SELMA APARECIDA CUBAS

**INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA BIOPARTÍCULA E DA
AGITAÇÃO NO DESEMPENHO DE REATORES
ANAERÓBIOS EM BATELADAS SEQUÊNCIAIS,
CONTENDO BIOMASSA IMOBILIZADA, PARA
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.**

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat

São Carlos, SP
2004

“Livre é o homem que enriqueceu com a cabeça erguida e que, podendo pisar e esmagar, recolheu e ajudou. Sábio é o profissional que lutou por um princípio, que admitiu falhas e delas tirou suas verdades. Homem é aquele que, demolindo os medos e preconceitos, ampliou-se e cresceu. Fortes são os que acreditam no trabalho como fonte de realização”. (autor desconhecido).

Dedico este trabalho:

Ao meu esposo Edson, ao meu pai Lauro

e à minha mãe Anna Maria,

*Por todo amor, compreensão, paciência,
dedicação e pelos sábios ensinamentos que
deram significado a minha vida.*

AGRADECIMENTOS

“A glória da amizade não é a mão estendida, nem o sorriso carinhoso, nem mesmo a delícia da companhia. É a inspiração espiritual que vem quando você descobre que alguém acredita e confia em você”.(autor desconhecido).

Agradeço de forma especial: Sonia V.W. B de Oliveira, Marilu, Katt e Luiz Hamilton pela companhia e amizade.

Ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat e ao Prof. Dr. Eugênio Foresti pelo incentivo, apoio, orientação e por acreditar no meu trabalho.

À Profª. BETH MORAES, por estar sempre à disposição para ajudar a qualquer momento e, principalmente, por demonstrar um carinho materno que foi muito importante, durante estes anos.

À técnica do Laboratório de Reuso – LATAR, Ana Paula Paim, pelo apoio na realização das análises e pela amizade durante o período da pesquisa.

Às secretárias do Departamento de Hidráulica e Saneamento (Sá, Pavi e Rose) pela ajuda e carinho sempre demonstrados.

Aos colegas do Laboratório de Processos Biológicos, Douglas, Ari, Ana Paula Miqueleto, Rogers, Samantha pelo apoio e contribuição na elaboração deste trabalho.

A todos os amigos, que de uma forma muito especial demonstraram apoio e carinho, dentro e fora do laboratório, e principalmente contribuíram, não só com a ajuda física mas com seus conhecimentos, que muito me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os familiares, que de forma direta ou indiretamente, compartilharam deste trabalho e, principalmente desse momento da minha vida. Aos meus irmãos Ronaldo, Gino e Elisangela pelo incentivo e aos meus sobrinhos pelo carinho.

À FAPESP –Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro para realização da pesquisa.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	V
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 NOVAS CONFIGURAÇÕES REATORES ANAERÓBIOS	3
2.2 REATORES ANAERÓBIOS DESCONTÍNUOS OU EM BATELADA SEQUENCIAL	5
2.2.1 <i>Fatores relevantes ao desempenho do processo</i>	8
2.3 REATORES ANAERÓBIOS OPERADOS EM BATELADA SEQUENCIAL, COM BIOMASSA IMOBILIZADA E AGITAÇÃO	11
2.3.1 <i>Biomassa imobilizada</i>	12
2.3.2 <i>Agitação em reatores anaeróbios em batelada</i>	18
2.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA FASE LÍQUIDA E SÓLIDA EM BIORREATORES COM CÉLULAS IMOBILIZADAS	21
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	24
3 OBJETIVOS.....	25
4 MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 ETAPAS DE TRABALHO	26
4.2 DESCRIÇÃO DO REATOR	27
4.3 ÁGUA RESIDUÁRIA.....	29
4.4 LODO DE INÓCULO	30
4.5 SUPORTE DE IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	30
4.6 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	31
4.6.1 <i>Análises físico-químicas</i>	31
4.6.2 <i>Análises microbiológicas</i>	32
4.6.3 <i>Composição dos gases por cromatografia</i>	32
4.7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4.7.1 <i>Imobilização da biomassa</i>	33
4.7.2 <i>Adaptação da biomassa</i>	33
4.7.3 <i>Operação do reator</i>	33
4.8 ENSAIOS REALIZADOS	37
4.8.1 <i>Ensaio preliminar para avaliação da influência da intensidade de agitação sobre o desempenho do reator - Etapa 1</i>	37
4.8.2 <i>Ensaio para avaliação da influência do tamanho da biopartícula no desempenho do reator - Etapa 2</i>	38
4.8.3 <i>Ensaio para a avaliação da influência da frequência da agitação e do tipo de impelidor sobre o desempenho do reator - Etapa 3</i>	39
4.8.4 <i>Estudo da condição de anaerobiose estrita - Etapa 3</i>	42
5 ANÁLISES DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	44

5.1	INFLUÊNCIA DO TAMANHO DAS BIOPARTÍCULAS E DA AGITAÇÃO NO DESEMPENHO DO REATOR.....	44
5.2	ESTUDO HIDRODINÂMICO.....	45
5.3	ENSAIO PARA A DETERMINAÇÃO DA POTÊNCIA DISSIPADA NO LÍQUIDO	46
5.4	ESTUDO DA CONDIÇÃO DE ANAEROBIOSE.....	47
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
6.1	ANÁLISE DOS LODOS UTILIZADOS COMO INÓCULO	48
6.1.1.	<i>Lodo proveniente do reator UASB, tratando esgoto sanitário, instalado na Estação de Tratamento de Esgoto Piracicamirim na cidade de Piracicaba – SP.....</i>	48
6.1.2.	<i>Lodo proveniente da ETE de abatedouro de aves.....</i>	49
6.2	ENSAIO PRELIMINAR PARA A AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DA AGITAÇÃO SOBRE O DESEMPENHO DO REATOR - ETAPA 1	51
6.3	INFLUÊNCIA DO TAMANHO DAS BIOPARTÍCULAS NO DESEMPENHO DO REATOR - ETAPA 2	63
6.4	ENSAIO DA INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE AGITAÇÃO E DO TIPO DO IMPELIDOR SOBRE O DESEMPENHO DO REATOR - ETAPA 3	77
6.4.1.	<i>Ensaio da influência da intensidade da agitação no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial, utilizando os quatro tipos de impelidores.....</i>	78
6.4.2.	<i>Estudo hidrodinâmico.....</i>	93
6.4.3.	<i>Estimativa da densidade de potência</i>	99
6.5	ESTUDO DA CONDIÇÃO DE ANAEROBIOSE ESTRITA - ETAPA 4	102
7	CONCLUSÕES	106
8	RECOMENDAÇÕES.....	109
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema das etapas de operação do reator anaeróbio em batelada.	5
Figura 2.2. Processo de aderência de microrganismos através de fixação e excreção de polímeros (COSTERTON <i>et al.</i> 1978).	13
Figura 2.3. Tipos de agitadores. 1) Turbina, lâminas planas; 2) turbina, lâminas planas inclinadas; 3) turbina, lâminas curvas; 4) turbina, disco com lâminas planas; 5) turbina, disco com lâminas curvas; 6) turbina, ventoinha; 7) hélice; 8) palheta (BORZANI, 1986).	19
Figura 2.4. Formação de vórtice num sistema sem chicanas.	20
Figura 2.5. Escoamento axial, para agitadores tipo hélice, em tanque com chicanas.	20
Figura 2.6. Escoamento radial, para agitadores tipo turbina, em tanque com chicanas.	21
Figura 2.7. Rotor com lâminas curvas verticais e anel de difusão externo.	21
Figura 2.8. Esquema representativo da interação entre transporte de massa e reação bioquímica em um biocatalisador. S_b é a concentração de substrato no meio líquido, S_i é a concentração de substrato na interface sólido-líquido e S é a concentração de substrato dentro do biocatalisador. (Adaptado de ATKINSON, 1974).	22
Figura 4.1. Reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais, contendo biomassa imobilizada e agitação mecânica e os impelidores utilizados.	27
Figura 4.2. Esquema completo do sistema experimental. (1) Tanque de reação, (2) Cesto ou “Gaiola” contendo biomassa imobilizada, (3) Camisa de aquecimento, (4) Agitador mecânico, (5) Bomba de alimentação tipo Diafragma Prominente, (6) Bomba de Descarga tipo Diafragma Prominente, (7) Descarte de lodo, (8) Banhos Ultratermostatizados modelo BTC-9090, (9) Geladeira, (10) Substrato, (11) Efluente.	28
Figura 4.3. Foto do reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais contendo biomassa imobilizada.	28
Figura 4.4. Partículas cúbicas de espuma de poliuretano utilizado como suporte de imobilização da biomassa.	30
Figura 4.5. Morfologia dos alvéolos. Alguns destes, que se encontram na superfície da espuma, se rompem e forma aberturas com maior diâmetro equivalente.	31
Figura 4.6. Impelidor tipo hélice com três lâminas.	38
Figura 4.7. Partículas cúbicas de espuma de poliuretano com tamanho de 0,5 cm; 1,0 cm; 2,0 cm e 3,0 cm de lado.	39
Figura 4.8. Tipos de impelidores utilizados nos experimentos. (1) Hélice; (2) turbina, lâminas planas; (3) turbina, lâminas planas inclinadas e (4) turbina, lâminas curvas.	40
Figura 6.1. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo anaeróbio proveniente da ETE Piracicamirim: (a) bacilos de diferentes dimensões e (b) bacilos fluorescentes.	48
Figura 6.2. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo anaeróbio proveniente da ETE de abatedouro de aves: (a) bacilos delgados, bacilos ovalados e cocos, (b) bacilos curvos, filamentos septados e cocos, (c) <i>Methanosarcinas</i> , (d) Filamentos, (e) <i>Methanosarcinas</i> e (f) <i>Methanosarcinas</i> e bacilos fluorescentes.	50
Figura 6.3. Eficiência de remoção de DQO (ϵ_T) obtida durante o período de monitoramento ($N = 500$ rpm).	51
Figura 6.4. Concentrações de ácidos voláteis totais do afluente (■) e efluente (●) obtidas durante o período de monitoramento.	52
Figura 6.5. Alcalinidade a bicarbonato do afluente (■) e efluente (●) obtidos durante o período de monitoramento.	52
Figura 6.6. Quantidade (%) de metano (●) e dióxido de carbono (■) presente no biogás obtida durante o período de monitoramento.	53

Figura 6.7. Perfis de eficiência de remoção de matéria orgânica (ϵ). N = (●)300, (□)500, (Δ)700, (■)900 e (○)1100 rpm, (—) expressão hiperbólica (5.1).....	54
Figura 6.8. Parâmetro β da expressão hiperbólica (5.1) em função da intensidade de agitação (N).	55
Figura 6.9. Perfis temporais de concentração de substrato (S). N= (●)300, (□)500, (Δ)700, (■)900 e (○)1100 rpm, (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).	57
Figura 6.10. Parâmetro cinético aparente (k_1^{app}) em função de N nas intensidades de agitação entre 300 a 900 rpm.....	57
Figura 6.11. Concentração do substrato residual (S_R) em função da intensidade de agitação e do ajuste da expressão (6.4).....	59
Figura 6.12. Variação de $(-dS_R/dN)$ em função de N.	60
Figura 6.13. Velocidade de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo de ciclo nas intensidades de agitação: (●)300, (□)500, (Δ)700, (■)900 e (○)1100 rpm.....	61
Figura 6.14. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência: (a) bacilos de diferentes dimensões e (b) bacilos fluorescentes.	62
Figura 6.15. Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura: (a) bacilos delgados, bacilos curvos semelhantes a redutoras de sulfato, cocos e estrutura semelhante a <i>espiroqueta sp.</i> , (b) predomínio de cocos e bacilos.	62
Figura 6.16. Eficiência de remoção de DQO (ϵ_T) obtida durante o período de monitoramento (N = 500 rpm): L_p = (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm.	64
Figura 6.17. Concentrações de ácidos voláteis totais do efluente obtidas durante o período de monitoramento (N=500 rpm): L_p = (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm.	64
Figura 6.18. Concentrações de alcalinidade a bicarbonato do efluente obtidas durante o período de monitoramento (N = 500 rpm): L_p = (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm.	64
Figura 6.19. Perfis de eficiência de remoção de matéria orgânica (ϵ). L_p = (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm, (—) expressão hiperbólica (5.1).	66
Figura 6.20. Perfis temporais de concentração de substrato. L_p = (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm, (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).....	67
Figura 6.21. Relação exponencial entre a concentração mínima do substrato efluente filtrado (S_R) e o tamanho da biopartícula (L_p).	69
Figura 6.22. Variação da velocidade específica de reação ao longo de um ciclo para a concentração inicial (S_0) de 300 mg/L. L_p = (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm.	70
Figura 6.23. Perfis de concentração de ácidos voláteis totais ao longo de um ciclo. L_p = (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm.	71
Figura 6.24. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras de matrizes de espuma de poliuretano de 0,5 cm e 1,0 cm: (a) bacilos de diferentes morfologias, cocos e morfologia semelhante a <i>Methanosaeta sp.</i> , (b) bacilos com morfologia semelhante às redutoras de sulfato, (c) bacilos fluorescentes e (d) bacilos fluorescentes.....	72
Figura 6.25. Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura das mostras de matrizes de espuma de poliuretano de 0,5 cm e 1,0 cm: (a) morfologias semelhantes a <i>Methanosaeta sp.</i> , (b) diferentes morfologias aderidas à superfície da espuma, (c) bacilos, cocos e estruturas semelhantes a <i>Methanosaeta sp.</i> , (d) bacilos de diferentes dimensões aderidos à superfície da espuma, (e) bacilos, cocos e bacilos curvos semelhantes às redutoras de sulfato e (f) visão geral do consórcio microbiano aderido a superfície da espuma.	73
Figura 6.26. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras de matrizes de espuma de poliuretano de 2,0 cm e 3,0 cm: (a) bacilos pequenos, (b) filamentos, (c) bacilos de diferentes dimensões, bacilos	

