	<ul style="list-style-type: none"> - Investigar o comportamento do reator trabalhando em diferentes temperaturas;

4.2 INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

4.2.1 Instalações Experimentais do Subprojeto I

A aparelhagem experimental utilizada nessa fase preliminar, foi composta por Reator Acidogênico Horizontal Tubular (RAHT) seguido de dois Reatores Metanogênicos (RM1 e RM2) do tipo RAHLF operados em paralelo. Também

foi instalado um decantador com volume de 800 mL após o reator acidogênico onde se coletava o efluente para alimentação dos reatores RAHLF.

O reservatório com substrato foi mantido durante todo o período no interior de geladeira, à temperatura de aproximadamente 5°C, com o objetivo de minimizar sua degradação. Desse reservatório o afluente foi bombeado através de bomba peristáltica em mangueira de silicone com diâmetro interno de 3 mm. O comprimento de mangueira adotado foi capaz de promover troca de calor suficiente para garantir a temperatura de trabalho estabelecida na fase experimental. Com isso não houve necessidade de se adotar banho-maria para elevar a temperatura do afluente.

Os reatores utilizados foram confeccionados com as mesmas características físicas. Entretanto, no RAHT não foi introduzido leito para fixação dos microrganismos. Já nos reatores RAHLF foram introduzidas biopartículas composta por suportes cúbicos de espuma poliuretano com lodo anaeróbio imobilizado. A seguir são descritas as características de cada reator:

Material: Tubo em acrílico transparente

Comprimento total (L_t): 104,0cm

Diâmetro interno (D): 5,2cm

Pontos de saídas de gás: 5 unidades localizadas na geratriz superior do tubo nas posições $L/D = 2, 6, 10, 14$ e 20 .

Pontos de amostragens intermediários: 4 unidades ($L/D = 4, 8, 12$ e 16)

Volume total: 2209mL

Os reatores foram montados em um painel e mantidos no interior de incubadora (Figura 4.1), onde houve controle da temperatura de acordo com o planejamento experimental descrito nos itens posteriores.

Na Figura 4.2 é mostrado uma vista ortográfica de um dos reatores utilizado neste trabalho. A Figura 4.3 apresenta uma fotografia do painel de montagem do conjunto experimental.

FIGURA 4. 1: Câmara Incubadora e Geladeira de Armazenamento do Substrato

FIGURA 4. 2: Vista Frontal de um Reator

FIGURA 4. 3: Pannel de Reatores Instalado dentro da Câmara Incubadora

4.2.2 Instalações Experimentais do Subprojeto II

Foi empregada a metodologia de “banho finito”, descrita por SILVA et al. (1988). As biopartículas obtidas nos reatores RAHLF foram inativadas e introduzidas em frascos erlenmeyers submetidos à agitação em mesa rotativa com controle de temperatura.

O monitoramento do decaimento da concentração de substrato nos erlenmeyers foi realizado através da determinação de condutividade do meio líquido. Para isso foi utilizado um sistema de aquisição de dados portátil acoplado a uma calculadora da TEXAS INSTRUMENTS, modelos CBL I e TI89, respectivamente. O eletrodo para determinação foi fabricado por VERNIER SOFTWARE & TECHNOLOGY.

A Figura 4.4 mostra o desenvolvimento de um experimento para determinação da variação temporal da concentração de substrato, em erlenmeyer com biopartículas, submetido à agitação.

FIGURA 4. 4: Conjunto Experimental para Realização dos Ensaios de Difusividade

4.2.3 Instalações Experimentais dos Subprojetos III e IV

O conjunto experimental utilizado nos Subprojetos III e IV, foi composto por cinco reatores do tipo RAHLF idênticos aos utilizados no subprojeto I (Figuras 4.1 e 4.2). Os reatores foram mantidos em câmaras incubadoras com controle de temperatura. Foram alimentados com o esgoto acidificado sintético, mantido em geladeira durante todo o período experimental. Para cada reator foi estabelecido um valor de velocidade superficial e, conseqüentemente, a taxa de carregamento orgânico volumétrico. Durante todos os experimentos, apenas houve variação da temperatura. A faixa de temperatura escolhida para a realização do estudo foi de 15°C a 35°C, com variações a cada 5°C.

4.3 SUBSTRATO SINTÉTICO

O substrato utilizado no desenvolvimento do subprojeto I foi pesquisado por TORRES (1992), com composição semelhante ao esgoto doméstico. SOUSA (1996), SARTI (1998), entre outros, comprovaram a viabilidade do uso deste substrato, através de pesquisas realizadas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos. Além das características de semelhança com o esgoto doméstico, outros fatores que também contribuíram decisivamente para sua escolha foram: a eliminação do risco de contaminação do operador e a facilidade de preparo. Sua composição está apresentada na Tabela 4.2, onde são descritas as contribuições, em percentual de DQO, dos compostos orgânicos utilizados (proteínas, carboidratos e lipídeos). A contribuição em proteínas foi obtida através da adição de extrato de carne. Os carboidratos foram obtidos através da adição de sacarose, amido comercial e celulose. Os lipídeos foram obtidos com adição de óleo de cozinha à base de soja. A DQO bruta do esgoto sintético será de aproximadamente 560mg/L.

TABELA 4.2- Composição orgânica do substrato sintético (TORRES, 1992)

Fração Orgânica	Percentagem da DQO (%)	Composto Orgânico
Proteínas	50	Extrato de carne em pó
Carboidratos	40	Sacarose (20%)
		Amido comercial (60%)
		Celulose em pó (20%)
Lipídeos	10	Óleo de soja

As alíquotas de extrato de carne, celulose e sacarose foram pesadas previamente e adicionadas diretamente ao substrato por via seca. Apenas o amido comercial necessitou ser dissolvido em 100 mL de água e fervido durante 3 minutos, antes de ser adicionado. Os procedimentos de preparo estão apresentados na Tabela 4.3.

O substrato também foi enriquecido com soluções de sais minerais. TORRES (1992) pesquisou quais são as concentrações aproximadas desses

constituintes no esgoto sanitário real, com o objetivo de sintetizar um substrato com características semelhantes. A Tabela 4.4 apresenta as concentrações de sais minerais usadas na composição do substrato sintético.

TABELA 4.3: Resumo dos procedimentos adotados para preparo do esgoto sintético

Constituinte	Quantidade adicionada por litro de esgoto	Observações
Extrato de carne em pó	207,9 mg	Pesar previamente alíquotas de uso diário
Sacarose	35,7 mg	Pesar previamente alíquotas de uso diário
Amido comercial	112,5 mg	Misturar em 100mL de água e ferver por 3min
Celulose em pó	41,1 mg	Pesar previamente alíquotas de uso diário
Óleo de soja	0,055 mL	Emulsionar com detergente através de agitação com bastão de vidro
Sais minerais	5,0 mL	Solução estoque
Bicarbonato de Sódio	200,0 mg	Pesar previamente alíquotas de uso diário
Detergente	0,30 mL	-

TABELA 4. 4- Concentração de sais minerais do substrato sintético

Sais Minerais	Concentração (mg/L)
NaCl	250,0
MgCl ₂ .6H ₂ O	7,0
CaCl ₂ .2H ₂ O	4,5

No caso dos sais minerais (NaCl, MgCl₂.6H₂O, CaCl₂.2H₂O), foi preparada uma solução estoque cujas concentrações determinadas por estequiometria estão apresentadas na Tabela 4.5. Estas concentrações foram determinadas de maneira a se obter a concentração desejada através da adição de 5mL por litro de substrato sintético. A alíquota de bicarbonato de

sódio(NaHCO_3) foi de 200 mg/L com forma de proporcionar uma alcalinidade ao esgoto sintético de 120 mg CaCO_3 /L.

TABELA 4. 5 - Concentrações de sais minerais da solução estoque

Sais Minerais	Concentração (g/L)
NaCl	5,00
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,40
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,90

O substrato utilizado na alimentação dos reatores dos subprojetos III e IV, foi sintetizado com o objetivo de simular efluente de reator acidogênico horizontal tubular (RAHT), tratando esgoto sanitário sintético de acordo com resultados obtidos por BARBOZA et al. (2001). A Tabela 4.6 apresenta a composição média do substrato sintético. O substrato foi preparado diariamente e mantido em geladeira a 5°C.

TABELA 4.6: Composição média do substrato sintético

Constituinte		Concentração
Ácidos voláteis	Ácido acético	72 mg/L
	Ácido propiônico	21 mg/L
	Ácido butírico	2 mg/L
Proteínas	Extrato de carne em pó	144 mg/L
Carboidratos	Sacarose	5,7 mg/L
	Amido Comercial	17,5 mg/L
	Celulose em pó	6,6 mg/L
Lipídeos	Óleo de soja	5 mg/L
Amônia		21 mg/L

A DQO bruta do esgoto sanitário sintético pré-acidificado foi aproximadamente 300mg/L. O substrato foi também enriquecido com sais

minerais (NaCl 150,0mg/L, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 4,2mg/L, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 2,7mg/L, $NaHCO_3$ 120,0mg/L) e detergente (0,18mL/L).

4.4 BIOPARTÍCULAS

As características das biopartículas que foram utilizadas como leitos fixos dos reatores RAHLF foram:

Material de suporte: espuma de poliuretano com densidade de 23kg/m³

Dimensões: cubos com 5 mm e 10 mm de lado no subprojeto I e apenas cubos de 10mm de lado nos demais subprojetos.

Inóculo: lodo de reator anaeróbico do tipo manto de lodo de fluxo ascendente utilizado no tratamento de efluente de abatedouro de aves.

A metodologia de preparo das biopartículas foi desenvolvida por ZAIAT et al. (1994). Tal metodologia consiste em introduzir os suportes cúbicos de espuma de poliuretano num reservatório contendo lodo anaeróbico macerado. É importante garantir a total imersão dos suportes, por um período de 24 horas.

Nos ensaios preliminares (subprojeto I), os reatores RAHLF receberam 14 gramas de espuma seca que foram inoculadas com o lodo anaeróbico. Entretanto, nos ensaios posteriores (subprojetos III e IV), foram introduzidos 30,48 gramas de espuma, o que corresponde ao volume de 1325 mL, como forma de garantir a porosidade de 40% do leito em cada reator. O volume total de cada reator foi igual a 2209mL.

4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico-químicas que foram realizadas nesta pesquisa estão apresentadas, juntamente com os métodos utilizados para suas determinações, na

Tabela 4.7. A frequência das análises será apresentada posteriormente nas experimentações específicas onde serão utilizadas.

TABELA 4. 7 - Parâmetros analisados e referências bibliográficas dos métodos.

Parâmetro	Método	Referência Bibliográfica
pH (unidade)	Potenciométrico	APHA; AWWA; WPCF (1997)
Temperatura (°C)	Medida direta	
DQO (mg/L)	Colorimétrico	
Sólidos (mg/L)	Gravimétrico	
Composição do Gás (%)	Cromatografia	
Amônia (mgNH ₄ ⁺ /L)	Destilação	
Ácidos Voláteis (mg/L)	Cromatografia	MORAES et al. (2000)
Ácidos Voláteis (mgHAc/L)	Titulométrico	DILLALO & ALBERTSON (1961)
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	Titulométrico	RIPLEY et al. (1986)
Proteínas (mg/L)	Colorimétrico	Método de LOWRY modificado por PETERSON (1977)
Carboidratos (mg/L)	Colorimétrico	DU BOIS et al. (1956)
Lípídeos (mg/L)	Colorimétrico	BLUNDI (1988)
Vazão (L/d)	Volumétrico	-
Produção de gás (mL)	Deslocamento de líquido	-

4.6 EXAMES MICROBIOLÓGICOS

Os exames microbiológicos do lodo anaeróbio, foram realizados através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O microscópio ótico foi da marca Olympus, modelo BH2, enquanto que o microscópio de varredura digital, da marca Zeiss, modelo DSM-960.

Os exames através de MEV seguiram a metodologia do Hexametildisilazano (HMDS) apresentada por NATION e adaptada para filmes bacterianos por ARAÚJO (1994). Esta metodologia que possibilita a observação de biopartículas em microscópio de varredura, é constituída de três etapas básicas: fixação, desidratação e secagem das células.

4.7 DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS

4.7.1 Ensaios Preliminares (Subprojeto I)

Como mencionado anteriormente, o conjunto experimental utilizado nessa fase preliminar, foi composto por Reator Acidogênico Horizontal Tubular (RAHT) seguido de dois Reatores Metanogênicos (RM1 e RM2) do tipo RAHLF operados em paralelo. O RAHT foi alimentado com substrato sintético simulando esgoto sanitário, com concentração média em DQO bruta de 560 mg/L. O efluente do RAHT foi dividido igualitariamente para alimentação dos reatores do tipo RAHLF. O tempo de detenção hidráulica do RAHT foi igual a 4 horas, enquanto que cada reator metanogênico foi operado com 8 horas.

A diferença básica entre os reatores do tipo RAHLF foi o tamanho das biopartículas do leito, cubos 5 mm e 10 mm para os reatores RM1 e RM2, respectivamente. O experimento teve duração de 72 dias. Inicialmente foi dada partida no RAHT, e a partir do 34º dia os reatores metanogênicos entraram em operação. As temperaturas de operação foram: 25º C do início até o 56º dia; 20º C no período de 56º ao 63º dia; e 15º C no período do 63º ao 72º dia.

4.7.1.1 Análises Físico-químicas e exames microscópicos realizados nos ensaios preliminares

As análises físico-químicas e exames microbiológicos realizados na fase preliminar estão descritos na Tabela 4.8.

TABELA 4. 8 – Frequência das análises físico-químicas e exames microscópicos realizados nos Subprojeto I

Parâmetro	Frequência
pH	diariamente
Temperatura	
Vazão	
Composição do gás	3 vezes por semana
Ácidos voláteis totais	
Alcalinidade a bicarbonato	
DQO bruta	
DQO filtrada	
SSV	1 vez por semana
Microscopia ótica	2 vezes
Ácidos voláteis por cromatografia	2 vezes por semana a partir do início de operação dos reatores metanogênicos
Proteínas	
Carboidratos	
Lipídeos	
Amônia	

4.7.2 Transferência de Massa Intraparticular (Subprojeto II)

O estudo de transferência de massa intraparticular foi realizado através da metodologia estabelecida por SILVA et al. (1988). Esta metodologia denominada “banho finito”, tem o objetivo de determinar indiretamente a difusividade efetiva em regime transiente com resistência externa desprezível. A determinação é feita através das curvas de variações de concentração de substrato no meio líquido em função do tempo.

4.7.2.1 Procedimento Experimental dos Ensaios de Difusividade

As biopartículas objeto do estudo foram coletadas nos reatores RAHLF de bancada, que foram alimentados com o substrato sintético. O meio suporte foi espuma de poliuretano, com densidade de 23 kg/m^3 , na forma de cubos medindo 10 mm de aresta, aproximadamente.

A inativação das biopartículas foi realizada através de um banho em solução de etanol 50%, por um período de 2 horas de acordo com metodologia de GIANOTTI et al. (1996).

As partículas com células desativadas e o substrato, foram colocados nos erlenmeyers. Os volumes introduzidos em cada frasco foram de 13 e 100 mL, de partículas e substrato, respectivamente. A relação volume de partículas/volume de substrato foi mantida em 0,13, conforme descrito por VELA et al. (1996).

Os ensaios foram realizados a velocidade de rotação de 250 rpm, com duração de 10 minutos. O eletrodo de condutividade acoplado ao sistema de aquisição de dados, foi introduzido no erlenmeyer (Figura 4.5). O sistema de aquisição de dados foi programado para realizar leituras a cada 2 segundos, totalizando 300 medidas no intervalo de tempo de ensaio de 10 minutos. Após os ensaios, conectou-se o sistema de aquisição de dados ao microcomputador e através do software TI GRAPH LINK 89[®] da TEXAS INSTRUMENTS[®], transferiu-se os dados para as planilhas eletrônicas EXCEL 7.0[®] da Microsoft e ORIGIN 5.0[®] da Microcal.

Os substratos escolhidos para a realização dos ensaios de difusividade foram: substrato sintético simulando esgoto sanitário; substrato sintético simulando efluente do reator acidogênico; e solução de ácido acético com concentração de 1000 mg/L. As temperaturas de trabalho escolhidas para realização dos estudos foram: 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C e 35°C. Em cada temperatura adotada e para cada substrato, foram realizados dois ensaios semelhantes.

FIGURA 4. 5: Ensaio de Difusividade através da Determinação da Condutividade.

As determinações das concentrações de substrato no meio líquido foram feitas de forma indireta, através do acompanhamento da condutividade. Para isso foram realizados ensaios iniciais com cada substrato adotado, onde se verificou a relação linear entre concentração de substrato e condutividade. Os coeficientes de correlação linear (R^2) encontrados foram de 0,997, 0,993 e 0,990, para os substratos solução de ácido acético, substrato sintético simulando efluente acidogênico e substrato sintético simulando esgoto sanitário, respectivamente. Portanto, foi considerado que a variação da concentração do substrato em DQO obedece a uma relação linear com a condutividade. A concentração em DQO no tempo t de ensaio foi determinada por:

$$DQO_t = DQO_0 \cdot \frac{I_t}{I_0} \quad (4.1)$$

em que:

DQO_t é a DQO no tempo t de ensaio;

DQO_0 é a DQO inicial;

I_t é a condutividade da solução no tempo t ;

I_0 é a condutividade inicial da solução.

4.7.3 Experimentos Realizados com o Conjunto de 5 reatores do Tipo RAHLF

4.7.3.1 Parâmetros Cinéticos (Subprojeto III)

O balanço de massa em um reator RAHLF de bancada, considerando suas características de escoamento do tipo reator tubular ideal, baseado nos estudos realizados por CABRAL (1995) e DE NARDI et al. (1999), é apresentado a seguir:

$$R_{obs} = \frac{-\epsilon \cdot v_s}{D} \cdot \frac{dS_b}{d\left(\frac{L}{D}\right)} \quad (4.2)$$

em que:

R_{obs} é a velocidade global de reação;

ϵ é a porosidade do leito;

v_s é a velocidade superficial do líquido;

D é o diâmetro do RAHLF;

S_b é a concentração de substrato na fase líquida na posição L/D .

Os dados experimentais dos perfis ao longo dos reatores permitiram ajustes de equações que representam o modelo cinético de primeira ordem. Com o objetivo de normalizar a função foram utilizados parâmetros S_r que representam a concentração residual de substrato, em termos de DQO, para cada ajuste realizado. O modelo cinético de primeira ordem normalizado é dado por:

$$(S - S_r) = (S_0 - S_r) \cdot e^{-\alpha \left(\frac{L}{D}\right)} \quad (4.3)$$

em que:

L é o comprimento do reator;

D é o diâmetro do reator;

S é a concentração de substrato na posição $(\frac{L}{D})$ do reator;

S_0 é a concentração inicial de substrato;

S_r é a concentração residual de substrato.

O adimensional ∂ é dado por:

$$\partial = -\frac{K_1^{app} \cdot D}{\epsilon \cdot v_s} \quad (4.4)$$

em que:

K_1^{app} é a constante cinética aparente de primeira ordem;

v_s é a velocidade superficial de líquido no leito;

ϵ é a porosidade do leito.

Após a obtenção dos valores de K_1^{app} e S_r , através dos ajustes dos dados experimentais, utilizou-se o software STATISTIC[®] para análise das superfícies de respostas em função de v_s e da temperatura:

A eficiência de remoção de substrato para o modelo cinético de primeira ordem normalizado apresentado na expressão (4.4) é dada por:

$$Ef(\%) = \left(1 - \frac{S_r}{S_0}\right) \left(1 - e^{-\frac{K_1^{app} \cdot D}{\epsilon \cdot v_s} \cdot \left(\frac{L}{D}\right)}\right) \cdot 100 \quad (4.5)$$

4.7.3.2 Operação e Monitoramento dos Reatores (Subprojeto IV)

Os experimentos necessários para o estudo da transferência de massa na fase líquida e determinação dos parâmetros cinéticos intrínsecos, foram realizados simultaneamente com a operação do sistema, para isso elaborou-se um

planejamento fatorial de acordo com BARROS NETO et al. (1996). O planejamento possibilitou um cruzamento de experimentos, variando os fatores: temperatura e a velocidade superficial (v_s). Ambos fatores tiveram cinco níveis variação. As temperaturas foram de 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C e 35°C. As velocidades superficiais foram de 10,4; 20,8; 31,2; 41,6 e 52,0 cm/h. A Tabela 4.9 apresenta os 25 experimentos que foram realizados nesta etapa.

TABELA 4. 9 – Experimentos cruzados de acordo com o planejamento fatorial adotado

Velocidade Superficial (cm./h)	Temperatura (°C)				
	15	20	25	30	35
10,4	T ₁ V ₁	T ₂ V ₁	T ₃ V ₁	T ₄ V ₁	T ₅ V ₁
20,8	T ₁ V ₂	T ₂ V ₂	T ₃ V ₂	T ₄ V ₂	T ₅ V ₂
31,2	T ₁ V ₃	T ₂ V ₃	T ₃ V ₃	T ₄ V ₃	T ₅ V ₃
41,6	T ₁ V ₄	T ₂ V ₄	T ₃ V ₄	T ₄ V ₄	T ₅ V ₄
52,0	T ₁ V ₅	T ₂ V ₅	T ₃ V ₅	T ₄ V ₅	T ₅ V ₅

T₁, T₂, T₃, T₄ e T₅ são experimentos realizados nas temperaturas 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C e 35°C, respectivamente.

V₁, V₂, V₃, V₄ e V₅ são experimentos realizados nas v_s de 10,4; 20,8; 31,2; 41,6 e 52,0 cm/h, respectivamente.

O conjunto experimental foi composto por cinco reatores trabalhando em paralelo, com o objetivo de reduzir o período experimental total e também possibilitar uma v_s constante em cada reator. Houve variação da v_s apenas entre os reatores. A v_s de operação para cada reator foi dimensionada de forma a garantir um tempo de detenção hidráulica (θ_h) de 5 horas em um dos pontos de amostragem. Portanto, o reator RM1 foi operado, durante todo o experimento, com uma velocidade superficial (v_s) de 10,4 cm/h, garantindo um tempo de detenção no primeiro ponto de amostragem ($L/D=4$), igual a 5 horas. O segundo reator, o RM2, trabalhou com v_s igual a 20,8 cm/h, para manter um θ_h de 5 horas no segundo ponto de amostragem ($L/D=8$). A v_s de operação do reator RM3, foi de 31,2 cm/h, tendo um θ_h de 5 horas no terceiro ponto de amostragem ($L/D=12$). O reator RM4, teve v_s igual a 41,6 cm/h propiciando um θ_h de 5

horas no quarto ponto de amostragem ($L/D=16$). Por fim, o quinto reator RM5 foi operado com v_s igual a 52,0 cm/h, obtendo um θ_h igual a 5 horas no ponto de saída ($L/D=20$). A Tabela 4.10, resume os parâmetros de operação simultânea dos cinco reatores em cada temperatura.

TABELA 4.10 - Parâmetros de operação dos 5 reatores RAHLF

Parâmetros		Reatores				
		RM1	RM2	RM3	RM4	RM5
Velocidade	(cm/h)	10,4	20,8	31,2	41,6	52,0
Superficial (v_s)	(cm/s)	0,0029	0,0058	0,0087	0,0116	0,0139
θ_h (h)		25,0	12,5	8,3	6,25	5,0
Ponto de amostragem (L/D) onde $\theta_h = 5h$		4	8	12	16	20
Vazão	(mL/h)	84	168	252	336	420
	(L/d)	2,016	4,032	6,048	8,064	10,080

A operação do sistema foi dividida cinco etapas. As etapas foram estabelecidas em função da temperatura de trabalho. A sequência de execução das etapas, foi em ordem decrescente de temperatura. A etapa inicial correspondeu à execução de experimentos à temperatura de 35°C. Logo após sua finalização, foi iniciada a segunda etapa com redução da temperatura para 30°C.

A Tabela 4.11 apresenta as etapas de operação, os experimentos realizados em cada etapa e seu período de duração.

TABELA 4. 11 – Fases experimentais dos Subprojetos III e IV

Etapas	Experimentos	Duração (dias)
I	$T_5V_1, T_5V_2, T_5V_3, T_5V_4$ e T_5V_5	25
II	$T_4V_1, T_4V_2, T_4V_3, T_4V_4$ e T_4V_5	15
III	$T_3V_1, T_3V_2, T_3V_3, T_3V_4$ e T_3V_5	26
IV	$T_2V_1, T_2V_2, T_2V_3, T_2V_4$ e T_2V_5	24
V	$T_1V_1, T_1V_2, T_1V_3, T_1V_4$ e T_1V_5	30

4.7.3.3 Análises Físico-químicas e Exames Microbiológicos

As análises de DQO, alcalinidade e ácidos voláteis totais por titulação, durante as etapas experimentais, foram realizadas com amostras coletadas no afluente e no efluente de cada reator. Como já foi descrito anteriormente, o afluente foi comum para os cinco reatores, portanto, apenas uma análise de cada parâmetro representou o afluente de todos os reatores.

Os perfis de DQO, alcalinidade e ácidos voláteis totais por titulação e cromatografia, obtidos através de coletas de amostras ao longo dos reatores, foram realizados duas vezes em cada etapa experimental.

As análises físico-químicas realizadas em cada reator, juntamente com a frequência de execução, estão apresentadas na Tabela 4.12.

TABELA 4. 12 – Frequência das análises físico-químicas e exames microscópicos realizados nos Subprojetos III e IV

Parâmetro	Frequência
pH	Diariamente
Temperatura	
Vazão	
Composição do gás	3 vezes por semana
Ácidos voláteis totais	
Alcalinidade a bicarbonato	
DQO bruta	
DQO filtrada	
SSV	1 vez por semana
Microscopia ótica	1 vez ao final da primeira etapa experimental
Microscopia eletrônica de varredura	1 vez em cada etapa experimental

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A apresentação dos resultados segue uma seqüência diferente da realização dos experimentos. Inicialmente, são apresentados os resultados dos ensaios realizados com o sistema anaeróbio em duas fases, quando se discutem os resultados dos parâmetros de monitoramento do RAHT e a caracterização do seu afluente para posterior sintetização, com vista a sua utilização como afluente dos reatores metanogênicos. Também é feita uma discussão sobre o desempenho dos reatores metanogênicos RM1 e RM2, com distintos tamanhos de biopartículas, alimentados com efluente natural do RAHT. Os experimentos preliminares também permitiram realizar uma discussão preliminar sobre o comportamento dos reatores RAHT, RM1 e RM2, à temperatura de 25°C, 20°C e 15°C.

Na segunda etapa são apresentados os resultados da operação do conjunto de cinco reatores metanogênicos horizontais de leito fixo submetidos a temperaturas de operação de 35°C a 15°C e velocidades de 10,4 e 52,0 cm/h. Esses resultados serão utilizados nas etapas posteriores para as determinações dos coeficientes de transferência de massa interna e coeficientes cinéticos. Os resultados obtidos com exames microbiológicos do lodo anaeróbio, nas temperaturas adotadas, também serão apresentados e discutidos nessa etapa.

Na terceira etapa de discussão apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de determinação da difusividade no interior das biopartículas nas

diferentes temperaturas de trabalho, bem como para três distintos substratos: esgoto sanitário sintético, efluente sintético do RAHT e solução de ácido acético. Nessa etapa foi possível avaliar a metodologia adotada para determinação da difusividade através do método de determinação de condutividade em banho finito. Também foi possível estabelecer correlações entre os coeficientes de difusividades dos substratos utilizados com as temperaturas de operação dos reatores.

Por fim, são apresentados os resultados dos coeficientes cinéticos aparentes e concentrações residuais de substrato. Ainda foram determinadas a correlação desses coeficientes com as velocidades e temperaturas adotadas. De posse desses coeficientes e dos coeficientes de transferência de massa, foi estabelecido um modelo empírico-estatístico que relaciona a eficiência de remoção de substrato, em termos de DQO, em função da concentração residual de substrato e do coeficiente cinético aparente de primeira ordem.

5.2 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO SISTEMA ANAERÓBIO EM DUAS FASES UTILIZADO NA FASE EXPERIMENTAL PRELIMINAR.

A fase experimental preliminar teve duração de 72 dias. O reator RAHT trabalhou durante todo período experimental, já os reatores metanogênicos partiram após 33 dias do início de operação. Portanto, os resultados dos reatores metanogênicos se referem à escala temporal de todo o período experimental, ou seja, o 34º dia da fase experimental corresponde ao 1º dia de operação dos reatores RM1 e RM2. A seguir são apresentados os resultados dos parâmetros de monitoramento do sistema e respectivas discussões.