	curvos semelhantes às redutoras de sulfato, (d) morfologia semelhante a protozoário, (e) bacilos fluorescentes e (f) bacilos fluorescentes.	74
Figura 6.27.	Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura das amostras de matrizes de espuma de poliuretano de 2,0 cm e 3,0 cm: (a) bacilos de diferentes morfologias e tamanhos, (b) bacilos, cocos e estruturas semelhantes a pedaços de <i>Methanosaeta</i> aderidos à superfície da espuma, (c) cocos e bacilos aderidos à superfície da espuma e (d) estruturas semelhantes a <i>Methanosaeta</i> aderidos à superfície da espuma.	75
Figura 6.28.	Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência dos grânulos formados entre as matrizes de espuma de poliuretano de 2,0 cm e 3,0 cm: (a) e (c) bacilos de diferentes dimensões, (b) filamento fino e longo e (d) bacilos fluorescentes.	76
Figura 6.29.	Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras da substância esbranquiçada: (a) bacilos de diferentes morfologias e dimensões e (b) bacilos fluorescentes.	76
Figura 6.30.	Eficiência de remoção de DQO (ε_T) obtida durante o período de monitoramento ($N = 300$ rpm): Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas..	79
Figura 6.31.	Concentrações de ácidos voláteis totais do efluente obtidas durante o período de monitoramento ($N = 300$ rpm): Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.	79
Figura 6.32.	Concentrações de alcalinidade a bicarbonato do efluente obtidas durante o período de monitoramento ($N = 300$ rpm): Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.	79
Figura 6.33.	Perfis temporais de concentração de substrato para os impelidores tipo Hélice, $N =$ (●) 300, 700, (□) 900 e (○) 1100 rpm. (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).	81
Figura 6.34.	Perfis temporais de concentração de substrato para os impelidores tipo Turbina Lâminas Planas, $N =$ (●) 300, (■) 500, (Δ) 700 e (□) 900 rpm. (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).	81
Figura 6.35.	Perfis temporais de concentração de substrato para os impelidores tipo Turbina Lâminas Inclinadas, $N =$ (◇) 100, (●) 300, (■) 500 e (Δ) 700. (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).	82
Figura 6.36.	Perfis temporais de concentração de substrato para os impelidores tipo Turbina Lâminas Curvas, $N =$ (◇) 100, (●) 300, (■) 500 e (Δ) 700. (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).	82
Figura 6.37.	Parâmetro cinético aparente (k_1^{app}) em função de N . Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.	84
Figura 6.38.	Concentração do substrato residual (S_R) em função em função de N . Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.	85
Figura 6.39.	Velocidades iniciais de reação em função de N . Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.	86
Figura 6.40.	Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras de matrizes de espuma de poliuretano retiradas da superfície do reator: (a) filamentos, (b) bacilos fluorescentes, (c) morfologia semelhante a <i>Methanosarcinas</i> , (d) morfologia fluorescente semelhante a <i>Methanosarcinas</i>	88
Figura 6.41.	Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras de matrizes de espuma de poliuretano retiradas do meio do reator: (a) bacilos com inclusões, (b) bacilos fluorescentes, (c) morfologia semelhante a <i>Sphaerotilus</i> , (d) bacilos não fluorescentes.	89
Figura 6.42.	Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras de matrizes de espuma de poliuretano retiradas do fundo do reator: (a) filamentos semelhantes às encontradas em sistemas aeróbios (b) morfologias semelhantes às redutoras de sulfato, (c) bacilos com inclusões de diferentes dimensões, (d) bacilos fluorescentes.	90

Figura 6.43.	Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras do resíduo esbranquiçado retirados da tampa e cesto: (a) bacilos com inclusões de diferentes dimensões, (b) bacilos fluorescentes (c) morfologia semelhante a hifas de fungos e (d) morfologia semelhante às redutoras de sulfato.	91
Figura 6.44.	Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura das mostras de matrizes de espuma de poliuretano retiradas do reator, no final do ensaio, com diferentes tipos de impelidores: (a) filamentos aderidos à superfície da espuma, (b) morfologias semelhantes a <i>Methanosaeta sp.</i> , (c) bacilos, cocos e estruturas semelhantes a <i>Methanosaeta sp.</i> , (d) bacilos de diferentes dimensões, cocos e morfologias semelhantes as redutoras de sulfato.	92
Figura 6.45.	Ajuste da expressão de primeira ordem com atraso (5.6) às curvas $(C_f - C) / (C_f - C_0)$ em função $(t - t_0)$, para impelidor tipo hélice, nas intensidades de agitação (N): (a)200, (b)300, (c)500, (d) 700, (e)900 e (f) 1100 rpm.	94
Figura 6.46.	Ajuste da expressão de primeira ordem com atraso (5.6) às curvas $(C_f - C) / (C_f - C_0)$ em função $(t - t_0)$, para impelidor tipo Turbina – Lâminas Planas, nas intensidades de agitação (N): (a)200, (b)300, (c)500, (d) 700, (e)900 e (f) 1100 rpm.	95
Figura 6.47.	Ajuste da expressão de primeira ordem com atraso (5.6) às curvas $(C_f - C) / (C_f - C_0)$ em função $(t - t_0)$, para impelidor tipo Turbina – Lâminas Curvas, nas intensidades de agitação (N): (a)200, (b)300, (c)500, (d) 700, (e)900 e (f) 1100 rpm.	96
Figura 6.48.	Ajuste da expressão de primeira ordem com atraso (5.6) às curvas $(C_f - C) / (C_f - C_0)$ em função $(t - t_0)$, para impelidor tipo Turbina – Lâminas Inclínadas, nas intensidades de agitação (N): (a)200, (b)300, (c)500, (d) 700, (e)900 e (f) 1100 rpm).	97
Figura 6.49.	Tempos de mistura em função de N. Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.	98
Figura 6.50.	Densidade de Potência (W/m^3) em função de N. Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.	101
Figura 6.51.	Eficiência de remoção de DQO (ε_r) obtida durante o período de monitoramento (N = 300 rpm): Impelidores tipo: (●) planas.	103
Figura 6.52.	Concentrações de ácidos voláteis totais do efluente obtidas durante o período de monitoramento (N = 300 rpm): Impelidores tipo: (●) planas.	104
Figura 6.53.	Concentrações de alcalinidade a bicarbonato do efluente, obtidas durante o período de monitoramento (N = 300 rpm): Impelidores tipo: (●) planas.	104
Figura 6.54.	Perfis temporais de concentração de substrato para os impelidores tipo turbina lâminas planas. N = (■) 900 rpm e (□) N = 900 rpm com introdução de N_2 . (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Descrição da água residuária sintética simulando esgoto sanitário a ser utilizada nos experimentos.	29
Tabela 4.2. Composição da água residuária sintética, simulando esgoto sanitário, utilizada nos experimentos (Souza, 1996).	29
Tabela 4.3. Estimativa do diâmetro equivalente médio da abertura superficial e dos alvéolos da espuma (CCDM/UFSCar - Certificado 02/003276 de 2 de julho de 2002).	31
Tabela 6.1. Valores médios das concentrações dos parâmetros de monitoramento no reator anaeróbio em batelada seqüencial, N= 500 rpm e espuma de poliuretano de 1,0 cm.	52
Tabela 6.2. Parâmetros de ajuste da função hiperbólica da eficiência em remoção de matéria orgânica (ϵ) em função do tempo.	53
Tabela 6.3. Parâmetros S_R e k_1^{app} do modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2), obtido para cada experimento, com diferentes intensidades de agitação (N) e os respectivos coeficientes de correlação.	56
Tabela 6.4. Valores médios das concentrações dos parâmetros de monitoramento no reator anaeróbio em batelada seqüencial com diferentes tamanhos de biopartículas.	63
Tabela 6.5. Parâmetros α e β da expressão hiperbólica (5.1), obtida para cada experimento com diferentes tamanhos de partículas e o respectivo coeficiente de correlação.	66
Tabela 6.6. Parâmetros S_R e k_1^{app} do modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2), obtido para cada experimento, com diferentes tamanhos de partículas e os respectivos coeficientes de correlação.	67
Tabela 6.7. Resultados obtidos na análise de Sólidos Totais Voláteis - STV aderidos nas matrizes de espuma de poliuretano.	77
Tabela 6.8. Valores médios das concentrações dos parâmetros de monitoramento no reator anaeróbio em batelada seqüencial com diferentes tipos de impelidores.	78
Tabela 6.9. Parâmetros S_0 , S_R e k_1^{app} do modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2), obtido para cada experimento, com diferentes intensidades de agitação (N) e os respectivos coeficientes de correlação (R^2).	83
Tabela 6.10. Velocidade inicial de reação (equação 6.3) para cada tipo de impelidor estudados e nas diferentes faixas de N.	86
Tabela 6.11. Quantidade de biomassa aderida à espuma para as condições estudadas, medidas em concentrações de sólidos totais voláteis.	93
Tabela 6.12. Tempo de mistura determinado para os tipos de impelidores e nas intensidades de agitação (N) estudadas.	98
Tabela 6.13. Força exercida pelos quatro tipos de impelidores, nas intensidades de agitação (N) de 100 a 1100 rpm.	99
Tabela 6.14. Torque exercido pelos tipos de impelidores estudados, nas intensidades de agitação (N) de 100 a 1100 rpm.	100
Tabela 6.15. Potência dissipada no líquido (Watts), pelos tipos de impelidores estudados, nas intensidades de agitação (N) de 100 a 1100 rpm.	100
Tabela 6.16. Densidade de Potência (W/m^3) obtidas para os quatro tipos de impelidores, nas intensidades de agitação (N) de 100 a 1100 rpm.	101
Tabela 6.17. Valores médios das concentrações dos parâmetros de monitoramento no reator anaeróbio em batelada seqüencial com diferentes tipos de impelidores.	103
Tabela 6.18. Parâmetros S_0 , S_R e k_1^{app} do modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2), obtido com impelidor tipo turbina lâminas planas, intensidade de agitação (N) de 900 rpm, sem e com introdução de nitrogênio gasoso (N_2).	105

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AB	- Alcalinidade a Bicarbonato (mg CaCO ₃ /L)
α	- Máxima eficiência em remoção (%)
AVT	- Ácidos voláteis totais (mg Hac/L)
ASBR	- Reator anaeróbio em batelada sequencial
β	- Tempo necessário para que se atinja a metade da eficiência máxima
DQO	- Demanda química de oxigênio (mg/L)
ε	- Eficiência em remoção
ε_T	- Eficiência total de remoção (%)
k_1^{app}	- Constante cinética aparente de primeira ordem (h ⁻¹)
Lp	- Tamanho de partícula (cm)
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
N	- Intensidade de agitação (rpm)
pH	- Potencial hidrogeniônico
r_s	- Velocidade específica de reação (mg DQO/L.h)
R_s	- Velocidade de degradação da matéria orgânica (mg DQO/L.h)
RS_0	- Velocidade inicial de reação (mg DQO/L.h)
S_R	- DQO residual (mg/L)
S_R^{max}	- Maior concentração do substrato (mg/L)
SSF	- Sólidos suspensos fixos (mg/L)
SST	- Sólidos suspensos totais (mg/L)
SSV	- Sólidos suspensos voláteis (mg/L)
STV	- Sólidos totais voláteis (mg/L)
S_0	- DQO inicial (mg/L)
X	- Quantidade de Biomassa (mg stv/L)

RESUMO

CUBAS, S.A. (2004). Influência do tamanho da biopartícula e da agitação no desempenho de reatores anaeróbios em batelada seqüencial, contendo biomassa imobilizada, para tratamento de águas residuárias. 129p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