5.2.1 Parâmetros de Monitoramento do Sistema

5.2.1.1 Alcalinidade e pH

As variações temporais de pH e alcalinidade no efluente do reator acidogênico, conforme apresentado nas Figuras 5.1 e 5.2, indicam que a alcalinidade a bicarbonato introduzida no afluente foi suficiente para prevenir reduções significativas dos valores de pH. No período experimental correspondente à temperatura de 25°C, os valores de pH situaram-se no intervalo de 6,7 a 7,2. Na temperatura de 20°C o pH foi de 6,6 a 6,7, enquanto que na temperatura de 15°C os valores de pH situaram-se entre 6,7 e 7,0.

FIGURA 5. 1: Variação temporal de pH do efluente do RAHT.

A alcalinidade a bicarbonato no efluente variou 73 a 132 mgCaCO₃/L, com valor médio igual a 102 mgCaCO₃/L e desvio padrão de 13 mgCaCO₃/L. Nas demais etapas com temperaturas de operação de 20°C e 15°C, o comportamento foi semelhante. A alcalinidade média do efluente a 20°C foi de 97 mgCaCO₃/L com desvio padrão igual a 6 mgCaCO₃/L. A média quando a temperatura alcançou 15°C foi de 111 mgCaCO₃/L com desvio padrão de 7 mgCaCO₃/L. Portanto, o efluente do RAHT dispõe ainda de alcalinidade a

bicarbonato suficiente para a manutenção do pH na faixa considerada ótima para a metanogênese.

Embora SPEECE (1996) mencione que a faixa de pH ótima para reatores acidogênicos está situada entre 4,0 e 6,5, os resultados alcançados nesse trabalho mostram que o sistema teve comportamento satisfatório com valores de pH do reator acidogênico superiores ao citado na literatura. Constata-se que a maior parte dos trabalhos da literatura utilizou o sistema anaeróbico em duas fases para tratar esgotos industriais, cujas concentrações de DQO afluentes eram superiores a do esgoto sanitário. Possivelmente, os valores da relação alcalinidade a bicarbonato/DQO destes trabalhos eram inferiores ao encontrado no esgoto sanitário.

Durante a revisão bibliográfica foi encontrado apenas o trabalho de WANG (1994) que utilizou um reator hidrolítico para o tratamento de esgoto sanitário com DQO solúvel semelhante a esse trabalho. Apesar dos autores obterem bons resultados de desempenho do sistema, infelizmente, não foram apresentados dados relativos à alcalinidade e pH.

FIGURA 5. 2: Variação temporal da alcalinidade a bicarbonato no RAHT.

Os efluentes dos reatores metanogênicos apresentaram, durante todo período experimental, valores de pH superiores a 7,2 (Figura 5.3). Como

mencionado anteriormente, a partida dos reatores ocorreu no 34º dia da fase experimental. Na etapa inicial de partida o RM2 (leito com biopartículas cúbicas de 1cm de aresta) apresentou pequena superioridade nos valores de pH e de alcalinidade a bicarbonato comparados com RM1 (leito com biopartículas cúbicas de 0,5cm de aresta).

Após o período de partida dos reatores RM1 e RM2, os resultados de pH e alcalinidade apresentaram valores próximos, com o RM2 apresentando ligeira superioridade (Figura 5.3). Na temperatura de 25°C o pH do RM1 situou-se na faixa de 7,5 a 7,7, enquanto que o RM2 ficou entre 7,7 e 7,8. A mudança de temperatura para 20°C, provocou queda nos valores de pH para 7,2 e 7,3 em RM1 e RM2, respectivamente. A redução da temperatura de 20°C para 15°C não influenciou os valores de pH.

FIGURA 5. 3: Variação temporal de pH dos efluentes nos reatores metanogênicos.

A alcalinidade a bicarbonato após o período de partida manteve-se no intervalo de 167 a 194 mgCaCO₃/L para RM1 e 188 a 194 mgCaCO₃/L para RM2 (Figura 5.4). Quando a temperatura de trabalho foi de 20°C, a alcalinidade a bicarbonato sofreu redução para faixa de 141 a 163 mgCaCO₃/L e 164 a 179 mgCaCO₃/L, nos reatores RM1 e RM2, respectivamente. Na temperatura de

trabalho de 15°C, os valores de alcalinidade a bicarbonato foram semelhantes para ambos, situando-se no intervalo de 147 a 161 mgCaCO₃/L.

FIGURA 5. 4: Variação temporal da alcalinidade a bicarbonato nos reatores metanogênicos.

5.2.1.2 DQO

As eficiências de remoção de DQO foram determinadas considerando-se o afluente bruto e o efluente filtrado. A remoção média de DQO, após o sistema alcançar o equilíbrio dinâmico aparente, foi da ordem de 42,7% até o 33º dia de operação quando entraram em funcionamento os reatores metanogênicos. A partir daí, a coleta do efluente do RAHT passou a ser realizada após o decantador que foi introduzido na interfase. O valor médio da eficiência de remoção de DQO para o período compreendido entre o 33º e o 56º dia, ainda em 25°C, foi de 47,9%. As eficiências nas temperaturas de 20 e 15°C foram 51,8 e 50,4%, respectivamente (Figura 5.5). Portanto, a temperatura de operação do reator, na faixa de 25 a 15°C, não influenciou a eficiência de remoção de DQO no RAHT, tratando esgoto sanitário sintético.

Observa-se através das curvas de DQO bruta afluyente e efluente ao reator, a grande capacidade de hidrólise dos sólidos, principalmente, os maiores que $1,2\mu\text{m}$ que não compõe a DQO filtrada. Durante o período compreendido entre o 33º e o 56º dia, na temperatura de 25°C , o valor médio de DQO bruta afluyente foi de 570mg/L , deste, 169mg/L é devida aos sólidos com tamanhos superiores a $1,2\mu\text{m}$. Enquanto, que o valor médio de DQO bruta efluente foi de 345mg/L , sendo apenas 51mg/L devida aos sólidos maiores que $1,2\mu\text{m}$, o que demonstra uma eficiência de hidrólise de $69,7\%$, em termos de DQO. A eficiência durante a operação a 20°C foi de $65,1\%$, enquanto que a 15°C alcançou $79,1\%$. Esses resultados confirmam as boas características de hidrólise obtidas com o uso de reatores acidogênicos para pré-tratamento de diversos tipos de efluentes de acordo com pesquisas realizadas por BEAL e MONTEGGIA (1997), BARBOZA e FORESTI (1995), WANG (1994) e COHEN et al. (1979).

FIGURA 5. 5: Variação Temporal de DQO no RAHT.

A Figura 5.5 mostra ainda, que no terceiro dia de operação a remoção de DQO já alcançava valores acima de 40%, considerando a DQO bruta afluyente e DQO filtrada efluente. Possivelmente, esse fato ocorreu devido aos fenômenos de decantação da parcela sedimentável de sólidos, rápida etapa de hidrólise e

conversão da matéria orgânica à biomassa, conforme será abordado durante a discussão dos dados de ácidos voláteis.

O gráfico mostrado na Figura 5.6, que apresenta o perfil espacial de DQO no 26º dia de operação do RAHT a 25°C, foi traçado considerando a DQO bruta afluente e DQO filtrada nos demais pontos do reator. A DQO filtrada afluente foi igual a 399 mg/L e já no primeiro ponto de coleta ($L/D = 4$), o reator apresentava DQO filtrada igual a 320 mg/L. Estes resultados confirmam a grande capacidade de conversão da parcela de DQO.

FIGURA 5. 6: Variação Espacial de DQO no RAHT no 26º dia de operação.

A Figura 5.7 apresenta a variação temporal de DQO nos reatores metanogênicos. Os resultados mostram que os reatores alcançaram o equilíbrio dinâmico aparente após o 15º dia de operação, representado como o 48º dia da fase experimental. Estes resultados confirmam os curtos intervalos de partidas para reatores do tipo RAHLF relatado por FORESTI et al. (1995).

Os reatores RM1 e RM2, após o período de partida, apresentaram eficiência de remoção média de 78,6% e 79,0%, respectivamente. Durante o período de operação a 20°C, as eficiências foram reduzidas para 67,4% e 67,9%. Queda de eficiência de remoção de DQO semelhante foi observada durante a

operação a 15°C, quando as eficiências alcançaram 55,2% e 53,0% para RM1 e RM2, respectivamente.

As eficiências médias de remoção global de DQO a 25°C, considerando o afluente bruto do RAHT e os efluentes filtrados dos reatores metanogênicos RM1 e RM2, foram 86,6 e 86,9%, respectivamente. Na temperatura de 20°C, as eficiências globais reduziram para 81,7 e 81,8%, respectivamente. Quando a temperatura foi reduzida para 15°C, a tendência de queda foi mantida com valores de eficiência de 74,6 e 73,2% para RM1 e RM2, respectivamente. Portanto, observa-se que as reduções médias de eficiência de remoção de DQO global do sistema foram atenuadas, já que o RAHT não apresentou variação de eficiência nas três temperaturas de operação.

FIGURA 5. 7: Variação temporal de DQO nos reatores metanogênicos.

As Figuras 5.8 a 5.13 apresentam as variações espaciais de DQO e eficiência de remoção de substrato dos reatores RM1 e RM2 para as temperaturas de adotadas. Observa-se que as variações espaciais nos reatores, em cada temperatura, foram semelhantes. A variação de temperatura influenciou a eficiência dos reatores com a mesma magnitude.

ZAIAT et al. (2000) quando apresentaram um modelo matemático para projeto de reatores do tipo RAHLF que tratam esgoto sanitário, comentaram

que há forte influência do tamanho da biopartícula no fator de efetividade do sistema (η). A redução do tamanho da biopartícula promove aumento do η e, conseqüentemente, maior valor da taxa de reação global.

Entretanto, nesse trabalho, apesar do uso de diferentes tamanhos de biopartículas nos reatores (5 e 10 mm), não foi possível observar o aumento da taxa de reação no RM1. Possivelmente, a baixa velocidade superficial adotada não foi suficiente para promover mudanças significativas nas taxas de conversão, através da redução da resistência à transferência de massa externa.

FIGURA 5. 8: Variação Espacial de DQO nos reatores metanogênicos operados a 25°C no 56º dia.

FIGURA 5. 9: Variação Espacial de eficiência de remoção de DQO nos reatores metanogênicos operados a 25°C no 56º dia.

FIGURA 5. 10: Variação Espacial de DQO nos reatores metanogênicos operados a 20°C no 64º dia.

FIGURA 5. 11: Variação Espacial de eficiência de remoção de DQO nos reatores metanogênicos operados a 20°C no 64º dia.

FIGURA 5. 12: Variação Espacial de DQO nos reatores metanogênicos operados a 15°C no 72º dia.

FIGURA 5. 13: Variação Espacial de eficiência de remoção de DQO nos reatores metanogênicos operados a 15°C no 72º dia.

5.2.1.3 Ácidos Voláteis

A variação temporal da concentração de ácidos voláteis no RAHT, determinada por titulação, está apresentada na Figura 5.14. A análise dos resultados quando a temperatura de operação foi de 25°C foi realizada em duas etapas. A primeira etapa corresponde ao período inicial de operação até o 33º dia de operação quando foi introduzido o decantador. A segunda etapa compreende o período entre o 34º e 56º dia de operação, onde o efluente passou a ser coletado após o decantador. As outras duas etapas correspondem às temperaturas de 20 e 15°C adotadas nos períodos de 57º ao 63º dia e 64º ao 72º dia, respectivamente.

Apesar do reator acidogênico alcançar o equilíbrio dinâmico aparente em relação à DQO em torno do 4º dia de operação, em relação à produção de ácidos voláteis o equilíbrio foi obtido a partir do 8º dia. Este fato pode ser explicado através dos fenômenos de decantação da matéria orgânica particulada no reator e conversão da matéria orgânica para formação de biomassa já que não houve inoculação inicialmente.

O valor médio de ácidos voláteis, determinados por titulação, a partir do equilíbrio aparente da primeira etapa foi 62 mg/L. As concentrações de ácidos obtidas por cromatografia gasosa foram: 44,8 mg/L de ácido acético, 16,3 mg/L de ácido propiônico e 2,0 mg/L de ácido butírico.

A segunda etapa de operação apresentou resultado médio de 85 mg/L de ácidos voláteis determinados por titulação, enquanto que os resultados obtidos por cromatografia foram: 72,2 mg/L de ácido acético, 21,3 mg/L de ácido propiônico e 2,3 mg/L de ácido butírico. Portanto, a adoção do decantador proporcionou um aumento significativo na produção de ácidos, provavelmente devido ao aumento do tempo de detenção hidráulico.

As proporções médias dos ácidos acético(75,5%), propiônico(22,1%) e butírico(2,4%), indicam que a ausência de microrganismos consumidores de H_2 no sistema não conduziu uma mudança relevante na rota metabólica para produção dos ácidos propiônico e butírico, conforme descrito por HAPER & POHLAND (1985) para degradação anaeróbia de glicose.

Embora não tenha sido feita medição de H_2 , os resultados indicam que, possivelmente, houve baixa produção de H_2 a ponto de não conduzir o metabolismo à formação dos ácidos butírico e propiônico. Essa hipótese tem sustentação na baixa concentração do substrato utilizado, daí o metabolismo inicial não ter produzido H_2 em excesso que levasse à produção dos ácidos citados anteriormente. Outra hipótese a ser considerada é com relação à presença de microrganismos não metanogênicos no RAHT, como bactérias redutoras de sulfato que promovem reações aceptoras de elétrons, dando destino adequado ao excesso de H_2 eventualmente produzido.

Na temperatura de operação de 20°C, a concentração média de ácidos voláteis diminuiu para 81 mg/L. Enquanto que na temperatura de 15°C, houve maior influência na velocidade de produção de ácidos voláteis, cuja concentração média atingiu de 66 mg/L. Apesar da redução na produção de ácidos voláteis, como foi mostrado anteriormente, a remoção de DQO se manteve no mesmo nível para as três temperaturas.

FIGURA 5. 14: Variação Temporal de ácidos voláteis no efluente do reator acidogênico.

A variação espacial de ácidos voláteis no reator apresentada na Figura 5.15, mostra que ao contrário da variação temporal de DQO, a produção de ácidos sofreu um retardo. Este fato reforça a hipótese de que inicialmente a maior parcela de energia obtida na conversão de substrato é direcionada para a produção de biomassa e, posteriormente, seja priorizada uma maior parcela de energia para manutenção desta biomassa, com o conseqüente aumento da produção de ácidos voláteis. O gráfico mostra ainda a tendência de crescimento da concentração de ácidos voláteis com o aumento o tempo de detenção hidráulico. Esta tendência foi confirmada na segunda etapa, quando foi adotado o decantador.

FIGURA 5. 15: Variação Espacial de ácidos voláteis no RAHT no 26º dia de operação.

As variações espaciais das concentrações de ácidos voláteis nos reatores metanogênicos estão apresentadas nas Figuras 5.16, 5.17 e 5.18, para as temperaturas de 25, 20 e 15°C, respectivamente. Na temperatura de operação de 25°C, apesar das concentrações finais de ácidos voláteis nos reatores apresentarem valores idênticos, o reator RM2 apresentou maior velocidade de conversão de ácidos voláteis até o ponto de amostragem $L/D=8$. Tal comportamento pode ter sido influenciado pelo arranjo do leito do reator, já que foram introduzidos apenas 14 gramas de espuma seca em cada reator e não possibilitou a formação de um leito homogêneo. Portanto, as condições hidrodinâmicas de ambos podem ter influenciado nos desempenhos. Nas demais temperaturas de operação, a variação espacial ocorreu de maneira semelhante para os dois reatores.

FIGURA 5. 16: Variação Espacial de ácidos voláteis nos reatores metanogênicos operados a 25°C no 56º dia.

FIGURA 5. 17: Variação Espacial de ácidos voláteis nos reatores metanogênicos operados a 20°C no 64º dia.

FIGURA 5. 18: Variação Espacial de ácidos voláteis nos reatores metanogênicos operados a 15°C no 72º dia

5.2.1.4 Sólidos Suspensos Voláteis

Os valores médios de sólidos suspensos voláteis no RAHT foram 408 mg/L no afluente e 322 mg/L no efluente, para o período de 34º ao 56º dia de operação, com temperatura de 25°C. Apesar destes valores não demonstrarem grande eficiência na remoção de sólidos, é possível inferir ao reator a grande capacidade em converter a matéria orgânica particulada à biomassa.

O decantador adotado proporcionou uma equalização nas concentrações de sólidos efluentes do sistema, como pode ser visualizado a partir do 33º dia de operação na Figura 5.19.

A operação do RAHT nas temperaturas de 20 e 15°C proporcionaram reduções nas concentrações de SSV efluente. Esse fenômeno ocorreu, possivelmente, devido ao fato da redução da taxa de crescimento dos microrganismos conforme descrito por MADIGAN et al. (1996).

FIGURA 5. 19: Variação temporal de Sólidos Suspensos Voláteis(SSV) no reator acidogênico.

Os reatores metanogênicos, após alcançarem o equilíbrio dinâmico aparente, a 25°C, apresentaram concentração de SSV no efluente iguais a 119 e 97mg/L, para RM1 e RM2, respectivamente. Através da Figura 5.20 observa-se que a operação dos reatores nas temperaturas de 20 e 15°C contribuiu para o aumento das concentrações de SSV do efluente. O aumento pode ter sido provocado pelo despreendimento de biomassa das biopartículas ou redução das taxas de conversão da matéria orgânica suspensa afluente

FIGURA 5. 20: Variação temporal de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) nos reatores metanogênicos.

5.2.1.5 Produção de Gás

A Figura 5.21 apresenta as variações temporais da produção de CH_4 e CO_2 nos reatores RM1 e RM2. A grande variação na produção diária de gás observada deve-se a formação de bolsões de gás em diversos pontos dos leitos dos reatores do tipo RAHLF. Frequentemente, há liberação súbita do gás acumulado nesses bolsões, influenciando na determinação da produção diária do mesmo. Esse fenômeno pôde ser verificado visualmente durante todo o período experimental.

FIGURA 5. 21: Variações temporais das vazões de CH_4 e CO_2 nos reatores metanogênicos

De acordo com as expectativas iniciais, não houve produção de CH_4 no RAHT durante todo período experimental.

5.2.2 Documentação Fotográfica

As Figuras 5.22 a 5.25 apresentam a documentação fotográfica dos reatores utilizados nessa fase experimental. Na Figura 5.22, cuja fotografia foi obtida no 3º dia de operação, pode-se visualizar o início da formação de lodo

acidogênico, de coloração branca, no trecho inicial do RAHT. As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam fotografias obtidas no 51º dia de operação, nos trechos inicial e final do RAHT, respectivamente. Na Figura 5.24 pode-se observar a grande formação de polímeros extracelulares. Segundo RIBEIRO (2001), a formação desses polímeros podem contribuir para o entupimento de reatores de leito fixo, através da permanência no interior dos suportes e nos interstícios do leito. Diante da evidência, constata-se uma grande vantagem do RAHT nos sistemas de tratamento, por não possuir meio suporte para fixação dos microrganismos.

FIGURA 5. 22: Trecho inicial do RAHT no 3º dia de operação

A Figura 5.25 apresenta a fotografia dos trechos iniciais dos reatores RM1 e RM2, no 17º dia de operação dos mesmos. A observação visual não possibilitou inferirmos opinião sobre o entupimento dos leitos dos reatores, através da formação de polímeros extracelulares, conforme foi observado por LIMA (2001).

FIGURA 5. 23: Trecho inicial do RAHT no 51º dia de operação

FIGURA 5. 24: Trecho final do RAHT no 51º dia de operação

FIGURA 5. 25: Trechos iniciais dos reatores metanogênicos no 17º dia de operação.

5.2.3 Exames Microbiológicos

Os exames microbiológicos, realizados no 4º dia de operação, mostraram presença de microrganismos com morfologias do tipo cocus e bacilos com extremidades arredondadas. Esses microrganismos foram encontrados em grande quantidade, como se constata nas micrografias que compõe a Figura 5.26.

Nos exames realizados no 51º dia de operação, pôde-se constatar com freqüência a presença de morfologias do tipo vibrios, além de cocus e bacilos com extremidades arredondadas (Figura 5.27). Os exames também mostraram a presença de filamentos em pequena quantidade.

Durante todo o período experimental não foi detectada a presença de microrganismos fluorescentes, nem morfologia semelhante à espécie metanogênica *methanosaeta* sp. Esse fato, juntamente com a não detecção de gás metano, reforça a afirmação que não havia presença de microrganismos metanogênicos no RAHT.

FIGURA 5. 26: Exames microbiológicos do lodo acidogênico do RAHT realizados no 4º dia de operação. Presença de morfologias do tipo cocus e bacilos com extremidades arredondadas.

FIGURA 5. 27: Exames microbiológicos do lodo acidogênico do RAHT realizados no 51^o dia de operação. Presença de morfologias do tipo cocus, bacilos com extremidades arredondadas, vibrios e filamentos.

RIBEIRO (2001) também constatou a presença de morfologias semelhantes a cocus, bacilos com extremidades arredondadas e vibrios, quando estudou a dinâmica de formação do biofilme em matrizes de poliuretano alimentados com o mesmo esgoto sintético utilizado neste trabalho. O pesquisador observou ainda que microrganismos com morfologia semelhante a vibrios, já se apresentavam em grande quantidade na fase inicial de colonização.

5.3 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS REATORES METANOGÊNICOS ALIMENTADOS COM SUBSTRATO SINTÉTICO PRÉ-ACIDIFICADO SUBMETIDOS À DIFERENTES VELOCIDADE E TEMPERATURAS

A fase experimental teve duração de 120 dias divididos em cinco etapas. Cada etapa foi caracterizada por temperatura distinta de operação do sistema. As etapas tiveram duração de 25, 15, 26, 24 e 30 dias para as temperaturas de 35°C, 30°C, 25°C, 20°C e 15°C, respectivamente.

Os resultados serão apresentados em gráficos com escala temporal contínua para todo o período experimental de 120 dias. A separação das etapas

experimentais em cada gráfico será feita através de linhas com indicação das temperaturas de operação.

5.3.1 Parâmetros de Monitoramento dos Reatores

5.3.1.1 Alcalinidade e pH

As Figuras 5.28 a 5.32 apresentam as variações temporais das alcalinidades total e a bicarbonato determinadas nos reatores metanogênicos. Na escala temporal, as distintas temperaturas de operação não promoveram reduções significativas nas alcalinidades dos efluentes. Apenas quando foram operados a 20 e 15°C, a redução foi ligeiramente superior, contudo, foi garantida alcalinidade a bicarbonato suficiente para manter o pH numa faixa considerada ideal para o desenvolvimento da metanogênese.

O reator RM1, que trabalhou com o maior tempo de detenção hidráulica (θ_h), apresentou maiores valores de alcalinidade a bicarbonato durante todo período experimental. Foi observado que a diminuição do (θ_h), nos demais reatores, acarretou menores valores de alcalinidade nos efluentes, principalmente, nas menores temperaturas de operação.

FIGURA 5. 28: Variação temporal de alcalinidade total e a bicarbonato no reator RM1

FIGURA 5. 29: Variação temporal de alcalinidade total e a bicarbonato no reator RM2

FIGURA 5. 30: Variação temporal de alcalinidade total e a bicarbonato no reator RM3.

FIGURA 5. 31: Variação temporal de alcalinidade total e a bicarbonato no reator RM4.

FIGURA 5. 32: Variação temporal de alcalinidade total e a bicarbonato no reator RM5.

Em concordância com os resultados esperados, os reatores apresentaram valores de alcalinidade a bicarbonato no efluente maiores que o afluente. Nesse caso, devido ao metabolismo de arqueas metanogênicas acetotróficas, que oxidam acetato a metano e bicarbonato, e bactérias redutoras de sulfato, que utilizam o acetato como doador de elétrons e produzem bicarbonato.

A Figura 5.33 apresenta a variação temporal do pH dos efluentes. Os valores do pH situaram-se na faixa entre 7,0 e 8,0, durante todo período experimental. A redução da temperatura de operação não afetou significativamente o pH devido à alcalinidade ser suficiente para evitar tal mudança.

FIGURA 5. 33: Variação temporal do pH nos reatores metanogênicos

5.3.1.2 DQO

As variações temporais de DQO estão apresentadas na Figura 5.34. Os resultados, juntamente com outros que serão apresentados posteriormente (ácidos voláteis e produção de metano), mostram que os reatores obtiveram um curto período de partida, aproximadamente 10 dias.

FIGURA 5. 34: Variação temporal de DQO nos reatores metanogênicos

A Figura 5.35 apresenta valores médios de DQO efluente nas diferentes temperaturas. Observa-se que o RM1 não sofreu influência da temperatura de operação no seu desempenho global, apresentando valores médio de DQO inferiores a 40 mg/L, para todas temperaturas de operação. O reator RM2 também apresentou valores médios de DQO efluente abaixo de 40 mg/L, até a temperatura de 25°C, contudo, nas temperaturas de 20 e 15°C, houve acréscimo da DQO média para 51 e 66 mg/L, respectivamente. O reator RM3, cujo θ_h foi de 8,3 horas, apresentou valores médios de DQO efluente até 60 mg/L, nas temperaturas de 35°C a 25°C. Os valores passaram para 83 e 85 mg/L quando as temperaturas foram de 20°C e 15°C. O RM4 apresentou DQO efluente média em torno de 74 mg/L nas temperaturas de 35°C a 25°C. As temperaturas de 20°C e 15°C proporcionaram DQO efluente de 118 e 132 mg/L. O RM5 apresentou valores de 83 e 87 mg/L para as temperaturas de 35°C e 30°C, respectivamente, a partir daí, o decréscimo da temperatura elevou a DQO média efluente para valores superiores a 100 mg/L.

FIGURA 5. 35: Valores médios de DQO efluente dos reatores metanogênicos nas temperaturas adotadas.

As Figuras 5.36 a 5.40 apresentam as variações espaciais de DQO dos reatores metanogênicos nas diferentes temperaturas. Apesar dos reatores RM1 e RM2 apresentarem valores de DQO efluente semelhantes nas temperaturas de 35°C, 30°C e 25°C, essa última influenciou significativamente a variação espacial de DQO do RM2.

FIGURA 5. 36: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos a 35°C.

FIGURA 5. 37: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos a 30°C.

FIGURA 5. 38: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos a 25°C.

FIGURA 5. 39: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos a 20°C

FIGURA 5. 40: Variação espacial de DQO nos reatores metanogênicos a 15°C

As eficiências de remoção de DQO estão apresentadas na Figura 5.41. O gráfico mostra que as reduções da temperatura e do θ_h acarretaram maiores instabilidade na qualidade do efluente.

FIGURA 5. 41: Variação temporal da eficiência de remoção de DQO nos reatores metanogênicos.

A Figura 5.42 apresenta as eficiências médias de remoção de DQO nas temperaturas de operação adotadas. Os reatores RM1 e RM2, com θ_h iguais a 25 e 12,5 horas, respectivamente, alcançaram a melhores eficiências de remoção a 25°C.

SARTI et al. (2001) quando operaram um RAHLF de bancada, à temperatura de 25°C, com os mesmos θ_h e velocidades superficiais semelhantes às adotadas neste trabalho, concluíram que a maior eficiência de remoção ocorreu para o θ_h de 8,3 horas e velocidade superficial de 30 cm/h. Possivelmente, naquele trabalho a velocidade superficial teve maior influência na transferência de massa externa, já que os pesquisadores, diferentemente da presente pesquisa, utilizaram biopartículas com menores dimensões. Foram utilizadas biopartículas cúbicas com arestas de 0,5 mm, enquanto que na pesquisa em tela forma utilizados cubos com 10 mm de arestas.

FIGURA 5. 42: Eficiências médias de remoção de DQO dos reatores metanogênicos nas temperaturas adotadas

As Figuras 5.43 a 5.47 mostram as variações espaciais de eficiências de remoção de DQO dos reatores metanogênicos nas diferentes temperaturas. Observa-se em alguns casos, que apesar da eficiência global do reator ser a mesma obtida na temperatura de trabalho imediatamente superior, o mesmo já apresenta redução da eficiência ao longo do seu perfil.

Os resultados mostram a alta capacidade de conversão do reator já no primeiro trecho ($L/D=4$). O reator RM1 alcançou remoções de DQO situadas entre 57,0 e 64,2%, para todas temperaturas operacionais (Figura 5.43). O reator RM2 apresentou remoção entre 42,5 e 66,6% (Figura 5.44). O reator RM3 apresentou entre 41,3 e 62,8% (Figura 5.46). O RM4 removeu entre 36,8 e 57,0% (Figura 5.46). Por fim, o RM5 removeu entre 34,1 e 50,1% (Figura 5.47). Esses resultados coadunam com resultados obtidos por ZAIAT et al. (1997b) e SARTI et al. (2001).