O reator anaeróbio em batelada seqüencial é constituído por um frasco de vidro cilíndrico de volume total de cinco litros, envolvido por uma camisa de vidro, por onde escoa a água aquecida, permitindo a operação em temperatura controlada. A biomassa encontra-se imobilizada em partículas cúbicas de espuma de poliuretano (densidade aparente de 23 kg.m^{-3} , as quais estão colocadas em um cesto adaptado dentro do frasco cilíndrico. A mistura é promovida por três impelidores de 3,0 cm de diâmetro, distanciados 4,0 cm um do outro, situados ao longo do eixo vertical no centro do reator. O desempenho dessa nova configuração de reator anaeróbio foi avaliado sob diferentes condições os efeitos de transferência de massa nas fases sólida e líquida. Todos os ensaios foram efetuados à temperatura de $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Cada batelada compreende três etapas: alimentação, reação e descarga. Para avaliar os efeitos da transferência de massa na fase sólida foram feitos quatro ensaios utilizando-se partículas cúbicas de espumas de poliuretano com tamanhos de 0,5 cm; 1,0 cm; 2,0 cm e 3,0 cm de lado, com impelidor tipo hélice e intensidade de agitação de 500 rpm, determinada através de um ensaio preliminar. Para avaliar os efeitos da transferência de massa nas fases sólida e líquida foram feitos experimentos com quatro tipos de impelidores: hélice, turbina plana, turbina inclinada e turbina curva, com intensidades de agitação na faixa de 100 rpm a 1100 rpm. Também foram realizados ensaios hidrodinâmicos para verificar o tempo de mistura e ensaio para verificar a condição de anaerobiose no sistema. A água residuária utilizada em todos os ensaios foi sintética com concentração de $530 \pm 37 \text{ mg DQO/L}$. Em todas as condições estudadas o reator apresentou boa eficiência de remoção da matéria orgânica, em torno de 87%. A concentração efluente de ácidos voláteis totais manteve-se em $13 \pm 9 \text{ mg HAc/L}$, alcalinidade a bicarbonato de $223 \pm 14 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ e pH entre 6,7 e 7,2. A transferência de massa na fase sólida não foi a etapa limitante na conversão da matéria orgânica, quando partículas de 0,5 cm a 2,0 cm de aresta foram usadas no reator anaeróbio em batelada seqüencial. A resistência à transferência de massa na fase sólida somente influenciou a taxa global de reação, quando foram usados tamanhos de partículas cúbicas de 3,0 cm de aresta. A resistência à transferência de massa na fase líquida não foi somente afetada pela intensidade de agitação, mas também pela eficiência da mistura obtida por cada tipo de impelidor. A mistura do líquido dentro do reator obtida pelo impelidor turbina plana foi a mais eficiente. O uso deste tipo de impelidor resultou em menores consumos de energia e ótimo desempenho do reator com baixas taxas de agitação. Os resultados deste estudo permitiram concluir que esta nova configuração não permite a manutenção de condição de anaerobiose estrita no meio, principalmente quando altas intensidades de agitação foram aplicadas e as limitações da eficiência do processo, neste sistema, estão relacionadas principalmente as resistências à transferência de massa do que restrições cinéticas bioquímicas.

Palavras chave: Reator anaeróbio, reator em batelada, biomassa imobilizada, transferência de massa, águas residuárias, tamanho de biopartículas e biorreatores agitados.

ABSTRACT

CUBAS, S.A. (2004). Influence of bioparticle size and the agitation rate on the performance of anaerobic sequential batch reactor containing immobilized biomass on the treatment of wastewater. 129p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The bench-scale anaerobic sequencing batch reactor consisted of a cylindrical glass flask with a total capacity of 5 liters. The reactor was surrounded by a water jacket that allowed the operation to proceed at a constant temperature throughout the experiment. The biomass was immobilized in 5-mm cubic particles of polyurethane foam (apparent density of 23 kg/m^3) placed in a basket inside the cylindrical flask. The mixing was provided by three mechanical impellers with diameters of 3 cm, placed 4 cm apart along a vertical axis, at the center of the reactor. All experiments were conducted at the temperature of 30°C . Each batch consisted of three steps: feed, react and liquid withdrawal. The performance of this new reactor configuration was evaluated under different conditions of solid and liquid-phase mass transfer. In order to evaluate the effects of the solid-phase mass transfer, four experiments were carried out with cubical polyurethane foam particles of 0.5 cm, 1.0 cm, 2.0, cm and 3.0 cm side, and with propeller impellers rotating at 500 rpm, achieved by preliminary experiment. The effects of the liquid-phase mass transfer were evaluated through four experiments with four types of impellers: propeller, flat-blade, pitched-blade and curved-blade turbines, at agitation rates from 100 rpm and 1100 rpm. A Hydrodynamic test was also carried out in order to verify the mixing time, energy consumption and occurrence of strict anaerobic activity in system. A low-strength synthetic substrate was used in all the experiments with a mean chemical oxygen demand (COD) of $530 \pm 37 \text{ mg DQO/L}$. The influence of the solid and liquid-phase mass transfer on the reactor's performance was assessed by measuring COD temporal profiles along batch cycles. In all conditions studied the reactor achieved good efficiency, with mean removal of organic matter (COD) of 87%. The effluent mean TVA concentration was $13 \pm 9 \text{ mg HAc/L}$, bicarbonate alkalinity was $223 \pm 14 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ and the pH values ranged from 6,7 e 7,2. The solid-phase mass transfer was not the limiting step in the organic matter conversion when 0.5 to 2.0-cm side bioparticles were used in the anaerobic sequencing batch reactor. Solid-phase mass transfer resistance only influenced the overall reaction rate when 3.0-cm cubic bioparticles were used. The liquid-phase mass transfer resistance was affected both by agitation and by efficiency of mixture provided by each type of impeller. Among the impellers assayed, the flat-blade one was the most efficient in providing the required mixing conditions. The use of this type impeller resulted in small energy consumption and excellent performance of the reactor with low agitation rate ($N=300 \text{ rpm}$). The results of this study also indicated that this new configuration did not provide conditions for the establishment of strict anaerobic conditions, mainly when high agitation rates were used. Anaerobic process efficiency limitations in this system were mainly related to mass transfer resistances rather than biochemical kinetic restrictions.

Keywords: Anaerobic reactor, batch reactor, immobilized biomass, mass transfer, wastewater, size of bioparticle, stirred bioreactor

1 INTRODUÇÃO

Novas configurações de reatores anaeróbios vêm sendo estudadas para as mais diversas aplicações, como tratamentos de águas residuárias domésticas e industriais, de distintas características, buscando-se explorar o potencial de uso dos processos anaeróbios e maximizar a aplicação prática. Todas as configurações modernas de reatores têm, em comum, a preocupação em atender requisitos essenciais para alcançar boa eficiência de tratamento, agregados às possíveis aplicabilidades práticas e simplicidade de operação do sistema. Isso pode ser obtido, principalmente, com a melhoria do contato entre a biomassa e a material a ser degradado e com a retenção de grande quantidade de biomassa no sistema.

Entre as novas configurações, estão os reatores anaeróbios descontínuos ou reatores anaeróbios operados em batelada seqüencial, desenvolvidos por pesquisadores da Universidade de Ames – USA e da Universidade de Ottawa – Canadá em 1991 e que, desde então, vêm sendo estudados por diversos pesquisadores, para diferentes aplicações. Essa configuração de reator surgiu como alternativa aos sistemas contínuos, pois propicia melhor retenção de sólidos, favorece o melhor controle do processo, além de apresentar simplicidade na operação. Quatro etapas compõem a operação dos reatores anaeróbios em batelada seqüencial: alimentação, reação, sedimentação e descarga. (SUNG e DAGUE, 1995). Entretanto, apesar das características intrínsecas do sistema, que lhe atribuíram vantagens quando comparadas aos reatores operados continuamente, muitos aspectos relacionados aos fundamentos e à operação precisam ser investigados mais intensamente, para que seu uso em escala real seja consolidado, principalmente para tratamento de resíduos de baixa carga orgânica, como é o caso de águas residuárias domésticas. Entre os principais problemas observados nessa configuração estão: o elevado tempo de operação para se obter a auto-imobilização da biomassa na forma de grânulos ou flocos e o tempo de sedimentação da biomassa auto-imobilizada, que pode ser longo e interferir diretamente no tempo total de uma batelada e na qualidade final do efluente tratado. Sung e Dague (1995), observaram, em suas

pesquisas, que a granulação da biomassa teve início após seis meses de operação do reator e o tempo de sedimentação da biomassa representou cerca de 23% do tempo total de ciclo.

Para superar alguns problemas, Ratusznei *et al.* (2000) propuseram nova configuração de reator anaeróbio em batelada seqüencial, com biomassa imobilizada e agitação mecânica, para tratamento de água residuária de baixa carga. Nesse reator, a biomassa desenvolve-se aderida a um material suporte, no caso, espuma de poliuretano, e a mistura é promovida por agitadores mecânicos, melhorando assim os fluxos de transferência de massa, fundamentais nos sistema anaeróbios que utilizam material suporte para aderência da biomassa. Além disso, foi possível concluir que a utilização de espuma de poliuretano como material suporte para imobilização da biomassa promove boa retenção de sólidos no reator e elimina a etapa de sedimentação, diminuindo o tempo de ciclo, além de garantir boa eficiência na remoção da matéria orgânica.

Essa nova configuração proposta por Ratusznei *et al.* (2000) é o objeto de estudo deste trabalho de pesquisa, no qual se avaliou a influência do tamanho das biopartículas de espuma de poliuretano, do tipo de impelidor e da frequência da agitação, no desempenho do reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais para o tratamento de água residuária sintética de baixa carga.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Novas Configurações Reatores Anaeróbios

Nos processos anaeróbios de tratamento, os microrganismos, na ausência de oxigênio e sob condições favoráveis, transformam a matéria orgânica complexa em metano e dióxido de carbono. Segundo Novaes (1986), essa habilidade atribuída aos microrganismos anaeróbios é facilmente verificada em muitos ambientes naturais como, por exemplo: sedimentos em lagos, rios, mares, pântanos, interior de solos e árvores e, também, no trato gastrointestinal de animais ruminantes. A partir dessa constatação, o homem passou a estudar e utilizar processos para o tratamento de resíduos domésticos, agrícolas ou industriais. Como exemplos de ecossistemas anaeróbios desenvolvidos pelo homem estão os biodigestores e os aterros sanitários (SPEECE, 1983).

O tratamento anaeróbio de águas residuárias, através de biodigestores, teve sua primeira contribuição significativa em 1882, com as chamadas “Fossas Automáticas Mouras”, que, apesar de pouco eficientes, entusiasmaram os pesquisadores da época na busca de melhorias do processo e de alternativas. Em 1894, pesquisadores dos Estados Unidos desenvolveram o tanque Talbot e o tanque séptico, atualmente conhecido como fossa séptica, ainda muito usado como alternativa em lugares desprovidos de coleta e tratamento de efluentes domésticos. Já o tanque Imhoff, o primeiro sistema bi-compartimentado, foi desenvolvido na Alemanha em 1905. Também na Alemanha, em 1927, surgiu a concepção de se fazer a digestão do lodo em tanques separados e o primeiro sistema instalado obteve melhor desempenho em relação ao sistema único, o que consolidou em definitivo essa técnica. (FORESTI *et al.* 1999)

Nos anos 50, pesquisadores dos Estados Unidos também pesquisaram um processo análogo ao lodo ativado aeróbio, denominado “Processo de Contato Anaeróbio” e a partir dos resultados obtidos nesse processo e com o objetivo de aumentar a população microbiana em reatores anaeróbios, Dague *et al.* (1966)

conduziram estudos laboratoriais em sistemas que envolveram alimentação em batelada, separação interna de sólidos e descarga do sobrenadante. O processo foi chamado de “Lodo Ativado Anaeróbio” e foi capaz de alcançar longos tempos de retenção de sólidos (TRS) com baixos tempos de detenção hidráulica (TDH) como resultado da biofloculação eficiente e separação de sólidos dentro do reator.

Nesse mesmo período, foi desenvolvido o filtro anaeróbio ascendente, no qual a biomassa desenvolve-se em biofilme sobre a superfície de materiais suportes. Através desse sistema, foi possível obter altas concentrações de microrganismos, além de garantir maior eficiência no contato biomassa e substrato.

Na busca de novos sistemas de reatores que apresentassem melhor desempenho, estabilidade e facilidade de operação, aliado ao melhor aproveitamento do volume útil reacional e, portanto, diminuição do volume total, Lettinga *et al.* (1979) desenvolveram um reator de fluxo ascendente, no qual a biomassa desenvolve-se na forma de grânulos ou flocos e é retida por sistema de separação e pelo controle da velocidade ascensional da fase líquida. O reator foi chamado de “upflow anaerobic sludge blanket” – UASB e a este se atribui o grande avanço no que diz respeito à aplicação de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias. Porém, após a concepção e o sucesso do UASB, poucas inovações tecnológicas ocorreram no que diz respeito a sistema de tratamento anaeróbio de efluentes. A maioria das pesquisas foi direcionada ao estudo e entendimento do reator UASB como um todo, bem como à sua aplicabilidade. Entre as novas configurações de reatores propostas, com promissoras aplicações, estão os reatores anaeróbios descontínuos.