O monitoramento da variação espacial é importante na otimização do sistema. Observa-se que ao estabelecer uma remoção de DQO mínima de 70%, para temperatura de operação entre 15 e 35°C, o reator RM1 necessitaria de comprimento total igual a 45% do comprimento adotado. Os reatores RM2 e

RM3 necessitariam de 60 e 90%, respectivamente. Os demais reatores não satisfariam a condição de temperatura imposta.

FIGURA 5. 43: Efeito da temperatura na eficiência de remoção de DQO ao longo do reator RM1.

FIGURA 5. 44: Efeito da temperatura na eficiência de remoção de DQO ao longo do reator RM2.

FIGURA 5. 45: Efeito da temperatura na eficiência de remoção de DQO ao longo do reator RM3.

FIGURA 5. 46: Efeito da temperatura na eficiência de remoção de DQO ao longo do reator RM4.

FIGURA 5. 47: efeito da temperatura na eficiência de remoção de DQO ao longo do reator RM5.

5.3.1.3 Ácidos Voláteis

As variações temporais de ácidos voláteis (AV), determinados por titulação através do Método de DILALLO & ALBERTSON (1961), estão apresentadas na Figura 5.48. As influências da temperatura e θ_h na remoção de ácidos voláteis proporcionou tendências de curvas semelhantes à variação temporal da DQO efluente (Figura 5.34). O θ_h apresentou influência direta na eficiência de remoção de ácidos, principalmente, nas menores temperaturas experimentais.

As Figuras 5.49 a 5.73 mostram as variações espaciais de AV determinados por cromatografia. Observa-se que o método de determinação de AV por titulação superestimou os resultados para baixas concentrações. Como exemplo, verifica-se que os resultados de AV nos efluentes de RM1 a RM2, determinados por cromatografia, foram menores que 2,2 mg/L, enquanto que o Método de DILLALO & ABERTSON (1961), apresentou resultados que variaram de 9 a 21 mgHAc/L. MORAES et al. (2001) também comentam que o método de DILLALO & ABERTSON não apresenta resultados precisos para

amostras com baixas concentrações de AV. Contudo, apesar dessa imprecisão, verifica-se que a facilidade e velocidade de execução das análises o tornam bastante utilizado facilitam o monitoramento dos sistemas de tratamentos biológicos.

FIGURA 5. 48: Variação temporal de ácidos voláteis nos reatores metanogênicos.

Com o objetivo de facilitar a análise das variações espaciais dos ácidos voláteis foi estabelecida a concentração máxima de 5,0mg/L para cada ácido volátil. O reator RM1 satisfaz essa condição até a posição L/D=8, para todas temperaturas de operação. O reator RM2 alcançou o limite estabelecido nas posições L/D=4, 4, 16, 16 e 20 para as temperaturas 35, 30, 25, 20 e 15°C, respectivamente. O RM3 satisfaz a condição nas posições L/D=12, 4, 12 e 20, nas temperaturas 35, 30, 25 e 20°C, respectivamente. O reator RM4 atingiu o limite estabelecido apenas na faixa de temperatura de 35 a 25°C nas posições L/D=20, 4 e 20. O reator RM5 não conseguiu satisfazer a condição estabelecida.

FIGURA 5. 49: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM1 a 35°C.

FIGURA 5. 50: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM2 a 35°C

FIGURA 5. 51: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM3 a 35°C.

FIGURA 5. 52: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM4 a 35°C.

FIGURA 5. 53: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM5 a 35°C

FIGURA 5. 54: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM1 a 30°C

FIGURA 5. 55: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM2 a 30°C.

FIGURA 5. 56: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM3 a 30°C.

FIGURA 5. 57: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM4 a 30°C.

FIGURA 5. 58: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM5 a 30°C.

FIGURA 5. 59: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM1 a 25°C.

FIGURA 5. 60: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM2 a 25°C

FIGURA 5. 61: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM3 a 25°C

FIGURA 5. 62: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM4 a 25°C.

FIGURA 5. 63: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM5 a 25°C.

FIGURA 5. 64: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM1 a 20°C.

FIGURA 5. 65: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM2 a 20°C.

FIGURA 5. 66: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM3 a 20°C.

FIGURA 5. 67: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM4 a 20°C.

FIGURA 5. 68: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM5 a 20°C.

FIGURA 5. 69: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM1 a 15°C.

FIGURA 5. 70: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM2 a 15°C.

FIGURA 5. 71: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM3 a 15°C.

FIGURA 5. 72: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM4 a 15°C.

FIGURA 5. 73: Variação Espacial de Ácidos Voláteis no RM5 a 15°C.

5.3.1.4 Sólidos Suspensos Voláteis

Os reatores apresentaram efluentes com concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) menores que 100mg/L durante todas as fases experimentais, conforme mostra a Figura 5.74. A temperatura de operação teve pouca influência na concentração de SSV efluente. As concentrações de SSV afluentes variaram de 4 a 70mg/L.

Durante a discussão dos resultados de SSV efluente dos reatores RM1 e RM2, operados na fase experimental inicial (Figura 5.20), verificou-se maior influência da temperatura na concentração de SSV efluente. Naquela ocasião a concentração de SSV afluente era em média 322 mg/L. Esse fato contribuiu para confirmação da hipótese de que o aumento da concentração de SSV afluente deve-se a redução da taxa de conversão da matéria orgânica particulada afluente ao reator.

FIGURA 5. 74: Variação temporal de sólidos suspensos voláteis nos reatores metanogênicos.

5.3.1.5 Produção de Gás

A Figura 5.75 apresenta as variações temporais da produção de CH₄ e CO₂ nos reatores. De maneira análoga a fase experimental inicial houve grande variação na produção diária de gás observada impossibilitando maiores discussões.

A composição gasosa variou de 89,9 a 100% para metano e 0 a 10,1% para dióxido de carbono, considerando o somatório desses como a totalidade. As pequenas faixas de variações das composições gasosas indicam a estabilidade do processo anaeróbico nas diversas temperaturas de operação.

FIGURA 5. 75: Variação temporal de produção diária de gás nos reatores metanogênicos.

5.3.2 Exames Microbiológicos

Os exames microbiológicos foram realizados ao final de cada etapa experimental, com o objetivo de verificar a influência da temperatura na incidência das morfologias microbianas.

Na primeira fase experimental, correspondente a temperatura de 35°C, foram realizados exames através de microscopias ótica e eletrônica de varredura. Nas demais fases, os exames foram realizados apenas através de microscopia eletrônica de varredura.

Nos exames realizados nas cinco fases experimentais foram observados morfologias do tipo, bacilos, bacilos delgados, cocos, espiroquetas, filamentos e vibrios, além das morfologias semelhantes as arqueas metanogênicas *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp. As morfologias foram as mesmas encontradas no lodo utilizado como inóculo, proveniente de reator do tipo UASB tratando efluentes de um abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A) localizado no município de Tietê, SP.

As micrografias apresentadas nas Figuras 5.76 e 5.77 foram obtidas ao final da primeira fase experimental. Foram observadas morfologias do tipo

bacilos, bacilos delgados, cocos e filamentos fluorescentes, além de vibrios e morfologias semelhantes às arqueas metanogênicas *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp. Apesar das arqueas *Methanosarcina* sp serem fluorescentes, a baixa incidência de sua presença não possibilitou obtenção de micrografias de epifluorescência.

As morfologias do tipo bacilos fluorescentes apresentadas na Figura 5.76 (d) e (e), provavelmente, pertencem à família *Methanobacteriaceae* correspondentes aos gêneros *Methanobacterium* e *Methanobrevibacter*. Segundo GARCIA et al. (2000) e MADIGAN et al. (1997), esses microrganismos hidrogenotróficos podem utilizar H_2+CO_2 ou formiato para metanogênese.

Os cocos fluorescentes, também apresentados nas mesmas micrografias, devem pertencer à família *Methanococcacea* correspondente ao gênero *Methanococcus*. Esse gênero pode utilizar H_2+CO_2 , piruvato+ CO_2 ou formiato como substrato para metanogênese.

Os filamentos fluorescentes apresentados na Figura 5.76(f), possivelmente, pertencem à família *Methanospirillaceae* correspondente ao gênero *Methanospirillum*. Esses microrganismos são hidrogenotróficos e também podem utilizar H_2+CO_2 ou formiato como substrato para metanogênese.

Os vibrios mostrados na Figura 5.76(a) e (c) são semelhantes ao gênero *Desulfovibrio*, bactérias redutoras de sulfato. Segundo MADIGAN et al. (1997), essas bactérias não oxidam acetato. As fontes de carbono e energia, são através da oxidação do lactato, piruvato, etanol e outros ácidos graxos.

As bactérias espiroquetas apresentadas nas Figura 5.77(e) e (f), provavelmente, pertencem ao gênero *Spirochaeta* encontradas em ambientes aquáticos de água doce ou marinho e em vida livre. Os microrganismos do gênero *Spirochaeta* possuem diâmetro de 0,2-0,75 μm e comprimentos de 5-250 μm . MADIGAN et al. (1997) relatam que algumas espécies desse gênero fermentam açúcares, utilizando a rota metabólica glicolítica, para formar etanol, acetato, CO_2 e H_2 .

As morfologias semelhantes às arqueas metanogênicas dos gêneros *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp estão apresentadas na Figura 5.76(a) e 5.77(a). O gênero *Methanosaeta* sp utiliza, exclusivamente, acetato como substrato para produção de metano e dióxido de carbono. Já o gênero *Methanosarcina* sp pode utilizar ainda H_2+CO_2 , metanol ou metilaminas (MADIGAN et al., 1997). Apesar dos dois gêneros competirem pelo acetato, nos experimentos realizados verificou-se a predominância do gênero *Methanosaeta* sp. Esse fato também foi constatado em outras pesquisas desenvolvidas por VARESCHE et al. (1997), TOMMASO (1999), RIBEIRO (2001) e LIMA (2001). Os pesquisadores comentam que fatores físicos como conformação da espuma e porosidade, além de fenômenos de superfície, podem ter contribuído para a predominância das *Methanosaeta* sp.

SPEECE (1996) afirma que o gênero *Methanosaeta* sp apresenta alta afinidade por acetato ($K_s = 20\text{mg/L}$) e, relativamente, baixa velocidade específica máxima de utilização de substrato ($r_{\text{máx}} = 2 \text{ a } 4 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Contrariamente, o gênero *Methanosarcina* sp apresenta baixa afinidade por acetato ($K_s = 400\text{mg/L}$) e alta velocidade específica máxima de utilização de substrato ($r_{\text{máx}} = 6 \text{ a } 10 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Segundo o pesquisador, esses resultados justificam a predominância do gênero *Methanosaeta* sp em baixas concentrações de acetato até 70mg/L . Acima de 70 mg/L , a predominância deve ser do gênero *Methanosarcina* sp.

Os resultados de ácidos voláteis apresentados anteriormente (Figuras 5.49 a 5.73), mostram que as concentrações de acetato situaram-se abaixo de 50 mg/L . Portanto, pode-se afirmar que a concentração de acetato, além do suporte de espuma de poliuretano, também contribuiu significativamente para a predominância do *Methanosaeta* sp.

Nas demais etapas experimentais com temperaturas de operação de 30 , 25 , 20 e 15°C , os exames realizados em microscopia eletrônica de varredura mostram que foram encontradas as mesmas morfologias da primeira fase experimental com temperatura de 35°C (Figuras 5.78 a 5.81).

FIGURA 5. 76: Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e de epifluorescência nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 35°C. (a) bacilos, bacilos delgados, vibrio, microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp; (b) filamentos; (c) cocos, vibrios e filamentos; (d) e (e) cocos, bacilos e vibrios fluorescentes; (f) bacilos e filamentos fluorescentes.

FIGURA 5. 77: Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 35°C. (a) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp; (b) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp e bacilos; (c) vibrios, bacilos e filamentos; (d) bacilos e vibrios; (e) bacilos, bacilos delgados e filamentos e vibrios; (f) cocos e espiroquetas.

FIGURA 5. 78: Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 30°C. (a) cocos e microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp; (b) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp; (c) microrganismos semelhantes a *Methanosarcina* sp; (d) bacilos; (e) filamentos; (f) espiroquetas.

FIGURA 5. 79: Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 25°C. (a) bacilos, filamentos finos e vibrios; (b) bacilos e vibrios; (c) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp; (d) cocos e microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp; (e) bacilos e vibrios; (f) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp.

FIGURA 5. 80: Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 20°C. (a) e (b) bacilos, cocos, vibrios e microrganismos semelhantes a *Methanosarcina* sp; (c) e (d) bacilos, bacilos delgados, espiroquetas e microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp; (e) filamentos finos e vibrios; (f) filamentos.

FIGURA 5. 81: Observações morfológicas sob microscopia eletrônica de varredura nos biofilmes dos reatores metanogênicos ao final da operação a 15°C. (a) microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp; (b) cocos em cadeia e microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp; (c) cocos; (d) e (e) bacilos e vibrios; (f) bacilos, espiroquetas e vibrio.

A Tabela 5.1 apresenta as morfologias e incidência de microrganismos observados nas cinco temperaturas experimentais. Observa-se através do exame morfológico que a temperatura de operação na faixa de 15 a 35°C não influenciou a permanência, nas biopartículas, dos microrganismos dos gêneros citados anteriormente. A Tabela 5.1 mostra ainda que a incidência das morfologias sofreu pouca alteração. As incidências dos filamentos e bacilos delgados aumentaram na faixa de temperatura de 15 a 25°C. LIMA (2001) observou o aumento da incidência de bacilos e filamentos, entre outros, quando operou reator do tipo RAHLF no tratamento de esgoto sanitário à temperatura ambiente. Portanto, não se pode inferir o aumento da incidência dos bacilos e filamentos ao efeito da temperatura.

TABELA 5. 1: Morfologias e incidência de microrganismos observados nas cinco temperaturas experimentais.

Morfologias	Temperaturas (°C)				
	35	30	25	20	15
Bacilos	++++	+++	+++	+++	+++
Bacilos delgados	++	+	++	+++	+++
Cocos	+++	+++	+++	+++	+++
Espiroqueta	++	++	++	++	++
Filamentos	++	++	+++	+++	+++
<i>Methanosaeta</i> sp.	++++	++++	+++	+++	+++
<i>Methanosarcina</i> sp.	+	+	++	++	+

5.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTRAPARTICULAR

O estudo da transferência de massa no interior das biopartículas foi realizado determinando-se, inicialmente, as difusividades efetivas de três diferentes substratos: substrato sintético simulando esgoto sanitário; substrato sintético simulando o efluente do reator acidogênico; e solução de ácido acético com concentração de 1000 mg/L.

Conforme a metodologia descrita anteriormente, a determinação da difusividade foi realizada de forma indireta através da determinação da condutividade. Após a obtenção dos valores de condutividade, foram determinados os valores de DQO de acordo com a expressão (4.1). A determinação da difusividade foi realizada pelo Professor WU KWONG do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos-SP, Brasil. O pesquisador utilizou um programa computacional de sua autoria para resolução das equações diferenciais (3.34) e (3.38) apresentadas no item 3.3.2 da Revisão Bibliográfica.

Os resultados das difusividades efetivas e os respectivos ajustes de funções lineares estão apresentados nas Figuras 5.82 a 5.84. Nos ajustes das funções lineares foram obtidos coeficientes de correlação (R^2) iguais a 0,964; 0,939 e 0,961 para o substrato sintético preparado de maneira a simular o efluente do RAHT (Figura 5.82); para o substrato sintético simulando esgoto sanitário (Figura 5.83); e para a solução de ácido acético (Figura 5.84), respectivamente. As funções ajustadas das difusividades efetivas (D_e) em função da temperatura (T) foram:

Efluente do RAHT sintético

$$D_e = 5,8 \times 10^{-7} T - 2,0 \times 10^{-6} \quad (5.1)$$

Esgoto sanitário sintético

$$D_e = 1,9 \times 10^{-7} T + 7,2 \times 10^{-6} \quad (5.2)$$

Ácido acético

$$D_e = 1,3 \times 10^{-6} T - 5,6 \times 10^{-6} \quad (5.3)$$

em que:

D_e é a difusividade efetiva em cm^2/s ;

T é a temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

As expressões (5.1) a (5.3) foram obtidas em ensaios realizados na faixa de temperatura de 15 $^{\circ}\text{C}$ a 35 $^{\circ}\text{C}$, portanto, não sendo conveniente utilizá-las para temperaturas fora dessa faixa.

FIGURA 5. 82: Variação do coeficiente de difusividade efetiva com a temperatura para o substrato sintético simulando o efluente do reator acidogênico (•) e ajuste de função linear (—).

FIGURA 5. 83: Variação do coeficiente de difusividade efetiva com a temperatura para o substrato sintético simulando o esgoto sanitário (•) e ajuste de função linear (—).

FIGURA 5. 84: Variação do coeficiente de difusividade efetiva com a temperatura para a solução de ácido acético com concentração de 1000mg/L (•) e ajuste de função linear (—).

Os ajustes lineares apresentados mostram D_e apenas como função da temperatura. Entretanto, sabe-se que D_e é função, também, das características

físicas da partícula e da difusividade do substrato no meio líquido, conforme a expressão (5.4) apresentada por BAILEY & OLLIS (1986).

$$D_e = D_{AB} \frac{\varepsilon}{\tau} \left(1 - \frac{r_A}{r_p}\right)^4 \quad (5.4)$$

Na expressão (5.4),

D_{AB} é a difusividade do substrato no meio líquido;

ε é a porosidade da partícula;

τ é o fator de tortuosidade;

r_A é o raio da partícula de substrato;

r_p é o raio característico do poro.

A expressão de STOKES-EINSTEIN (5.5), descrita em BIRD et al. (1960), mostra que D_{AB} é função da viscosidade e da temperatura.

$$D_{AB} = \frac{KT}{6\pi\mu_B r_A} \quad (5.5)$$

em que:

K é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura;

μ_B é a viscosidade do solvente puro.

A análise das expressões (5.4) e (5.5), para o caso específico em estudo, mostra que apenas os parâmetros μ_B e T são variáveis. A viscosidade também é função da temperatura e, no caso específico da água, pode ser determinada pela expressão (5.6) apresentada em REID et. al. (1988).

$$\ln \mu_B = -24,71 + \frac{4209}{T} + 4,53 \times 10^{-2} T - 3,38 \times 10^{-5} T^2 \quad (5.6)$$

em que:

μ_B é a viscosidade do solvente puro em cP;

T é a temperatura em °K.

A construção de gráficos com os valores de D_e em função da relação $\frac{T}{\mu_B}$ também possibilitaria ajustes lineares, com coeficientes de correlação semelhantes aos encontrados nas expressões (5.1) a (5.3). Assim, confirma-se o uso das expressões (5.1) a (5.3) para estimativa das difusividades efetivas dos substratos na faixa de temperatura adotada.

A escassez de dados na literatura sobre difusividade de esgoto sanitário em biopartículas de poliuretano impossibilita a avaliação comparativa dos resultados obtidos. As difusividades dos substratos que simularam o efluente do RAHT e o esgoto sanitário, na temperatura de 30°C, determinadas pelas expressões (5.1) e (5.2), foram iguais a $1,54 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ e $1,29 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, respectivamente.

PERRY & CHILTON (1985) apresentaram valor da difusividade de carboidratos com peso molecular entre 1000 e 100000, na fase líquida aquosa, a 30°C, igual a $0,14 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$. ZAIAT et al. (1996) determinaram D_e igual a $0,75 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, para glicose em biopartículas de poliuretano.

REID et al. (1988) apresentam valor da difusividade do ácido acético em água, a 20°C, igual a $1,19 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$. A difusividade determinada através da expressão (5.3) foi igual a $2,04 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$. Constata-se que o valor determinado de D_e foi ligeiramente superior ao da difusividade do ácido acético em água, o que é incoerente. Alguns fatores podem ter contribuído para esse fato, dentre eles: as condições de contorno adotadas no equacionamento do balanço de massa e efeitos de convecção forçada nos macroporos das biopartículas.

5.5 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Os dados experimentais das variações espaciais da concentração de substrato, já apresentados anteriormente nas Figuras 5.36 a 5.40, foram ajustados com curvas de cinética de primeira ordem normalizadas (expressões 4.3 e 4.4), conforme descrito na metodologia.

$$(S - S_r) = (S_0 - S_r) \cdot e^{-\partial \cdot \left(\frac{L}{D}\right)} \quad (4.3)$$

$$\partial = -\frac{K_1^{app} \cdot D}{\epsilon \cdot v_s} \quad (4.4)$$

As funções ajustadas e suas representações gráficas estão apresentadas nas Figuras 5.85 a 5.89. Os ajustes apresentaram coeficientes de correlação R^2 entre 0,978 e 0,999, demonstrando boa representatividade dos dados experimentais. Através das expressões ajustadas, foram determinados os valores de S_r , que variaram de 36,9 a 126,5 mg/L, e valores de K_1^{app} , que variaram de 0,200 a 1,128h⁻¹.

A Figura 5.85 apresenta os ajustes relacionados com o reator RM1 ($v_s=10,4$ cm/h). Foram utilizados os índices (a), (b), (c), (d) e (e) para os ajuste nas temperaturas de 35°C, 30°C, 25°C, 20°C e 15°C, respectivamente. De maneira análoga, as Figuras 5.86, 5.87, 5.88 e 5.89 apresentam os ajustes relacionados com os reatores RM2($v_s=20,8$ cm/h), RM3($v_s=31,2$ cm/h), RM4($v_s=41,6$ cm/h) e RM5($v_s=52,0$ cm/h), respectivamente.

A análise dos resultados de K_1^{app} e S_r foi realizada através de superfícies de respostas construídas com o software STATISTIC[®]. Para cada parâmetro foram testados os modelos linear e quadrático.

(a) $S = 36,88 + 254,12e^{-0,321(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,267 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 36,88 \text{ mg/L}$

(b) $S = 39,78 + 262,22e^{-0,344(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,286 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 39,78 \text{ mg/L}$

(c) $S = 45,71 + 252,29e^{-0,284(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,237 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 45,71 \text{ mg/L}$

(d) $S = 48,86 + 261,14e^{-0,231(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,192 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 48,86 \text{ mg/L}$

(e) $S = 44,55 + 252,45e^{-0,241(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,200$ $S_r = 44,55 \text{ mg/L}$

FIGURA 5. 85: Ajustes de funções normalizadas de 1ª ordem para as variações espaciais de DQO, estimativas de K_1^{app} e S_r no reator RM1. (a) 35°C; (b) 30 °C; (c) 25 °C; (d) 20°C; (e) 15°C.

(a) $S = 39,82 + 251,18e^{-0,349(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,581 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 39,82 \text{ mg/L}$

(b) $S = 43,78 + 258,22e^{-0,355(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,590 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 43,78 \text{ mg/L}$

(c) $S = 57,21 + 240,79e^{-0,199(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,331 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 57,21 \text{ mg/L}$

(d) $S = 59,78 + 250,22e^{-0,168(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,279 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 59,78 \text{ mg/L}$

(e) $S = 67,86 + 229,14e^{-0,178(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,297$ $S_r = 67,86 \text{ mg/L}$

FIGURA 5. 86: Ajustes de funções normalizadas de 1ª ordem para as variações espaciais de DQO, estimativas de K_1^{app} e S_r no reator RM2. (a) 35°C; (b) 30 °C; (c) 25 °C; (d) 20°C; (e) 15°C.

(a) $S = 61,69 + 229,31e^{-0,353(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,882 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 61,69 \text{ mg/L}$

(b) $S = 61,06 + 240,94e^{-0,299(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,746 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 61,06 \text{ mg/L}$

(c) $S = 74,10 + 229,90e^{-0,255(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,636 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 74,10 \text{ mg/L}$

(d) $S = 89,10 + 220,90e^{-0,207(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,518 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 89,10 \text{ mg/L}$

(e) $S = 85,13 + 211,87e^{-0,208(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,520$ $S_r = 85,13 \text{ mg/L}$

FIGURA 5. 87: Ajustes de funções normalizadas de 1ª ordem para as variações espaciais de DQO, estimativas de K_1^{app} e S_r no reator RM3. (a) 35°C; (b) 30 °C; (c) 25 °C; (d) 20°C; (e) 15°C.

(a) $S = 78,92 + 212,08e^{-0,339(L/D)}$

$K_1^{app} = 1,128 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 78,92 \text{ mg/L}$

(b) $S = 85,73 + 216,27e^{-0,322(L/D)}$

$K_1^{app} = 1,071 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 85,73 \text{ mg/L}$

(c) $S = 97,55 + 200,45e^{-0,235(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,783 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 97,55 \text{ mg/L}$

(d) $S = 118,11 + 191,89e^{-0,191(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,636 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 118,11 \text{ mg/L}$

(e) $S = 126,51 + 170,49e^{-0,233(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,775 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 126,51 \text{ mg/L}$

FIGURA 5. 88: Ajustes de funções normalizadas de 1ª ordem para as variações espaciais de DQO, estimativas de K_1^{app} e S_r no reator RM4. (a)

35°C; (b) 30 °C; (c) 25 °C; (d) 20°C; (e) 15°C.

(a) $S = 83,82 + 207,18e^{-0,262(L/D)}$

$K_1^{app} = 1,092 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 83,82 \text{ mg/L}$

(b) $S = 82,84 + 219,16e^{-0,214(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,891 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 82,84 \text{ mg/L}$

(c) $S = 107,67 + 190,33e^{-0,221(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,921 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 107,67 \text{ mg/L}$

(d) $S = 121,46 + 188,54e^{-0,178(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,739 \text{ h}^{-1}$ $S_r = 121,46 \text{ mg/L}$

(e) $S = 125,67 + 171,33e^{-0,220(L/D)}$

$K_1^{app} = 0,915$ $S_r = 125,67 \text{ mg/L}$

FIGURA 5. 89: Ajustes de funções normalizadas de 1ª ordem para as variações espaciais de DQO, estimativas de K_1^{app} e S_r no reator RM5. (a)

35°C; (b) 30 °C; (c) 25 °C; (d) 20°C; (e) 15°C.

5.5.1 Estimativa de K_1^{app}

A Figura 5.90(a) apresenta a superfície de resposta do K_1^{app} em função de v_s e T , adotando-se modelo linear. O coeficiente de correlação R^2 foi de 0,8937. A Figura 5.90(b) apresenta o cruzamento dos valores de K_1^{app} observados nos experimentos e os valores preditos no modelo linear. Observa-se que treze pontos, dos vinte e cinco pontos experimentais, localizam-se na faixa de $\pm 10\%$ dos valores preditos. Os demais pontos experimentais localizam-se na faixa de $\pm 25\%$.

A superfície de resposta obtida através do modelo linear é representada pela expressão (5.7).

$$K_1^{app} = -0,172 + 0,014v_s + 0,010T + 0,0002v_s T \quad (5.7)$$

em que:

v_s é a velocidade superficial em cm/h

T é a temperatura em °C

K_1^{app} é o coeficiente cinético aparente de primeira ordem dado em h^{-1} .

A Figura 5.91 mostra os resultados obtidos através da adoção de modelo quadrático para representar a superfície de resposta. O modelo obteve coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9266. A superfície de resposta gerada está apresentada na Figura 5.91(a). O cruzamento dos valores de K_1^{app} observados nos experimentos e os valores preditos no modelo quadrático está apresentado na Figura 5.91(b). Os resultados mostram que doze pontos experimentais, dos vinte e cinco obtidos, localizam-se na faixa de $\pm 10\%$ dos valores preditos pelo modelo quadrático. Os demais pontos estão situados entre $\pm 25\%$. A superfície de resposta é descrita pela expressão (5.8).

$$K_1^{app} = 0,178 + 0,027v_s - 0,0002v_s^2 - 0,034T + 0,0009T^2 + 0,0002v_s T \quad (5.8)$$

(a)

(b)

FIGURA 5. 90: Ajuste de modelo linear para determinação de K_1^{app} em função de v_s e T . (a) Superfície de resposta (b) cruzamento dos valores de K_1^{app} observados com os valores preditos pelo modelo.

(a)

(b)

FIGURA 5. 91: Ajuste de modelo quadrático para determinação de K_1^{app} em função de v_s e T . (a) Superfície de resposta (b) cruzamento dos valores de K_1^{app} observados com os valores preditos pelo modelo.