O reator anaeróbio descontínuo e com biomassa auto-imobilizada foi proposto por pesquisadores da Universidade do Estado de Iowa (HABBEN, 1991; PIDAPARTI, 1992; KAISER, 1991; SUNG e DAGUE, 1992), a partir dos estudos de Dague *et al.* (1966) e foi chamado de “Anaerobic Sequencing Batch Reactor” – ASBR. Desde então, outros pesquisadores vêm estudando essa configuração para aplicação no tratamento de diversos tipos de águas residuárias, geralmente de altas cargas orgânicas, como alternativa aos sistemas contínuos de tratamento. Ratusznei *et al.* (2000), propuseram uma nova configuração ao reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais, com biomassa immobilizada em espuma de poliuretano e agitação mecânica. Nessa nova configuração, a etapa de sedimentação é eliminada, diminuindo-se o tempo ciclo. Além disso, a utilização da espuma para imobilização da biomassa promove boa retenção de sólidos.

2.2 Reatores anaeróbios descontínuos ou em batelada seqüencial

Ao contrário dos reatores contínuos, os descontínuos operam de forma intermitente ou em modo de ciclos ou batelada, com tempo de ciclo dividido em quatro etapas de operação: alimentação, reação, sedimentação e descarte. A concentração de substrato não é constante no reator alimentado em batelada, sendo elevada imediatamente após o enchimento, e diminui ao longo do tempo até que o reator seja descarregado. Assim, as altas concentrações de substrato no início da operação resultam em alta produção de biogás e, no final do ciclo, quando é baixa a concentração de substrato, também é baixa a velocidade de produção de gás favorecendo sedimentação adequada da biomassa, a qual deve desenvolver-se em forma de grânulos (biomassa auto-imobilizada) para permitir separação eficiente de sólidos.

O desenvolvimento e o estudo desse tipo reator é recente e o seu uso se revela promissor, pois os resultados demonstram que pode abranger diferentes tipos de águas residuárias, inclusive as que apresentam baixas concentrações de matéria orgânica, como é o caso de águas residuárias domésticas, além da possibilidade de serem aplicados em regiões de clima temperado e frio.

Princípios operacionais

De acordo com Sung e Dague (1995), a operação do reator é simples e composta de quatro etapas distintas por ciclo: alimentação, reação, sedimentação e descarga, como mostra a Figura 2.1. A duração mínima do ciclo do reator em batelada é a somatória das fases ou etapas de operação.

Figura 2.1. Esquema das etapas de operação do reator anaeróbio em batelada.

Alimentação

A operação desse tipo de reator não requer sistemas complexos de alimentação. Devido à forma em que a biomassa está disposta dentro do reator e à operação intermitente, a possibilidade de ocorrerem curtos circuitos, caminhos preferenciais e zonas estagnadas é mínima. O tempo de alimentação pode ser variável e o sistema pode operar na forma descontínua (batelada) ou semicontínua (batelada alimentada). O aumento do tempo de alimentação resulta em menores concentrações de substrato dentro do reator e pode evitar a ocorrência de cargas de choque iniciais (ANGENENT e DAGUE, 1995).

Segundo Camargo (2000), uma preocupação importante nessa etapa é a de se garantir uma distribuição uniforme do afluente para que se possa obter melhor contato entre o afluente e a biomassa. No entanto, se o tamanho do reator interferir na uniformidade de distribuição do afluente, pode-se distribuir a alimentação em diferentes pontos.

Reação

A etapa de reação é a mais importante na conversão do substrato orgânico a biogás. De acordo com Kato *et al.* (1999), essa etapa é a fase de tratamento propriamente dita que ocorre por meio das reações ou transformações dos constituintes da água residuária pelos microrganismos que se desenvolvem no interior do reator. Para Sung e Dague (1995), o tempo de duração dessa etapa dependerá, basicamente, da composição da água residuária, da carga orgânica aplicada, da quantidade de sólidos presentes, da concentração da biomassa presente, da temperatura e da qualidade final exigida do efluente. Os autores também mencionam a necessidade de alguma forma de agitação nessa etapa, para proporcionar o contato efetivo entre o substrato e a biomassa.

A agitação pode ser realizada através do borbulhamento do próprio biogás gerado no sistema, pela recirculação do efluente ou por agitadores mecânicos, podendo ser contínua ou intermitente. Angenent e Dague (1995) citam que, quando a agitação empregada é intermitente, deve ser feita imediatamente após o final do enchimento e antes do início da etapa de sedimentação, para que ocorra a liberação do gás retido no lodo, evitando-se prejuízos à sedimentação. Brito *et al.* (1997) destacam que, no tratamento de águas residuárias de baixa carga, é necessária alguma forma de agitação mecânica, uma vez que o volume de gás produzido não é suficiente para garantir uma mistura eficiente.

Sedimentação

Nessa etapa, o reator atua como sedimentador ou clarificador, de forma a permitir a separação da biomassa do líquido tratado. Pode-se dizer que essa fase é extremamente dependente das características do lodo. A formação de lodo auto-imobilizado na forma de grânulos resulta em biomassa que apresenta boas características de sedimentação. Para que ocorra a sedimentação eficiente do lodo granulado, a agitação é interrompida, evitando-se o arraste de biomassa, o que prejudicaria a eficiência do sistema como um todo.

O tempo de duração da etapa de sedimentação pode variar de alguns minutos até algumas horas. De acordo com Callado (2001), esse tempo depende das características do lodo e, tipicamente, varia na faixa de 10 minutos a 1 hora. Hollopeter e Dague (1994) citam que, em seus estudos, o tempo de sedimentação correspondeu a 22% do tempo total do ciclo e, em resultados apresentados por Droste e Massé (1995) e Zhang *et al.* (1996), o tempo de sedimentação correspondeu a 25% do total do ciclo. Enfim, o tempo ideal de sedimentação seria o tempo suficiente para permitir uma seleção natural entre a biomassa granulada (com melhores características de sedimentação), que será retida no reator, e a biomassa floculenta, que será eliminada durante a descarga, o que resulta no aumento da biomassa dentro do reator, além de fornecer um efluente clarificado.

Descarga

O descarte do efluente tratado é a última etapa do ciclo e deve ser feita no menor tempo possível, sem permitir arraste considerável de sólidos e minimizando a entrada de oxigênio no reator, o que poderia comprometer a atividade metanogênica. Hollopeter e Dague (1994) utilizaram bolsa de gás para igualar a pressão durante a descarga com o objetivo de impedir a entrada de ar. Porém, Brito *et al.* (1997), através de seus estudos utilizando essa concepção de reator sem a bolsa de gás, afirmam que a entrada de oxigênio no sistema não inibe a atividade anaeróbia, pois este será removido pela atividade das bactérias facultativas. Quanto ao volume a ser descartado, Sung e Dague (1995) citam que, geralmente, é igual ao volume de alimentação. No entanto, outras pesquisas mostram que o volume descartado, em relação ao volume total, depende das características de projeto do reator e dos objetivos do tratamento.

2.2.1. Fatores relevantes ao desempenho do processo

De acordo com Zaiat *et al.* (2001), os principais fatores que influenciam o desempenho dos reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais são a agitação, a relação entre as concentrações de substrato e de biomassa, a característica geométrica do reator e a estratégia de alimentação. Além disso, a granulação da biomassa e a temperatura são fatores de extrema importância para o desempenho destes reatores.

Granulação da biomassa

Durante muitos anos, a grande preocupação com o processo de digestão anaeróbia estava em desenvolver novas tecnologias com objetivo de obterem-se maiores tempos de retenção celular, independentes dos tempos de detenção hidráulica, o que resultaria em reatores com volumes menores e mais eficientes. Para Lettinga (1995), os avanços no desenvolvimento de biotecnologias para o tratamento anaeróbio estão fundamentados na imobilização dos microrganismos presentes no processo, que promove tempos de retenção celular favoráveis ao aumento do desempenho do sistema e, ainda, estabelece condições operacionais para manter o consórcio microbiano equilibrado, o que minimiza os efeitos negativos devido à formação e manutenção, no reator, concentrações elevadas de produtos intermediários específicos.

Uma das formas de imobilização de microrganismos está na formação de grânulos, ou seja, os microrganismos se auto-imobilizam, aderindo-se e agregando-se uns aos outros, formando grânulos que se mantêm, geralmente, em suspensão no reator. É um fenômeno de grande importância para a estabilidade operacional dos reatores de altas taxas, principalmente, o reator anaeróbio em batelada. De acordo com Angenent e Dague (1995), as vantagens de se obter lodo granular nesse tipo de configuração estão na capacidade de sedimentação da biomassa, pois os grânulos são mais densos e a atividade específica é maior, devido à proximidade dos diferentes gêneros de microrganismos que estão envolvidos no processo de degradação anaeróbia, ou seja, propiciam condições favoráveis para os microrganismos e suas interações sintróficas. Além disso, os autores relatam que a operação em batelada favorece a formação de grânulos, pois há uma seleção natural durante a etapa de sedimentação, sendo que a biomassa dispersa e floculenta é descartada com o efluente.

Entretanto, muitos fatores afetam o processo de granulação nos reatores anaeróbios, dentre os quais se destacam: as condições ambientais (temperatura, pH,

característica da água residuária, concentrações de cátions bivalentes e a biodisponibilidade de nutrientes essenciais), características do lodo de inóculo (sedimentabilidade, atividade específica e natureza da fração inerte), e as condições nas quais o processo é iniciado (taxa de carregamento orgânico e quantidade de lodo usado como inóculo) (HULSHOFF POL *et al.*, 1983).

Relação entre concentrações de substrato e biomassa (S/X)

A relação entre as concentrações de substrato e de biomassa (S/X) é muito importante nos processos descontínuos utilizando biomassa auto-imobilizada (granulada), pois é um dos principais parâmetros relacionado à sua granulação.

Sung e Dague (1995) avaliaram quais os aspectos fundamentais que afetaram a separação dos sólidos no ASBR e Reyes III e Dague (1995) fizeram estudos com o objetivo de determinar qual seria a concentração inicial de biomassa granulada e a taxa de carregamento orgânico ótimas para partida e estabilidade do sistema, tentando estabelecer um protocolo de partida para o ASBR. As duas pesquisas mostraram que a relação entre as concentrações de substrato e de biomassa (S/X) é um dos parâmetros mais importantes para o bom desempenho do ASBR, pois está diretamente relacionada à granulação da biomassa. Os autores concluíram que baixas relações S/X resultaram em ótima granulação do lodo com boas características de sedimentação.

Forma de alimentação

A forma de alimentação, descontínua ou semicontínua, pode afetar o desempenho de reatores anaeróbios, pois afeta diretamente as relações S/X aplicadas e, conseqüentemente, a retenção de sólidos no sistema. De acordo com Angenent e Dague (1995), o aumento do tempo de alimentação garante menores concentrações de substrato no reator e impede que valores elevados de concentrações de ácidos voláteis (AVT), intermediários da degradação anaeróbia, sejam obtidos, o que poderia prejudicar o sistema e, até mesmo, levar o sistema ao colapso.

Temperatura

A influência da temperatura sobre a velocidade da digestão em sistemas anaeróbios começou a ser estudada amplamente entre 1920 e 1930 e os resultados obtidos permitiram obter melhor entendimento do processo anaeróbio.

Nos reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais (ASBR), a temperatura exerce influência direta na concentração da biomassa dentro do sistema. Estudos feitos por Dague *et al.* (1992) e Schmit e Dague (1993), usando o ASBR para tratar resíduos de suínos, variando a temperatura durante os experimentos, mostraram que esse tipo de configuração é capaz de suportar baixas temperaturas através do aumento da concentração da biomassa retida no reator, ou seja, a baixas temperaturas há um decaimento na velocidade de conversão dos substratos pelos microrganismos e, para que a velocidade global de conversão seja mantida, é necessário manter altas concentrações de microrganismos, estabelecendo assim um estado compensatório. Além disso, muitos estudos relatam que essa capacidade de compensação, devida à temperatura, pode ser vista como mais uma vantagem atribuída aos reatores anaeróbios em batelada.

Agitação

A agitação é usada para promover a mistura do líquido e da biomassa dentro do reator, favorecendo um melhor contato, o que aumenta a velocidade de conversão da matéria orgânica. A forma e a intensidade da agitação são muito importantes, principalmente durante a etapa de reação. A agitação pode ser realizada pelo reciclo do gás produzido pelo sistema, por recirculação da fase líquida ou por meio de agitação mecânica.