Apesar de o modelo quadrático apresentar maior coeficiente de correlação, a comparação entre os gráficos das Figuras 5.90(b) e 5.91(b) mostra que o ganho adquirido com o modelo quadrático não foi significativo. Por esse motivo e considerando-se sua maior simplicidade, julgou-se o modelo linear como sendo o mais adequado para a estimativa dos parâmetros desejados, nas faixas de temperaturas e velocidades superficiais adotadas nesse experimento.

As superfícies apresentadas mostram que o coeficiente K_1^{app} é diretamente proporcional à temperatura e à velocidade superficial. Entretanto, a velocidade superficial exerce maior influência sobre o valor de K_1^{app} .

5.5.2 Estimativa de S_r

Os modelos linear e quadrático, testados para representação da concentração residual de substrato(S_r), são apresentados nas Figuras 5.92 e 5.93, respectivamente. O modelo linear alcançou coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9440. A Figura 5.92(a) mostra a superfície de resposta do modelo linear representado pela expressão (5.9).

$$S_r = 28,80 + 2,84v_s - 0,18T - 0,05Tv_s \quad (5.9)$$

em que:

v_s é a velocidade superficial em cm/h

T é a temperatura em °C

S_r é a concentração residual de DQO dada em mg/L.

A comparação entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo linear está apresentada na Figura 5.92(b). Constata-se que dos vinte e cinco pontos experimentais testados, vinte e um estão localizados na faixa de $\pm 10\%$ dos valores preditos pelo modelo. Tal fato demonstra a boa representatividade do modelo linear para estimativa de S_r .

A Figura 5.93(a) apresenta a superfície de resposta para o modelo quadrático, também utilizado para estimativa de S_r . O coeficiente de correlação (R^2) foi igual a 0,9454, valor semelhante ao encontrado no modelo linear. O modelo é representado pela expressão(5.10).

$$S_r = -31,70 + 4,60v_s - 0,02v_s^2 + 3,42T - 0,06T^2 - 0,08Tv_s, \quad (5.10)$$

A comparação entre os valores de S_r observados e preditos pelo modelo quadrático é apresentada na Figura 5.93(b). Observa-se que dezenove pontos, dos vinte e cinco obtidos experimentalmente, localizam-se dentro do intervalo de $\pm 10\%$. Portanto, justifica-se a utilização do modelo linear para representar a concentração residual de substrato.

Através da Figura 5.92(a), que descreve o modelo linear, contata-se pequena influência da temperatura na concentração residual de substrato(S_r) para as menores velocidades superficiais adotadas. Entretanto, essa influência aumenta com o aumento da velocidade superficial. Maiores velocidades superficiais proporcionam maiores concentrações residuais de substrato e maior sensibilidade à redução da temperatura. Provavelmente esse fato deve-se à redução do tempo de contato dos microrganismos envolvidos no processo com o substrato.

Segundo SPEECE (1996), há uma concentração mínima de substrato abaixo da qual o metabolismo microbiano não pode ser mantido, uma vez que a energia despendida para realizar o metabolismo é superior à obtida no catabolismo. Portanto, certa fração do substrato afluente, não é metabolizada, constituindo-se em uma das parcelas da matéria orgânica residual do processo.

Os resultados experimentais indicam ainda que a concentração residual é função também do tempo de contato dos microrganismos com o substrato. O presente estudo não é conclusivo a esse respeito, mas indica a necessidade de estudos específicos objetivando o aprofundamento do conhecimento sobre os fatores que realmente contribuem para o aumento concentração residual de substrato no efluente de sistemas de tratamento.

(a)

(b)

FIGURA 5. 92: Ajuste de modelo linear para determinação de S_r em função de v_s e T . (a) Superfície de resposta (b) cruzamento dos valores de S_r observados com os valores preditos pelo modelo.

FIGURA 5. 93: Ajuste de modelo quadrático para determinação de S_r em função de v_s e T . (a) Superfície de resposta (b) cruzamento dos valores de S_r observados com os valores preditos pelo modelo.

O simples fato de se aumentar a velocidade superficial do líquido sobre as biopartículas e, conseqüentemente, reduzir a camada líquida estagnada, contribuiu para o aumento dos valores de K_1^{app} , mas apresenta a desvantagem de diminuir o tempo de contato dos microrganismos com o alimento, o que levou ao aumento no valor de S_r . Portanto, o aumento de v_s parece não ser decisivo para o aumento da eficiência no processo. Além disso, deve-se também observar o tempo de contato dos microrganismos com o substrato.

5.6 MODELO EMPÍRICO-ESTATÍSTICO

A expressão (4.5), apresentada anteriormente, foi utilizada para determinar a eficiência de remoção de substrato para o modelo cinético de primeira ordem normalizado.

$$Ef(\%) = \left(1 - \frac{S_r}{S_0}\right) \left(1 - e^{-\frac{K_1^{app} \cdot D}{\epsilon \cdot v_s} \cdot \left(\frac{L}{D}\right)}\right) \cdot 100 \quad (4.5)$$

em que:

Ef é a eficiência de remoção de DQO em %

S_r é a concentração residual de DQO obtida através da expressão (5.9)

S_0 é a concentração inicial de DQO em mg/L

v_s é a velocidade superficial em cm/h

T é a temperatura em °C

K_1^{app} é o coeficiente cinético aparente de primeira ordem obtido através da expressão (5.7)

D é o diâmetro do reator em cm

ϵ é a porosidade do leito

L é o comprimento do reator em cm.

As estimativas de K_1^{app} , em função da temperatura e da velocidade superficial, foram realizadas através da expressão (5.7) que representa modelo linear. De forma semelhante, as estimativas de S_r foram realizadas através do modelo linear representado pela expressão (5.9).

Foram realizadas vinte e cinco simulações, de acordo com o planejamento fatorial realizado. Os resultados de simulações demonstraram boa representatividade do modelo empírico-estatístico proposto. Dentre as simulações realizadas, são apresentadas cinco nas Figuras 5.94 a 5.98. As Figuras mostram as variações espaciais de eficiências de remoção preditas pelo modelo e os valores observados no reator RM3, nas temperaturas de 15, 20, 25, 30 e 35°C.

FIGURA 5. 94: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e valores observados experimentalmente no reator RM3 a 15°C.

FIGURA 5. 95: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e valores observados experimentalmente no reator RM3 a 20°C.

FIGURA 5. 96: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e valores observados experimentalmente no reator RM3 a 25°C.

FIGURA 5. 97: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e valores observados experimentalmente no reator RM3 a 30°C.

FIGURA 5. 98: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e valores observados experimentalmente no reator RM3 a 35°C.

Como o modelo foi construído para simular a eficiência de remoção de DQO em função da velocidade superficial e temperatura, pode-se comparar os resultados preditos com os obtidos experimentalmente por SARTI et al. (2001). Esses pesquisadores operaram um reator anaeróbico do tipo RAHLF no tratamento de esgoto sanitário sintético sem pré-acidificação, a temperatura de 25°C. Na Figura 5.99, são apresentados os resultados preditos pelo modelo e os resultados experimentais obtidos por SARTI et al. (2001). Verifica-se que o modelo também é apropriado para representar a variação espacial de DQO quando o substrato não se encontra acidificado.

No entanto, a representatividade satisfatória do modelo empírico-estatístico não o habilita para o uso geral. É importante enfatizar que o mesmo somente é válido para substrato semelhante ao utilizado e intervalos de velocidade superficial e temperatura contemplados nessa pesquisa.

FIGURA 5. 99: Comparação entre os valores preditos pelo modelo empírico-estatístico e dados experimentais de obtidos experimentalmente por SARTI et al. (2001) a 25°C.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- O aumento da velocidade superficial do líquido, sobre as biopartículas, reduz a camada líquida estagnada e contribui para o aumento dos valores de K_1^{app} , mas também eleva o valor de S_r . Portanto, o aumento de v_s e, conseqüentemente, a diminuição da resistência externa, não pode ser considerado como fator preponderante no aumento da eficiência no processo. É importante também observar o tempo mínimo de contato dos microrganismos com o substrato.
- A concentração residual de substrato (S_r) dependeu tanto de um valor mínimo, abaixo do qual o metabolismo é dificultado pelo baixo rendimento energético, como do tempo de contato entre o substrato e a biomassa, este diretamente associado à configuração do reator e aos parâmetros de projeto adotados.
- As funções de cinética de primeira ordem normalizadas representaram satisfatoriamente as variações espaciais da concentração de substrato nos reatores metanogênicos e possibilitaram a determinação das concentrações residuais de substrato (S_r) e dos coeficientes cinéticos aparentes de 1ª ordem (K_1^{app}). Os valores de S_r variaram de 36,9 a

126,5 mg/L, enquanto que os valores de K_1^{app} variaram de 0,200 a 1,128 h⁻¹.

- A superfície de resposta do K_1^{app} em função da velocidade superficial (v_s) e da temperatura (T), adotando-se modelo linear, apresentou resultados satisfatórios para a expressão:

$$K_1^{app} = -0,172 + 0,014v_s + 0,010T + 0,0002v_s T$$

- O bom ajuste do modelo linear aos resultados obtidos, nas condições ensaiadas, permitiu concluir que, sendo K_1^{app} diretamente proporcional à temperatura e à velocidade superficial, esta última exerce maior influência sobre o valor desse parâmetro.
- O modelo linear da superfície de K_1^{app} mostra ainda que a utilização da expressão de VAN'T HOFF-ARRHENIUS com os coeficientes de temperatura (θ) recomendados na literatura superestimaria os valores do coeficiente cinético aparente, principalmente quando aplicadas as maiores velocidades superficiais.
- A superfície de resposta para representação da concentração residual de substrato, em função da velocidade superficial (v_s) e temperatura (T), também foi obtida através de modelo linear. A expressão representativa foi:

$$S_r = 28,80 + 2,84v_s - 0,18T - 0,05Tv_s$$

- O modelo linear mostra que, para as menores velocidades superficiais adotadas, a influência da temperatura na concentração residual de

substrato (S_r) é pequena. Entretanto, essa influência aumenta com o aumento da velocidade superficial. Maiores velocidades superficiais proporcionam maiores concentrações residuais de substrato e maior sensibilidade à redução da temperatura.

- O modelo apresentado permitiu simular de maneira satisfatória, as variações espaciais das eficiências de remoção obtidas no presente trabalho. Mostrou-se adequado, também, quando aplicado aos dados apresentados por SARTI et al. (2001), em experimentos anteriores. A expressão do modelo é:

$$Ef = \left(1 - \frac{S_r}{S_0}\right) \left(1 - e^{-\frac{K_1^{app} \cdot D}{\epsilon \cdot v_s} \cdot \left(\frac{L}{D}\right)}\right) \cdot 100$$

em que:

Ef é a eficiência de remoção de DQO em %

S_r é a concentração residual de DQO obtida através da expressão empírica-estatística apresentada anteriormente

S_0 é a concentração inicial de DQO em mg/L

v_s é a velocidade superficial em cm/h

T é a temperatura em °C

K_1^{app} é o coeficiente cinético aparente de primeira ordem obtido através da expressão empírica-estatística apresentada anteriormente

D é o diâmetro do reator em cm

ϵ é a porosidade do leito

L é o comprimento do reator em cm.

- As variações temporais de DQO, ácidos voláteis e produção de metano, nos reatores metanogênicos RM1, RM2, RM3, RM4 e RM5, reafirmaram as conclusões de trabalhos anteriores, no que se refere à

duração do período de partida, que pode ser considerado muito pequeno comparado a outras configurações de reatores anaeróbios. Na presente pesquisa, o período de partida foi de dez dias, aproximadamente.

- Os exames microscópicos mostraram que a variação da temperatura de operação na faixa de 15 a 35°C não teve influência sobre a permanência e incidência dos gêneros de microrganismos presentes nas biopartículas no início da fase experimental.
- Os resultados do estudo da transferência de massa interna permitiram expressar as difusividades efetivas, em função da temperatura, através de ajustes das seguintes funções lineares:

$$D_e = 5,8 \times 10^{-7} T - 2,0 \times 10^{-6} \text{ (Efluente do RAHT sintético)}$$

$$D_e = 1,9 \times 10^{-7} T + 7,2 \times 10^{-6} \text{ (Esgoto sanitário sintético)}$$

$$D_e = 1,3 \times 10^{-6} T - 5,6 \times 10^{-6} \text{ (Ácido acético)}$$

- No RAHT as proporções médias, em concentração, dos ácidos acético(75,5%), propiônico(22,1%) e butírico(2,4%), indicaram que a desvantagem da ausência de microrganismos metanogênicos consumidores de H_2 , no sistema, não afetou significativamente a produção de ácido acético, contradizendo afirmações encontradas na literatura. Dois fatores podem ser apontados como prováveis responsáveis pela baixa produção de ácido propiônico: A baixa concentração de doadores de elétrons e presença de outros compostos capazes de, sob a ação de microrganismos não metanogênicos, funcionarem como aceptores de elétrons, dando destino adequado ao excesso de H_2 eventualmente produzido.

- Na faixa de temperatura de 15 a 25°C, o RAHT, utilizado no tratamento de esgoto sanitário sintético, não apresentou mudanças significativas em seu desempenho. Os resultados demonstram ainda a viabilidade do seu uso como pré-tratamento de esgoto sanitário, visando a redução da carga orgânica e a pré-acidificação do afluente de reator anaeróbio.
- Os resultados obtidos na fase preliminar com diferentes tamanhos de biopartículas, de 5 e de 10 mm, nos reatores RM1 e RM2, respectivamente, indicaram não ter havido influência significativa do tamanho das biopartículas na taxa de conversão. Deve-se considerar, no entanto, que essa influência poderá ser significativa para recheios constituídos por partículas de tamanho maior.
- A alcalinidade a bicarbonato afluente ao RAHT, simulando esgoto sanitário, foi suficiente para prevenir reduções significativas dos valores de pH. Os valores do pH situaram-se entre 6,6 e 7,2.
- Os resultados de DQO mostraram que a conversão da matéria orgânica ocorreu basicamente no início do reator acidogênico. Entretanto, a produção de ácidos foi retardada, ocorrendo com intensidade a partir do ponto de coleta L/D=12. A concentração de ácidos cresceu com o aumento do tempo de detenção hidráulico, principalmente após o uso do decantador, quando alcançou 48% de remoção.
- O RAHT apresentou curto período de partida, apresentando equilíbrio dinâmico aparente, em relação à DQO, em torno do 4º dia de operação, sendo que, em relação à produção de ácidos voláteis, o equilíbrio foi obtido a partir do 8º dia.

CAPÍTULO 7

RECOMENDAÇÕES

A seguir são apresentadas recomendações para continuidade do trabalho:

- Verificar a influência do tempo de detenção hidráulica na eficiência de conversão do esgoto sanitário para ácidos voláteis no RAHT.
- Determinação das influências de temperatura e velocidades superficiais de escoamento do líquido sobre o coeficiente de transferência de massa externo (k_s), através do conhecimento da difusividade efetiva do substrato na biopartícula e dos parâmetros cinéticos.
- Realizar novos experimentos com faixa de velocidade superficiais superior à utilizada no presente estudo, a partir daí, ampliar a faixa de aplicação do modelo proposto.
- Realizar pesquisas com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre os fatores que contribuem para a concentração residual de substrato, verificando a influência da concentração e tipo do substrato, além do tempo de contato dos microrganismos com o mesmo.

BIBLIOGRAFIA

- APHA; AWWA; WPCF (1997). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20th ed. American Public Health Association, Washington.
- ARAÚJO, J.C. (1994). Acompanhamento da evolução do biofilme e caracterização química e biológica em reator de leito fluidificado tratando esgoto sanitário sintético. São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ATINKSON, B. & MAVITUNA, F. (1987). Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook. Stockton Press, London.
- BAILEY, J.E. & OLLIS, D.F. (1986). Biochemical Engineering Fundamentals. 2nd edition. McGraw-Hill, New York.
- BARBOZA, M.G.; FORESTI, E. (1995). Influência do Tipo de Inóculo e das Características do Reator na Acidificação de Glicose. XVIII Congresso Brasileiro de Eng. Sanitária e Ambiental. Anais da ABES, Salvador-BA.
- BARBOZA, M. G., ZAIAT M., FORESTI E. (2001). Use of a Two-Stage Anaerobic System in the Treatment of Synthetic Wastewater Simulating Domestic Wastewater. In Proceedings of the 9th World Congress Anaerobic Digestion - Anaerobic Digestion for Sustainability, 2001, 2:369-371.
- BARBOZA, M.G.; FORESTI, E. (2001). Uso de Reator Acidogênico Horizontal Tubular como Unidade de Pré-Tratamento de Esgoto Sintético Simulando Esgoto Sanitário. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais, ABES, João Pessoa-PB.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. (1996). Planejamento e otimização de experimentos. Editora da UNICAMP, Campinas, SP.
- BEAL, L.L.; MONTEGGIA, L.O. (1997). Avaliação de Processo Anaeróbico em Duas Fases Tratando Efluente de Curtume. IXX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais, ABES, Foz do Iguaçu-PR, p. 296-308.

- BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. (1960). *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, New York.
- BLUNDI, C.E. (1988). *Aplicação de Métodos Alternativos para a Determinação de Matéria Orgânica e Biomassa em Águas Residuárias*. São Carlos, SP. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CABRAL, A.K.A. (1995). *Caracterização Hidrodinâmica de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo*. São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CABRAL, A.K.A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1998). *Desempenho e Estabilidade de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), Submetido à Variações na Concentração Afluente e Carga de Choque Orgânica*. Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, AIDIS, Lima, Peru.
- CHIARAMITARA, A.; KWONG, W. H. (1996). *Modelagem e Difusão de Substratos em Partículas de Bactérias Anaeróbias Imobilizadas e Estimativa da Difusividade Efetiva*. In: *Anais do 1º Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Iniciação Científica* (Editado por J. T. Freire e A. M. da Silveira), p.319-22, UFSCar, São Carlos, SP.
- CHRISTIANSEN, P.; HOLLESEN, L.; HARREMÖES, P. (1995). *Liquid Film Diffusion on Reaction Rate in Submerged Biofilters*. *Water Research*, v. 29, n. 3, p. 947-952.
- COHEN, A.; ZOETMAEYER, R. J.; VAN DEURSEN, A.; VAN ANDEL, J. G. (1979). *Anaerobic Digestion of Glucose with Separate Acid Production and Methane Formation*. *Water Research*, v.13, p.571-80.
- CREMASCO, M. A. (1998). *Fundamentos de Transferência de Massa*. Editora da UNICAMP, SP.

- DAMIANOVIC, M.H.R.Z. (1997). Degradação de Pentaclorofenol (PCP) em Reatores Anaeróbios Horizontais de Leito Fixo (RAHLF). São Carlos, SP. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DE NARDI, I.R. (1997). Influência das Características do Traçador nas Curvas de Distribuição de Tempos de Residência em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF). São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DE NARDI, I. R., ZAIAT M., FORESTI E. (1999). Influence of the Tracer Characteristics on Hydrodynamic Models of Packed-Bed Bioreactors. *Bioprocess Engineering*, no. 5, 21:469-476.
- DILALLO, R. & ALBERTSON, O.E. (1961). Volatile Acids by Direct Titration. *Journal WPCF*, v. 33, p. 356-365.
- DU BOIS, M. et al. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugar and Related Substances. *Analytical Chemistry*. v.28(3).
- FORESTI, E. (1987). Efeito da Concentração Inicial do Substrato no Desempenho de Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo. São Carlos, SP. Tese (Livre-Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- FORESTI, E. (1994). Fundamentos do Processo de Digestão Aneróbia. In: III Taller Seminario Latino-Americano (Tratamiento Anaeróbio de Agua Residuales). Universidade de La Republica, Montevideo, Uruguai, p.97-111.
- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; DEL NERY (1995). Horizontal-Flow Anaerobic Sludge (HAIS) Reactor for Paper Industry Wastewater Treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.12, n. 04, p. 235-9.
- GARCIA, J.L.; PATEL, B.K.C.; Ollivier, B. Taxonomic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of Methanogenic *Archaea*. *Anaerobe*, 6: 205-26.

- GIANOTTI, E.P.; VELA, F.J.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1996). Evaluation of Anaerobic Sludge Inactivation by Ethanol Solution for Mass Transfer Studies. In: XXV Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária y Ambiental, AIDIS, Cidade do México, México. Anais Eletrônico.
- HAMMER, M. J.; BORCHARDT, J. A. (1969). Dialysis Separation of Sewage Sludge Digestion. Journal of the Sanitary Engineering Division (ASCE), v.95, 907-28.
- HARPER, S. R. AND POHLAND, F. G. (1985). Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. Biotechnology and Bioengineering, v.28, 585-602.
- HENZE, M.; HARREMOES, P. (1983). Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors – A Literature Review. Water Science Technology, v. 15, p. 1-101.
- LAWRENCE, A.W.; McCARTY, P.L. (1969). Kinetics of Methane Fermentation in Anaerobic Treatment. Journal WPCF, v. 41, n. 02, part 02. p. 1-16.
- LENS, P.N.L. et al. (1993). Heterogeneous Distribution of Microbial Activity in Methanogenic Aggregates: pH and Glucose Microprofiles. Applied and Environmental Microbiology, v. 59, n. 11, p. 3803-15.
- LIMA, C.A.A (2001). Tratamento de Esgoto Sanitário em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) – Escala Piloto. São Carlos, SP. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. (1996). Biology of Microorganisms. 8th ed., New Jersey, Prentice Hall.
- METCALF & EDDY, INC (1991). Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse. 3th ed. New York, McGraw Hill.

- MORAES, E. M.; ADORNO, M.A.T.; ZAIAT, M.; FORESTI E. (2000). Determinação de Ácidos Voláteis por Cromatografia Gasosa em Efluentes de Reatores Anaeróbios Tratando Resíduos Líquidos e Sólidos. In: Oficina e Seminário Latino-Americano de Digestão Anaeróbia. Anais. Recife, Pernambuco. 2:235-38.
- NDON, U.J.; DAGUE, R. R. (1994). Low Temperature Treatment of Dilute Wastewaters Using the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. Presented at the 49th Annual Industrial Waste Conference Purdue University, West Lafayette, Indiana.
- OKEY, R.W.; ALBERTSON, O.E. (1989). Diffusion's Role in Regulating Rate and Masking Temperature Effects in Fixed-Film Nitrification. Journal WPCF, v. 61, n. 04, p. 500-9.
- PELCZAR, M.; REID, R.; CHAN, E.C.S. (1980). Microbiologia. Volume I, McGraw-Hill.
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.C. (1985). Chemical Engineers Handbook. 50th ed., McGraw-Hill, New York.
- PETERSON, G.L. (1977). A Simplification of the Protein Assay of Lowry Which is more Generally Applicable. Analytical Chemistry, v. 83, p. 346-53.
- POHLAND, F. G.; GHOSH, S. (1971). Developments in Anaerobic Stabilization of Organics Wastes – The Two-Phase Concept. Environmental Letters, v.1(4), p.255-66.
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. (1988). The Properties of Gases & Liquids. 4th ed., McGraw Hill.
- RIBEIRO, R. (2001). Influência do Tipo de Substrato na Dinâmica de Formação do Biofilme em Matrizes de Espuma de Poliuretano. São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986). Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. Journal WPCF, v. 58, p. 406-11.

- RYU, D.D.Y.; KIM, H.S.; HISAHARU, T. (1984). Intrinsic Fermentation Kinetic Parameters of Immobilized Yeast Cells. *Journal Fermentation Technology*, v. 62, p. 255-61.
- ROJAS, M.L.B. 2001. Tratamento de Fenol em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) sob Condições Mesofílicas. São Carlos, SP. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SAM-SOON, P. et al. (1990). Growth of Biopellets on Glucose in Upflow Anaerobic Sludge Bed (UASB) Systems. *Water SA*, v. 16, n. 03, p. 151-64.
- SARTI, A. (1998). Avaliação de Desempenho do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) no Tratamento de Substrato Sintético Simulando Esgoto Sanitário. São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SARTI, A., VIEIRA L. G. T., FORESTI E., ZAIAT M. (2001). Influence of the Liquid-Phase Mass Transfer on the Performance of a Packed-Bed Bioreactor for Wastewater Treatment. *Bioresource Technology*, no. 3, 78:231-238.
- SCHMIT, C.G.; DAGUE, R.R. (1993). Anaerobic Sequencing Batch Reactor Treatment of Swine Waste at 20°C, 25°C and 35°C. Presented at the 48th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, p.541-9, Chelsea, Michigan.
- SILVA, M.; SUAZO, C.A.T.; KWONG, W.H. (1988). Determinação da Difusividade Efetiva de Glicose em Partículas com Células Imobilizadas: Avaliação de uma Metodologia. São Carlos – SP. Trabalho de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).
- SMITH, J.M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*. 3th ed, McGraw-Hill, New York.

- SOUSA, J.T. (1996). Pós-Tratamento de Efluente de Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente em Reator Aeróbio Sequencial em Batelada e Coluna de Lodo Anaeróbio para Desnitrificação. São Carlos, SP. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Vanderbilt University. Archae Press, Tennessee.
- TOMMASO, G. (1999). Estrutura, Caracterização e Cinética de Lodo Aneróbio Imobilizado em Espuma de Poliuretano Tratando Substrato Sintético Contendo Proteína como única Fonte de Carbono. São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- TORRES, P. (1992). Desempenho de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) de Bancada no Tratamento de Substrato Sintético Simulando Esgoto Sanitário. São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- VAN LIER, J. B.; MARTIN, J. L. S.; LETTINGA, G. (1996). Effect of Temperature on the Anaerobic Thermophilic Conversion of Volatile Fatty Acids by Dispersed and Granular Sludge. *Water Resource*, v.30, n.1, p.199-207.
- VARESCHE, M.B.; ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; VAZOLLER, R.F.; FORESTI, E. (1997). Microbial Colonization of polyurethane Foam Matrices in Horizontal Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 48, n.4, p. 543-548.
- VELA, F. J.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (1996). Estimativa da Difusividade de Substratos em Partículas de Bactérias Anaeróbias Imobilizadas. In: *Anais do 1º Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Iniciação Científica* (Editado por J. T. Freire e A. M. da Silveira), p.34-37, UFSCar, São Carlos, SP.

- VELA, F.J. (1999). Influência da Relação DQO/SO₄⁻² e da Velocidade Superficial do Líquido sobre a Velocidade de Degradação da Matéria Orgânica em Reatores Anaeróbios de Leito Fixo. São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- VIEIRA, L.G.T. (1996). Estimativa de Parâmetros Cinéticos Intrínsecos de Utilização de Substrato por Lodo Anaeróbio Imobilizado. São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- VIEIRA, L.G.T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; HOKKA, C.O. (1996). Estimation of Intrinsic Kinetics Parameters in Immobilised Cell Systems for Anaerobic Wastewater Treatment. *Biotechnology Techniques*, v.10, p.635- 8.
- VIRARAGHAVAN, T.; VARADARAJAN, R. (1996). Low-Temperature Kinetics of Anaerobic-Filter Wastewater Treatment. *Bioresource Technology*, v. 57, p. 165-71.
- WANG, K. (1994). Integrated Anaerobic and Aerobic Treatment of Sewage. PhD Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- WU, M.M.; CRIDDLE, C.S.; HICKEY, R.F. (1995). Mass Transfer and Temperature Effects on Substrate Utilization in Brewery Granules. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 46, p. 465-75.
- ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A; FORESTI, E. (1994). Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo para Tratamento de Águas Residuárias: Concepção e Avaliação Preliminar de Desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química*, v. 11, p. 33-42.
- ZAIAT, M. (1996). Desenvolvimento de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) para Tratamento de Águas Residuárias. São Carlos, SP. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. (1996a). Cell Wash-Out and External Mass Transfer Resistance in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor. *Water Research*, v.30, n.10, p.2435-9.
- ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; FORESTI, E. (1996b). Liquid-Phase Mass Transfer in Fixed-Bed of Polyurethane Foam Matrices Containing Immobilized Anaerobic Sludge. *Biotechnology Techniques*, v.10,n.2, p.121-6.
- ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; FORESTI, E. (1997a). Intrinsic Kinetic Parameters of Substrate Utilization by Immobilized Anaerobic Sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, v.53, p.220-5.
- ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; FORESTI, E. (1997b). Spatial and Temporal Variations of Monitoring Performance Parameters in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor Treating Synthetic Substrate. *Water Resource*, v.31, n.7, p.1760-6.
- ZAIAT, M.; PASSIG, F.H.; FORESTI, E. (2000). A Mathematical Model and Criteria for Designing Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Biomass Reactors for Wastewater Treatment. *Bioresource Technology*, v.71, p.235-43.