Segundo Angenent e Dague (1995) é importante obter-se mistura adequada entre a biomassa e o substrato na etapa de reação. Em geral, a agitação que acontece naturalmente decorrente da produção do biogás não é suficiente, sendo necessário fornecer agitação externa. No entanto, os autores relatam que a agitação intensa pode causar ruptura dos grânulos e que a agitação intermitente melhora a eficiência de separação gás-sólido e favorece a sedimentabilidade do lodo, melhorando o desempenho do processo. Assim, foi introduzida agitação de 4 minutos a cada hora, por reciclo do biogás.

Sung e Dague (1995), nos seus estudos com reatores em batelada, recircularam biogás entre 2 e 5 minutos a cada hora para promover a mistura. Zhang *et al.* (1996) recircularam por 3 minutos. Droste e Massé (1995) recircularam biogás por um tempo maior: 20 minutos a cada hora e concluíram que a agitação pareceu não ser necessária nas condições do estudo. Entretanto, em reatores maiores, seria prudente providenciar alguma forma de mistura. Massé *et al.*, (1996) também concluíram que a digestão

anaeróbia psicrófila de lodo de esterco de suínos, em reatores de bateladas sequenciais, operaram com boa performance, sem ocorrer a necessidade de agitação externa.

Brito *et al.* (1997) desenvolveram, em escala de laboratório, o reator sequencial de batelada de pulso e promoveram a mistura por recirculação do efluente, com bomba de diafragma como unidade de pulsação. Timur e Öztürk (1999) utilizaram agitadores magnéticos para promover a mistura, realizada de forma intermitente por 1 minuto a cada hora. Ratusznei *et al.* (2000), estudando reatores anaeróbios em batelada, com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, também usaram agitadores magnéticos. No entanto, a agitação foi feita durante toda a fase de reação, o que resultou em boa estabilidade no desempenho do reator.

Geometria do reator

De acordo com Sung e Dague (1995), a geometria do reator é um parâmetro importante que afeta o desempenho do processo, particularmente o desenvolvimento do lodo granular, o que interfere diretamente na sedimentação, responsável pela seleção natural da biomassa. Foram avaliados quatro reatores de tamanhos diferentes, relacionando-se as razões entre alturas e diâmetros (L/D), tendo sido verificado que a configuração do reator parece ser significativa no desempenho do ASBR. Os reatores com $L/D = 5,6$ foram mais efetivos no desenvolvimento do lodo granular e com $L/D = 1,83, 0,93$ e $0,61$ foram capazes de obter altas concentrações de sólidos granulados no reator.

2.3 Reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, com biomassa imobilizada e agitação

O uso de células imobilizadas em reatores anaeróbios representa um dos principais avanços relacionados aos desenvolvimentos de reatores anaeróbios, seja através da auto-imobilização da biomassa (grânulos, flocos) ou pela imobilização da biomassa em suportes inertes. Muitas configurações de reatores vêm utilizando esse princípio com sucesso, destacando-se os reatores UASB, que utilizam células auto-imobilizadas, e os filtros anaeróbios, que utilizam suportes inertes para a imobilização da biomassa. Além desses, destacam-se, também, os reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais, que vêm sendo estudados nos últimos anos, para o tratamento dos

mais diversos tipos de efluentes, podendo ser operados com ambas as formas de imobilização e com boas eficiências de tratamento. Além disso, quando são utilizados materiais suportes inertes para a formação de biofilme nessa configuração, obtém-se uma melhora nos processos metabólicos, pois se garante a retenção da biomassa no reator, uma vez que, a etapa de sedimentação é suprimida.

Outra vantagem importante está relacionada com o tempo total de ciclo que, nessa condição, depende somente da cinética de degradação e dos fluxos de transferência de massa.

Quanto à agitação em reatores anaeróbios com biomassa imobilizada, são poucos os dados apresentados na literatura, principalmente no que diz respeito ao tipo de agitador, a forma de agitação e a intensidade aplicada.

2.3.1. Biomassa imobilizada

Princípio de imobilização da biomassa anaeróbia

Segundo Fan (1989), o termo biomassa ou células imobilizadas pode ser definido como células que são confinadas ou fixadas fisicamente em uma determinada região do espaço, sem perder sua atividade e/ou viabilidade, com a manutenção do tempo disponível para a função catalítica que no geral realizam reações simples e/ou em série e podem ser usadas repetidamente e continuamente.

A biomassa imobilizada pode estar na forma de grânulos, de flocos, de agregados ou aderida a meios suportes. Todas essas formas podem ser denominadas biofilmes. Araújo (1994) menciona que qualquer interface que exibe atividade microbiana pode ser denominada conceitualmente de biofilme. Costerton *et al.* (1995) definiram biofilme como sendo uma população de bactérias aderidas umas às outras, ou a uma superfície ou interface e, que estão presentes em quase todas as superfícies em contato com a água, em qualquer sistema natural ou de origem antrópica. Os autores apresentaram três princípios para a formação do biofilme em sistemas aquáticos:

- I. Os microrganismos apresentam notável capacidade de adiver por aderir a superfícies, o que pode ser observado em uma ampla variedade de ambientes.
- II. A formação do biofilme em ambientes aquáticos é controlada pela disponibilidade de nutrientes no meio que, por sua vez, regula a reprodução celular e a produção de polímeros extracelulares.

- III. Em ambientes oligotróficos, os nutrientes tendem a se associar a superfícies disponíveis, desencadeando o desenvolvimento de biofilmes.

Costerton *et al.* (1978) citam que o processo de aderência dos microrganismos a outros microrganismos ou a suportes inertes pode se dar por emaranhados de fibras de polissacarídeos ou feixes de moléculas de açúcares que formam o glicocálix e pode envolver a célula individualmente ou colônias de células, e se estende da superfície do microrganismo até a interface da superfície do outro microrganismo ou do material suporte. Ou seja, o glicocálix é formado a partir da superfície da membrana do microrganismo, que é composta de uma dupla camada de lipídios onde se encontram moléculas de proteínas. As membranas, por sua vez, são recobertas por estruturas de lipopolissacarídeos, nas quais fixam-se enzimas denominadas polimerases responsáveis pela composição das fibras que formam canais ou glicocálix, por onde se difundem os nutrientes, localizados próximos à superfície do material suporte, em direção às células e atravessam a membrana por meio de cadeias de proteínas (Figura 2.2).

Figura 2.2. Processo de aderência de microrganismos através de fixação e excreção de polímeros (COSTERTON *et al.* 1978).

Costerton e Lewandowski (1997) afirmam que a maioria dos biofilmes bacterianos é composta de micro-colônias de células envoltas por uma densa matriz de polímeros extracelulares, entremeadas por canais abertos. A formação desses canais está

diretamente relacionada com as ações das forças cisalhantes do fluido, ao qual o biofilme está exposto. Zang *et al.* (1998) relatam que os polímeros extracelulares têm papel essencial na estrutura do biofilme e na atividade e performance de reatores biológicos para tratamento de águas residuárias, pois mediam o transporte de substâncias entre o meio e os microrganismos, criando resistência “difusional” ao movimento de materiais carregado pelo meio líquido. Costerton *et al.* (1995) descrevem as múltiplas funções dos polímeros extracelulares: auxílio na aderência inicial dos microrganismos a superfícies; formação e manutenção da micro-colônia e da estrutura do biofilme; aumento da resistência do biofilme a agentes antimicrobianos; aumento da resistência a condições ambientais desfavoráveis; proteção do biofilme contra ação predatória de protozoários e a reserva de substrato para o próprio biofilme.

Por outro lado, estudos realizados por Zhu *et al.* (1997) revelaram que a concentração de polímeros extracelulares não tem correlação com o desenvolvimento do lodo granular, sugerindo que a formação do grânulo se deve a interações diretas entre células, tais como cargas de superfície. Os autores propõem a "teoria da formação de núcleos cristalizados" para explicar o mecanismo da granulação, em três etapas, sendo que, na primeira, ocorre o crescimento de diferentes espécies de bactérias; na segunda, a junção ou adesão das células, por meio de interações diretas, tais como as cargas de superfície e na última, dá-se a captura ou junção de bactérias, crescimento em micro-colônias e, finalmente, a formação de agregados esféricos com diâmetro entre 1 mm e 5 mm.

Imobilização da biomassa anaeróbia em suportes inertes

A imobilização da biomassa ocorre na forma de flocos ou grânulos (auto-imobilização), quando os microrganismos se aderem e se agregam uns aos outros, ou na forma de biomassa aderida a meios suportes. Neste caso, a condição essencial é a existência de um suporte inerte, para aderência ou fixação dos microrganismos, o que resulta em películas ou biofilmes de espessuras variáveis (KATO *et al.* 1999).

Bailey e Ollis (1986) citam que as propriedades químicas e mecânicas dos suportes podem influenciar na permeabilidade dos substratos, produtos e outros componentes, sendo importante verificar as características do material suporte a ser utilizado. Entre as características mais importantes a serem observadas destacam-se: permeabilidade, toxicidade, resistência mecânica, sensibilidade ao cisalhamento,

geometria, compressibilidade, composição iônica, além das características hidrofóbicas e hidrofílicas.

Segundo Zaiat (1996) “a adesão de microrganismos a superfícies sólidas é um processo complicado que envolve forças de van der Waals, ligações iônicas e pontes de hidrogênio. A composição e as cargas na superfície da parede celular fornecem os sítios eletrostáticos e iônicos necessários para interação com o suporte. A composição, as cargas na superfície e a morfologia dos sólidos são as propriedades do suporte que mais influenciam a adesão das células”. Portanto, além de se fazer uma seleção criteriosa do material suporte a ser utilizado é importante escolher, corretamente, o método de imobilização para minimizar possíveis efeitos como resistência difusional à transferência de massa e mudanças morfológicas e fisiológicas das células. Além disso, a utilização de suportes inertes para a imobilização resulta em sistemas que se apresentam mais estáveis, o que facilita o controle operacional.

Tipos de suportes inertes

Muitos materiais suportes já foram testados em diferentes configurações de reatores, para o tratamento de distintas águas residuárias. Entre eles destacam-se a argila mineral, o carvão ativado, o PVC e a espuma de poliuretano.

Varrier *et al.* (1988) estudaram a colonização microbiana em reatores anaeróbios de leito fixo e utilizaram seis suportes poliméricos com diferentes propriedades em relação à hidrofobicidade da superfície. Entre os suportes estudados estão: politetrafluoretileno, polipropileno e polietileno. Os autores tinham, como objetivo principal, avaliar o fenômeno de aderência de quatro culturas puras de arqueas metanogênicas e concluíram que a aderência inicial desses organismos a suportes inertes é influenciada diretamente pelas características das superfícies do microrganismo e do material suporte. No entanto, também é importante, principalmente em sua fase inicial de formação, a hidrodinâmica no estabelecimento do biofilme.

Pérez *et al.* (1997) também estudaram diferentes materiais suportes, como argilas minerais, espumas de poliuretano e PVC, para a imobilização de microrganismos metanogênicos e bactérias redutoras de sulfato e observaram que a espuma de poliuretano foi colonizada por todos os microrganismos anaeróbios. No entanto, as bactérias redutoras de sulfato não foram encontradas em argilas sepiolite, o que leva a crer que os componentes essenciais para o crescimento desse tipo de bactéria foram adsorvidos pelo material suporte.

Huysman *et al.* (1983) avaliaram diferentes materiais suportes na imobilização de biomassa metanogênica, sendo testados, separadamente, materiais não porosos como sepiolite, zeólito, argex, esferas de vidros, carvão ativado e materiais porosos como esponja natural, espuma de poliuretano não reticulada, espuma de poliuretano recoberta com PVC e espuma de poliuretano reticulada. Nesse trabalho, os autores observaram que os melhores resultados foram obtidos com a espuma de poliuretano reticulada, pois a colonização foi rápida e espessa, sendo que a biomassa metanogênica estava mecanicamente retida, na forma de micro-colônias, dentro dos poros de espuma. Os autores concluíram que a porosidade parece ser de fundamental importância para a adesão, sendo que os tamanhos dos poros também têm influência significativa, além do tamanho dos suportes.

O trabalho realizado por Alves *et al.* (1999) compararam a adesão microbiana em quatro diferentes suportes (argila, saibro, sepiolita e espuma de vidro), simultaneamente, no mesmo reator anaeróbio em batelada com intuito de garantir as mesmas condições experimentais, e concluíram que a utilização de materiais suportes leva a altas eficiências de degradação em pouco tempo de operação, o que confirma as vantagens da utilização da biomassa aderida a suportes inertes em reatores anaeróbios em batelada. Os autores também concluíram que pode haver limitações na disponibilidade do substrato nos suportes, principalmente, onde se desenvolveram biofilmes mais espessos. Para os autores o fenômeno da aderência dependeu de propriedades físico-químicas da superfície do suporte como: porosidade, área superficial, rugosidade e distribuição do tamanho dos poros. Foi determinada a capacidade de retenção celular e observou-se que o tipo de material suporte pode influenciar a atividade metanogênica devido às possíveis interações químicas entre o material suporte, o meio líquido e os microrganismos envolvidos.

Utilização da espuma de poliuretano como suporte inerte para imobilização da biomassa anaeróbia

Huysman *et al.* (1983) também realizaram estudos específicos com espuma de poliuretano como material suporte, com objetivo de avaliar qual seria o melhor formato da espuma, a ser colocada no reator, para obter melhores eficiências. Para isso, os autores avaliaram a aplicação da espuma de poliuretano no reator (volume igual a 15,6 cm³), em peça única e na forma de cubos de 1,25 cm e 2,5 cm de lado. Os resultados obtidos revelam que o tamanho dos cubos de espuma exerce influência na colonização,

pois quando utilizaram peça única ocorreu rápida acidificação e falência do reator. Entretanto, os diferentes tamanhos cúbicos estudados não apresentaram variação significativa no desempenho, o que pode indicar que não houve limitações de difusão quando o tamanho das partículas cúbicas foi aumentado para 2,5 cm de lado.

Fynn e Whitmore (1984) realizaram estudos em reatores com mistura, alimentados com formiato de sódio (usado como única fonte de carbono) para observar a imobilização da biomassa metanogênica em espuma de poliuretano com diferentes tamanhos de poros (20; 30; 45 e 60 poros/polegada linear). Os autores verificaram que a maior colonização ocorreu em espuma com 60 poros/polegada linear, concluindo que quanto menor o tamanho dos poros maior é a colonização da biomassa.

Gijzen *et al.* (1988), utilizando reatores anaeróbios de fluxo ascendente de duas fases, preenchidos com espuma de poliuretano inoculadas com rúmen, avaliaram a degradação anaeróbia de águas residuárias de indústria de papel e verificaram a presença de micro-colônias aderidas às cavidades da espuma de poliuretano. Segundo os autores, os microrganismos pareciam estar associados fisicamente com o material suporte e concluíram que a espuma de poliuretano pode ser utilizada como um excelente material suporte para o crescimento do biofilme metanogênico.

Zaiat *et al.* (1996) conduziram estudos com o objetivo de identificar as limitações hidrodinâmicas envolvidas na aplicação de espuma de poliuretano como suporte para a biomassa e concluíram que as matrizes de poliuretano foram completamente adequadas para a imobilização de biomassa anaeróbia, pois em altas velocidades superficiais (até $2,21 \text{ cm.s}^{-1}$) a perda de biomassa por arraste foi da ordem de 9% da biomassa total imobilizada.

Varesche *et al.* (1997) caracterizaram as células aderidas nas partículas cúbicas de espuma de poliuretano e relataram que a conformação observada dentro das matrizes de espuma não era bem definida. Os autores observaram que a retenção da biomassa à matriz de espuma de poliuretano é forte e se dá em três diferentes formas: biomassa aderida ao suporte; micro-grânulos, mecanicamente retidos nos poros da espuma, e células dispersas aderidas à partícula. Através desses estudos, os pesquisadores confirmaram que as matrizes de poliuretano são ótimos suportes, pois otimizam os fluxos de substratos primários e produtos intermediários entre as espécies retidas dentro das matrizes.

Seguindo os trabalhos realizados por Zaiat *et al.* (1996) e Varesche *et al.* (1997), muitos outros trabalhos foram feitos utilizando partículas cúbicas de espuma de

poliuretano. Entre estes, estão os estudos feitos por Silva *et al.* (2002) que verificaram a aderência e o crescimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS); Tommasso *et al.* (2002), que estudaram a estrutura e caracterização de biofilme formado com substrato a base de proteína (gelatina) e Ribeiro (2001) que estudou a influência de vários substratos na dinâmica da formação do biofilme.

Em reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais (ASBR), a utilização de espuma como material suporte é recente e muitos estudos ainda estão em andamento. Os primeiros pesquisadores que utilizaram a espuma de poliuretano com suporte de imobilização em ASBR foram Ratusznei *et al.* (2000). Nesse trabalho, os pesquisadores propuseram uma configuração alternativa ao ASBR convencional e observaram que a imobilização da biomassa em partículas cúbicas de espuma de poliuretano melhora a retenção de sólidos e garante bom desempenho quanto à remoção da matéria orgânica. Além disso, por não haver etapa de sedimentação, o tempo total do ciclo, nessa configuração proposta, é governado apenas pelos fluxos de transferência de massa e pela cinética de degradação.

2.3.2. Agitação em reatores anaeróbios em batelada

Como já apresentado anteriormente, a agitação em reatores anaeróbios descontínuos ou em batelada é feita, basicamente, pelo reciclo do gás gerado. Entretanto, nenhum estudo específico sobre a agitação em reatores anaeróbios é encontrado na literatura, principalmente quando se refere à forma e à intensidade de agitação realizada com impelidores mecânicos.

Hirl e Irvine (1996) relatam problemas relacionados à agitação feita por reciclo de gás, pois verificaram que esse tipo de agitação pode levar à evaporação de substâncias voláteis

Ratusznei *et al.* (2000), citam que a agitação feita com agitadores mecânicos com transmissão magnética durante toda a fase de reação proporcionou boa estabilidade no desempenho do reator.

Além das formas de agitação citadas, agitadores mecânicos podem ser empregados para favorecer o contato de biomassa com o meio líquido, melhorando as condições de transferência de massa no sistema.

Tipos de agitadores mecânicos

De acordo com Borzani, (1986), os agitadores são escolhidos de maneira a fazer com que o líquido percorra determinados caminhos dentro do recipiente, tendo-se em vista as finalidades principais da agitação considerada. Os agitadores, inicialmente, são classificados de acordo com o tipo de movimento que imprimem ao líquido em agitação. Assim, existem agitadores que provocam escoamento axial, isto é, em que o líquido percorre um caminho paralelo à direção do eixo do agitador, e agitadores que provocam o escoamento tangencial ou radial, em que o fluido se desloca perpendicularmente à direção do eixo agitador. Quanto à forma, eles podem ser classificados, em geral, como tipo hélice, palheta e turbina, como mostra a Figura 2.3.

Figura 2.3. Tipos de agitadores. 1) Turbina, lâminas planas; 2) turbina, lâminas planas inclinadas; 3) turbina, lâminas curvas; 4) turbina, disco com lâminas planas; 5) turbina, disco com lâminas curvas; 6) turbina, ventoinha; 7) hélice; 8) palheta (BORZANI, 1986).

A direção de escoamento de um fluido, dentro de um tanque agitado, depende do tipo de agitador, das características do fluido, do tipo de obstáculos existentes dentro do tanque e das relações entre as dimensões dos componentes do tanque, tais como diâmetro do tanque, diâmetro do agitador, forma e tamanho das chicanas quando presentes. Pode-se dizer, de um modo geral, que uma partícula de líquido, quando em agitação, está sujeita a três componentes de velocidade (BORZANI, 1986):

- uma componente longitudinal, que atua numa direção paralela ao eixo de agitação;

- uma componente radial, que atua no sentido do eixo para a parede, num plano perpendicular ao eixo;
- uma componente tangencial ou rotacional, que atua tangencialmente a um percurso circular em torno do eixo.

O caminho percorrido pelo líquido dentro do tanque resulta da variação dessas três componentes de velocidade.

Movimento do líquido em função do tipo de agitador

Os agitadores tipo hélice provocam um escoamento axial do líquido e são usados em altas rotações e para líquidos de baixa viscosidade. Dependendo da altura do líquido dentro do tanque, mais de uma hélice pode ser montada sobre o mesmo eixo. As Figuras 2.4 e 2.5 ilustram os tipos mais comuns de movimentos obtidos com impelidores tipo hélice, bem como a principal direção de escoamento do fluido dentro do tanque. Esse tipo de agitador é usado quando são necessárias correntes verticais fortes, como, por exemplo, para colocar e manter em suspensão partículas relativamente pesadas.

Figura 2.4. Formação de vórtice num sistema sem chicanas.

Figura 2.5. Escoamento axial, para agitadores tipo hélice, em tanque com chicanas.

Fonte: Borzani, 1986.

Os agitadores tipo palhetas produzem movimentos radial e tangencial no líquido, sem que se note um movimento longitudinal pronunciado. Devido a esse fato, são pouco utilizados, tanto para dispersão de gases como de partículas sólidas.

Nos agitadores tipo turbina, as correntes produzidas são radiais e tangenciais. O líquido é empurrado contra as paredes do tanque e, ao se chocar, divide-se, indo uma parte para cima e outra para baixo (movimento longitudinal) para, em seguida, retornar em direção ao eixo e novamente para a turbina. Forma-se, dessa maneira, um movimento circulatório vertical impedindo que haja, dentro do tanque, zonas de estagnação. Portanto, chicanas ou tipos especiais de turbinas são necessários para evitar a formação de movimento circulatório horizontal e de vórtice. As Figuras 2.6 e 2.7

mostram os tipos mais comuns de movimentos obtidos com impelidores tipo turbina, bem como a principal direção de escoamento do líquido dentro do tanque. Esses tipos de agitadores são efetivos em líquidos cuja viscosidade varia numa faixa bastante grande e podem ser movidos em altas e baixas rotações (BORZANI, 1986)

Figura 2.6. Escoamento radial, para agitadores tipo turbina, em tanque com chicanas

Figura 2.7. Rotor com lâminas curvas verticais e anel de difusão externo

Fonte: Borzani, (1986).

2.4 Transferência de massa na fase líquida e sólida em biorreatores com células imobilizadas

Em sistemas reacionais muitas variáveis podem afetar a velocidade global de reação. Em sistemas contendo biomassa imobilizada, as velocidades de transferência de massa são muito importantes, pois materiais movem-se de uma fase para outra. Nesses casos, as velocidades de transferência de massa e as velocidades das reações bioquímicas devem ser avaliadas para verificação da etapa limitante. Nesses sistemas, é importante a quantificação das limitações à transferência de massa para que se possam projetar reatores que apresentem melhor desempenho. Este desempenho está diretamente relacionado com a minimização destas limitações, pois a velocidade global de reação sólido-líquido pode ser reduzida devido à transferência de massa entre as fases líquida e sólida. Entretanto, as limitações à transferência de massa podem também aumentar a velocidade de reação em alguns casos. Essa condição pode acontecer quando há presença de substâncias inibitórias no meio, ou quando a velocidade de reação depende de alguma propriedade afetada pela formação de produto, tal como o pH (ATKINSON, 1974).

A interação entre transporte de massa e reações bioquímicas pode ser bem visualizada para um sistema em meio líquido em escoamento, como apresentado na Figura 2.8. Uma camada de líquido estagnada é formada na superfície da biopartícula.

Essa camada representa uma resistência à transferência de massa e sua localização espacial depende da velocidade de reação e do escoamento ao redor da biopartícula (ATKINSON, 1974). Longe do catalisador, as concentrações de substrato e outras variáveis do processo têm valores característicos da mistura reacional. Essas são composições que se mede por métodos analíticos convencionais.

Devido ao consumo de substrato dentro da matriz com células imobilizadas e a conseqüente formação de produtos no local, originam-se gradientes de concentração entre a solução e o interior da matriz. O substrato deve ser transportado da solução para a superfície externa da matriz através da camada líquida estagnada. Se a solução está estagnada, esse transporte ocorre por difusão molecular. Se existir mistura ou escoamento da solução de substrato, haverá contribuição do transporte convectivo para a movimentação do substrato da solução para a superfície externa. Se o suporte para a imobilização não contiver células no seu interior ou se o substrato não puder aí penetrar, o transporte de massa externo será o único considerado. Entretanto, em vários sistemas, as células são distribuídas no interior do suporte, havendo, portanto, a necessidade de difusão do substrato da superfície para o interior, onde ocorrerão as reações. Nesse tipo de situação, os processos de difusão intraparticular conjuntamente com transferência de massa externa, devem ser considerados (BAILEY e OLLIS, 1986).

Figura 2.8. Esquema representativo da interação entre transporte de massa e reação bioquímica em um biocatalisador. S_b é a concentração de substrato no meio líquido, S_i é a concentração de substrato na interface sólido-líquido e S é a concentração de substrato dentro do biocatalisador. (Adaptado de ATKINSON, 1974).

Segundo Bird *et al.* (1960), a velocidade de transferência de massa na fase líquida (N_e), através da camada líquida estagnada pode ser determinada pela equação (2.1):

$$N_e = k_s \times A_i \times (S_b - S_i) \quad (2.1)$$

Nessa expressão, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, A_i é a área interfacial para transferência de massa, S_b é a concentração de substrato na fase líquida e S_i é a concentração de substrato na interface líquido-sólido.

O valor de k_s aumenta à medida que se aumenta a velocidade superficial do líquido (v_s) em um reator de leito fixo contínuo contendo biopartículas, ou à medida que se aumenta a intensidade de agitação em reatores descontínuos. Isso ocorre devido à diminuição da película estagnada ao redor da partícula, à medida que a velocidade superficial do líquido ou a intensidade de agitação aumentam. Com a diminuição da película estagnada, haverá menor resistência à transferência de massa externa e conseqüente aumento de k_s . O coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_s) é função, principalmente, das propriedades físicas do líquido, das características geométricas das partículas e das características de escoamento em reatores contínuos, ou das características de agitação em reatores descontínuos. Esse coeficiente é fortemente associado com a efetividade do contato líquido-sólido. (BIRD *et al.*, 1960)

Bird *et al.* (1960) também demonstraram que a velocidade de transferência de massa intraparticular (N_i) é dada por uma expressão análoga à lei de Fick, representada pela equação (2.2):

$$N_i = -D_e \frac{dS}{dy} \quad (2.2)$$

Nessa expressão, D_e é a difusividade efetiva de substrato na biopartícula e S é a concentração do substrato dentro da biopartícula em uma dada posição y .

Além da D_e ser afetada pelas propriedades físicas do suporte, há a interferência da concentração de biomassa na matriz. Geralmente, a presença de células diminui tal coeficiente (WESTRIN e AXELSSON, 1991).

De acordo com Zaiat *et al.* (2000), a resistência interna à transferência de massa foi a etapa limitante na conversão da matéria orgânica presente em esgotos domésticos por microrganismos anaeróbios imobilizados em espuma de poliuretano em reator de leito fixo em escala piloto. O tamanho da partícula de espuma é de fundamental importância no projeto dos reatores aplicados ao tratamento de tal água residuária. Esses

dados, porém, são baseados em modelo matemático simplificado, desenvolvido para aumento de escala de reatores contínuos de leito fixo e devem ser confirmados através de experimentos.

Conclui-se, portanto, que a transferência de massa na fase sólida deve ser sempre avaliada em sistema contendo células imobilizadas, para se elaborar projetos confiáveis, principalmente quando se trata de aumento de escala de reatores heterogêneos.

2.5 Considerações finais

Através da literatura consultada, foi possível conhecer mais sobre os reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais, principalmente quanto às vantagens e as limitações do processo, aos problemas operacionais e às possíveis modificações a serem introduzidas, em busca de melhores desempenhos. As altas eficiências de remoção de matéria orgânica, a facilidade operacional e estabilidade do processo, apresentados nos diversos trabalhos consultados consolidam a aplicação dos reatores anaeróbios em batelada no tratamento de águas residuárias de alta e baixa carga.

Pode-se verificar que a aplicação dessa configuração de reator é promissora e não deve se tornar restrita. Para tanto, ainda há a necessidade de trabalhos fundamentais, através dos quais possam ser obtidos todos os parâmetros relacionados ao processo, principalmente, quanto aos cinéticos e de transferência de massa, essenciais para o entendimento não só dos reatores anaeróbios descontínuos, mas de qualquer sistema, principalmente quando se busca melhorar o desempenho global do mesmo.

Entre os temas que podem ajudar no entendimento das limitações relacionadas às velocidades globais de reação em reatores anaeróbios em batelada destacam-se: a aplicação de suportes inertes para a imobilização da biomassa anaeróbia, como por exemplo, a espuma de poliuretano, que tem se mostrado um excelente meio suporte com resultados bastante positivos por propiciarem uma ótima retenção da biomassa, resultando em altas eficiências de remoção de matéria orgânica, e a aplicação de agitação mecânica, com vistas à forma, tipo de impelidor e intensidade a ser aplicada. Esses estudos podem resultar em sistemas alternativos aos sistemas anaeróbios em batelada convencionais, para que se possa elucidar a aplicação em escala real, além de torná-los sistemas atrativos, de forma que possam ser considerados adequados e competitivos para o tratamento anaeróbio de diversas águas residuárias.

3 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste projeto de pesquisa foram:

- Avaliar a influência do tamanho da biopartícula no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial, contento biomassa imobilizada em partículas cúbicas de espuma de poliuretano com tamanho de 0,5 cm; 1,0 cm; 2,0 cm e 3,0 cm, através de seus efeitos nas velocidades de reação pela resistência à transferência de massa na fase sólida.
- Avaliar a influência da frequência da agitação no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial, utilizando quatro tipos de impelidores, a fim de verificar qual fornecerá a máxima eficiência usando menores intensidades de agitação, o que implicaria em menores consumos de energia.
- Verificar a condição de anaerobiose estrita através da introdução de nitrogênio durante toda a operação para comparação com o sistema em operação normal, ou seja, com possibilidade de entrada de oxigênio durante a alimentação e a descarga.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Etapas de trabalho

O trabalho de pesquisa foi dividido em quatro etapas experimentais, a saber:

- Etapa 1 – Ensaio preliminar para avaliação da influência da frequência da agitação, sobre o desempenho do reator.
- Etapa 2 – Ensaio da influência do tamanho da biopartícula no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial, utilizando partículas cúbicas de espuma de poliuretano com tamanhos de 0,5 cm; 1,0 cm; 2,0 cm e 3,0 cm.
- Etapa 3 – Ensaio para avaliação da influência da frequência da agitação e do tipo de impelidor sobre o desempenho do reator
 - I. Ensaio da influência da frequência da agitação no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial, utilizando os quatro tipos de impelidores.
 - II. Estudo Hidrodinâmico, com impelidores tipo hélice, turbinas com lâminas planas, turbinas com lâminas planas inclinadas e turbinas com lâminas curvas nas rotações de 100 rpm, 300 rpm, 500 rpm, 700 rpm, 900 rpm e 1100 rpm.
 - III. Determinação da densidade de potência aplicada para cada impelidor.
- Etapa 4 – Ensaio para a verificação da condição de anaerobiose estrita.

4.2 Descrição do reator

O reator anaeróbico em batelada seqüencial, com células imobilizadas e agitação mecânica, em escala de bancada (Figura 4.1), consiste em um frasco de vidro cilíndrico com capacidade total de 5 litros, envolvido por uma camisa de vidro, por onde escoa água aquecida em banho ultratermostatizado, permitindo a operação em temperatura constante ($30^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$) ao longo do experimente. A agitação foi suprida por um agitador mecânico com três impelidores de 3,0 cm de diâmetro, distanciados 4,0 cm um do outro. A alimentação e a descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma Prominente, modelo α . A biomassa foi imobilizada em partículas de espuma de poliuretano colocadas em um cesto adaptado dentro do frasco cilíndrico. O esquema do sistema e a foto do reator estão apresentados na Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

Figura 4.1. Reator anaeróbico operado em bateladas seqüenciais, contendo biomassa imobilizada e agitação mecânica e os impelidores utilizados.

Figura 4.2. Esquema completo do sistema experimental. (1) Tanque de reação, (2) Cesto ou “Gaiola” contendo biomassa imobilizada, (3) Camisa de aquecimento, (4) Agitador mecânico, (5) Bomba de alimentação tipo Diafragma Prominente, (6) Bomba de Descarga tipo Diafragma Prominente, (7) Descarte de lodo, (8) Banhos Ultratermostatizados modelo BTC-9090, (9) Geladeira, (10) Substrato, (11) Efluente.

Figura 4.3. Foto do reator anaeróbico operado em bateladas sequenciais contendo biomassa imobilizada.

4.3 Água residuária

Em todos os experimentos foi utilizada água residuária sintética como apresentado na Tabela 4.1. Este meio tem sido utilizado no Laboratório de Processos Anaeróbios da Escola de Engenharia de São Carlos / USP em diversos trabalhos de pesquisa.

Tabela 4.1. Descrição da água residuária sintética simulando esgoto sanitário a ser utilizada nos experimentos.

Composto Orgânico	Porcentagem da DQO (%)	Constituinte
Proteínas	50	Extrato de carne
Carboidratos	40	Sacarose (20%) Amido (60%) Celulose (20%)
Lipídeos	10	Óleo vegetal

Fonte: (Sousa, 1996)

A descrição qualitativa dos constituintes da água residuária sintética é mostrada na Tabela 4.2, onde pode ser observada a presença de carboidratos de fácil e de difícil degradação (sacarose, amido e celulose), lipídeos (óleo de vegetal) e proteínas (extrato de carne). Ao meio foram adicionados, também, sais minerais como NaCl, MgCl₂, CaCl₂, além de bicarbonato de sódio para tamponamento. A DQO obtida foi de, aproximadamente, 530 mg/L.

Tabela 4.2. Composição da água residuária sintética, simulando esgoto sanitário, utilizada nos experimentos (Sousa, 1996).

Composto	Concentração (mg / L)	Concentração (mg DQO/ L)
Carboidratos		
Sacarose	35	40
Amido	114	120
Celulose	34	40
Proteínas		
Extrato de carne	208	250
Lipídeos		
Óleo vegetal	51	50
Sais		
NaCl	250	
MgCl ₂ .6H ₂ O	7	
CaCl ₂ .2H ₂ O	4,5	
Tampão		
NaHCO ₃	200	

4.4 Lodo de inóculo

O lodo utilizado como inóculo foi obtido de reator UASB, usado no tratamento de águas residuárias provenientes de abatedouro de aves da Dacar Industrial S/A, localizada na cidade de Tietê – SP. Apenas na primeira fase do trabalho experimental foi utilizado lodo de reator UASB aplicado ao tratamento de esgoto sanitário (ETE Piracicamirim, Piracicaba, SP)

A escolha do lodo do abatedouro baseou-se nas eficiências dos experimentos que já estavam em andamento no Laboratório de Processo Biológicos. Antes do início do experimento, foram feitas análises de sólidos totais voláteis, conforme metodologia descrita no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998) para obter-se a concentração aproximada da biomassa presente, e através de microscopia de contraste de fase e fluorescência, para a identificação do consórcio microbiano presente. Depois da caracterização do lodo, alíquotas de, aproximadamente, 4 L foram separadas e conservadas em geladeira para serem usadas durante as etapas propostas na fase experimental.

4.5 Suporte de imobilização da biomassa

Como suporte de imobilização da biomassa, foram utilizadas 45 g de partículas cúbicas de espuma de poliuretano sem corantes, densidade de 23 kg/m^3 (Figura 4.4), fornecidas pela EDMIL Indústria e Comércio Ltda.

Figura 4.4. Partículas cúbicas de espuma de poliuretano utilizado como suporte de imobilização da biomassa.

Para a estimativa do diâmetro médio equivalente dos poros (alvéolos) existentes nos cubos de espuma utilizada foi realizado, na Universidade Federal de São Carlos, um ensaio por meio de microscópio eletrônico de varredura STEREOSCAN 440 – LEO.

O primeiro procedimento foi identificar a amostra, constituída de cubos de espuma de poliuretano, como MET020743. Em seguida, diversos cubos da espuma foram recobertos com ouro, aterrados com tinta à base de prata e fotografados via microscopia eletrônica de varredura. Para a quantificação dos alvéolos foi feita a análise das imagens com o auxílio do software de análise de imagens - Quantimet 600S – Leica.

Assim, foi possível concluir que o diâmetro equivalente médio da abertura apresenta-se superior ao diâmetro equivalente médio dos alvéolos, pois muitas vezes a porosidade superficial da espuma é composta pela soma de diversos alvéolos partidos (Figura 4.5). Estes resultados são demonstrados na Tabela 4.3.

Figura 4.5. Morfologia dos alvéolos. Alguns destes, que se encontram na superfície da espuma, se rompem e forma aberturas com maior diâmetro equivalente.

Tabela 4.3. Estimativa do diâmetro equivalente médio da abertura superficial e dos alvéolos da espuma (CCDM/UFSCar - Certificado 02/003276 de 2 de julho de 2002).

MET020743	Abertura superficial	Alvéolo
Diâmetro equivalente médio (μm) *	757 ± 174	543 ± 154

* Estimativa feita contabilizando-se 100 medidas.

4.6 Métodos analíticos

4.6.1 Análises físico-químicas

As análises de demanda química do oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) foram realizadas seguindo métodos descritos pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998). Ácidos voláteis totais (AVT) como ácido acético (HAc) e alcalinidade,

como CaCO_3 , foram analisados de acordo com metodologia descrita por Dilallo e Albertson (1961), com modificações propostas por Ripley et al. (1986).

As concentrações individuais dos ácidos voláteis intermediários foram determinadas por Cromatografia, através de Cromatógrafo Gasoso HP 6890, equipado com detector de ionização de chama. A coluna utilizada foi a HP INNOWAX, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm de espessura de filme, com fluxo de gás de arraste (hidrogênio) de 2 mL/min; temperatura do forno de 100°C por 3 minutos, passando a 180°C a 5°C/min e permanece por 5 minutos a 180°C; temperatura do detector de 300°C, fluxo de ar sintético de 300 mL/min, fluxo de hidrogênio de 30 mL/min, fluxo de gás auxiliar (nitrogênio) de 33 mL/min; temperatura do injetor de 250°C; “split” de 20 e volume de injeção de 1 μL .

A extração dos ácidos voláteis intermediários foi feita através da metodologia desenvolvida por Moraes *et al.* (2001). Para extração, uma alíquota de amostra de 2,0 mL foi transferida para um tubo de ensaio contendo, aproximadamente, 1,0 g de NaCl uma alíquota de amostra de 2,0 mL; 100 μL de ácido sulfúrico 1,0 M; 100 μL de solução de ácido crotônico – 700 mg/L (padrão interno); 0,60 mL de éter etílico purificado (mantido em freezer até o momento de utilização). O tubo foi hermeticamente fechado e colocado em agitador Vórtex por 1,0 minuto, centrifugado por mais 1,0 minuto a 3000 rpm e levado ao freezer, onde foi mantido (devido à alta volatilidade do éter) até o momento da injeção. A microseringa para injeção, após limpa com solução de metanol, foi mantida no freezer para evitar a volatilização do éter durante a injeção.

4.6.2. Análises microbiológicas

A análise microbiológica do lodo anaeróbio foi feita por microscopia ótica utilizando-se microscópio Olympus modelo BX60 e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se microscópio de varredura digital Zeiss DSM-960.

4.6.3. Composição dos gases por cromatografia

A composição dos gases gerados pela degradação anaeróbia foi monitorada por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo Gow-Mac com detector de condutividade térmica e coluna “Porapak Q” (2 m x 1/4”- 80 a 100 mesh). O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio a 1 mL/s.

4.7 Procedimento experimental

4.7.1. Imobilização da biomassa

O método de imobilização dos microrganismos anaeróbios nas partículas cúbicas de espuma de poliuretano baseou-se na metodologia proposta por Zaiat *et al.* (1994).

As partículas de espuma de poliuretano foram colocadas em um recipiente, e o lodo macerado foi adicionado até que toda a espuma estivesse em contato com a suspensão. Foram utilizados 45 gramas de espuma seca e aproximadamente 4 litros de lodo, misturados de maneira uniforme, permanecendo em contato por um período em torno de 12 horas, em um recipiente fechado com filme de PVC. Decorrido esse período, as matrizes com as células aderidas foram colocadas em uma peneira para eliminação do lodo excedente e, na mesma seqüência, foram colocadas, de forma uniforme, dentro do cesto ou “gaiola”, sem pressioná-las. Em seguida, adicionou-se água residuária, iniciando-se o processo de adaptação.

4.7.2. Adaptação da biomassa

Nos primeiros oito dias, as partículas imobilizadas permaneceram no reator sem agitação e com tempo de ciclo de 24 horas, com o objetivo de se adaptar a biomassa ao substrato e às condições de temperatura ($30^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$). Após o oitavo dia, introduziu-se a intensidade de agitação de 100 rpm, mantendo-se o mesmo tempo de ciclo de 24 horas. Após 24 horas, diminuiu-se o tempo de ciclo para 12 horas e manteve-se a mesma frequência. Após duas bateladas de 12 horas, aumentou-se a intensidade de agitação para 300 rpm, mantendo-se o tempo de ciclo de 12 horas, durante duas bateladas. Então, aplicou-se intensidade de agitação de 300 rpm e tempo de ciclo de 8 horas. Esse procedimento teve por objetivo evitar grandes arrastes de biomassa e possíveis choques de concentração de substrato. Nessa condição, iniciou-se o monitoramento do reator, que teve duração de 8 a 11 dias, dependendo da etapa de trabalho.

4.7.3. Operação do reator

Alimentação, reação e descarte

No início do ciclo de operação, o reator foi alimentado com volume aproximado de 4,2 L de água residuária sintética, durante 10 min. A fase de reação foi de 459 minutos. Ao término do ciclo, o efluente foi descarregado durante 11 minutos, permanecendo no sistema, aproximadamente, 200 mL. Foi mantido intervalo de tempo de 1 minuto entre os ciclos como

segurança no sincronismo de operação das duas bombas usadas na alimentação e descarga, controladas por temporizadores. O tempo total do ciclo de operação em batelada foi de 8 horas, ou seja, três ciclos sequenciais diários.

Monitoramento

O monitoramento do reator foi feito ao longo do primeiro ciclo do dia. Antes do início da alimentação, era coletada uma amostra do afluente para determinações das concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis (AV), pH e sólidos. Logo após a alimentação, a saída de gases era fechada, para que, 15 minutos antes do início do descarte, fosse coletada amostra para análise da composição dos gases por cromatografia. Durante o descarte, cerca de 200 mL de amostra eram coletados para a determinação das concentrações efluentes.

O monitoramento do reator foi diário e acompanhou-se a eficiência de remoção de matéria orgânica até que o sistema atingisse a estabilidade, ou seja, quando a eficiência de remoção da matéria orgânica não apresentasse variação significativa de um ciclo analisado para outro. Depois de alcançada a estabilidade, foram realizados perfis temporais da composição dos gases (CH_4 , CO_2), concentração de substrato (determinados através da análise de DQO) e de ácidos voláteis intermediários, determinados por cromatografia gasosa. No ensaio da influência do tamanho da biopartícula, também foram feitos perfis de pH, alcalinidade e de ácidos voláteis totais.

Perfis temporais

Os perfis temporais de algumas variáveis de monitoramento foram obtidos sempre ao longo do primeiro ciclo do dia, em dias consecutivos. No primeiro dia foi feito o perfil de composição de CH_4 e CO_2 no biogás e no dia seguinte, após duas bateladas, foi realizado o perfil da concentração de substrato (determinados através da análise de DQO) e ácidos voláteis intermediários (por cromatografia gasosa) e, em alguns casos, foram feitos perfis de pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais no dia subsequente. As amostras para análise de ácidos voláteis por cromatografia gasosa foram conservadas com a adição de hidróxido de potássio, para elevar o pH e em seguida foram congeladas para posterior análises. Como garantia, as amostras para os perfis temporais foram retiradas em duplicatas.

As amostras para os perfis temporais de concentração substrato (como DQO) e ácidos voláteis intermediários (analisados por cromatografia em fase gasosa) foram coletadas da seguinte forma:

Primeiramente, foi coletada uma amostra do afluente, para determinação DQO bruta e filtrada. Em seguida foi realizada a primeira amostragem, 2 minutos após o término da alimentação do reator, considerada a amostra de tempo zero. As amostras seguintes foram coletadas em intervalos de tempo de 15 minutos, na primeira hora de operação, passando para intervalos de 30 minutos, nas 4,5 horas seguintes e, em seguida, para intervalos de uma hora nas últimas coletas. O volume total das 17 alíquotas coletadas foi de 340 mL, representando menos de 10% do volume total do reator.

O perfil de composição da fase gasosa teve a primeira amostragem 2 minutos após o término da alimentação do reator, sendo considerada a amostra de tempo zero. As amostras subseqüentes foram coletadas em intervalos de 15 minutos, nas primeiras 2,5 horas de operação, passando para intervalos de 30 minutos, nas 3 horas seguintes e, para intervalos de uma hora nas últimas coletas. Para os perfis concentração de ácidos voláteis totais, alcalinidade e pH, as amostras foram coletadas com intervalos de 15 minutos na primeira hora, passando a intervalos de 1 hora no restante do ciclo. Foram coletadas 11 amostras com volume total de 440 mL.

Desmontagem do reator e coleta de amostras de espuma para análise de microscopia e de sólidos totais e totais voláteis

Após a realização dos perfis, referente a cada etapa da pesquisa, o reator foi desmontado, lavado e as mangueiras de alimentação e descartes foram trocadas. Algumas vezes, foi necessária a troca das mangueiras durante ensaio, pois estas apresentavam acúmulo de bactérias acidogênicas, ocasionando degradação do substrato na própria mangueira.

Amostras de espuma foram coletadas, para análise microbiológica óptica, de varredura e para análise de sólidos totais (ST) e totais voláteis (STV), com o objetivo de se obter uma estimativa da quantidade biomassa aderidas nas partículas de espuma de poliuretano e determinar as morfologias presentes.

Na coleta das amostras de espuma, procurou-se retirar espumas localizadas na parte superior, no meio e no fundo do reator, para caracterizar melhor o consórcio microbiano ali existente. Foi coletada, também, uma amostra do resíduo que se acumulou na tampa e nas paredes do reator, para posterior análise de microscopia óptica. Esse procedimento foi adotado em todos os ensaios propostos. O restante das espumas foi descartado, pois a cada

ensaio nova inoculação era feita, com o objetivo de se obter as mesmas condições iniciais em todos os ensaios.

Quantificação da Biomassa

Para a quantificação da biomassa aderida à espuma de poliuretano, seguiu-se o método descrito por Ribeiro (2001), com coleta realizada no final de cada etapa de trabalho.

Durante a coleta de amostras, foram separadas e pesadas cinco partículas cúbicas de espuma de poliuretano (retiradas da parte superior, do meio e da parte inferior do reator). Em seguida, as amostras foram transferidas para um frasco de 50 mL e adicionaram-se pérolas de vidros em quantidade quatro vezes maior que a massa das espumas. Além disso, foram adicionados aproximadamente 20 mL de água destilada para, então, lacrar o frasco. Para que a biomassa aderida às matrizes de espuma se soltasse, promoveu-se a agitação manual do frasco, em ângulos de 45°, durante 20 minutos.

O líquido com a biomassa desprendida foi separado das pérolas de vidro e das matrizes de espuma e transferido para uma cápsula de porcelana, de massa conhecida previamente preparado e pesada (M_0). As espumas e as pérolas de vidro foram lavadas com água destilada e o líquido de lavagem também foi transferido para a cápsula. Em seguida, a cápsula, com o líquido, e as espumas foram levadas para a estufa e permaneceram durante 24 horas, à temperatura de 105°C. Após este período, a cápsula foi retirada da estufa, colocada em dessecador até atingir a temperatura ambiente e depois pesada (M_1). O mesmo procedimento foi adotado para as espuma secas e a massa obtida foi chamada de M_{E1} . Após obter a massa (M_1) a cápsula foi levada para mufla, à temperatura de 550°C, onde permaneceu durante 2 horas. Em seguida foi obtida a massa (M_2).

Os valores dos sólidos totais e sólidos totais voláteis por grama de espuma foram obtidos através das expressões (4.1) e (4.2):

$$ST = \frac{M_1 - M_0}{M_{E1}} \quad (4.1)$$

$$STV = \frac{M_1 - M_2}{M_{E1}} \quad (4.2)$$

Preparação das amostras para microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras para MEV foram submetidas à técnica desenvolvida por Nation (1983) e adaptada por Araújo (1994) especificamente para biofilmes. Inicialmente, as amostras foram fixadas permanecendo em solução tampão de fosfato com concentração 0,1 M (pH = 7,3) contendo 2,5% de glutaraldeído durante 12 horas a 4°C. Posteriormente, as amostras fixadas foram submetidas a três lavagens com duração de 10 minutos cada, utilizando-se a solução tampão fosfato e expostas a soluções de etanol a 50%, 70%, 80%, 90%, e 95% durante 10 minutos a cada concentração, para desidratação. Cada biopartícula foi lavada três vezes com etanol 100% durante 10 minutos e exposta por 30 segundos à solução de hexametildesilazane (HMDS) para pós-fixação. Finalmente, as amostras foram secas em estufa à temperatura de 60°C durante 2 horas e cobertas com ouro, para posterior análise em microscópio eletrônico de varredura.

4.8 Ensaios realizados

4.8.1 Ensaio preliminar para avaliação da influência da intensidade de agitação sobre o desempenho do reator - Etapa 1

O objetivo inicial do ensaio era obter uma intensidade de agitação mais adequada para o tipo de reator e nas condições que estavam sendo estudadas, porém, através desse ensaio foi possível avaliar como a agitação afeta a qualidade do efluente em reatores descontínuos com células imobilizadas e como a agitação afeta o tempo de ciclo necessário para se obter o tratamento desejado. Este ensaio foi considerado como preliminar, uma vez que, outro ensaio mais completo foi feito baseado nos resultados obtidos nessa etapa. Com a variação da intensidade de agitação, foi possível avaliar como a transferência de massa na fase líquida afeta a velocidade global de reação e, portanto, o desempenho do reator.

Procedimento experimental

Para o ensaio da influência da frequência da agitação, utilizou-se impelidor tipo hélice com três lâminas (Figura 4.6) e foram escolhidas, aleatoriamente, as frequências de 300 rpm; 500 rpm; 700 rpm; 900 rpm; 1100 rpm.

Figura 4.6. Impelidor tipo hélice com três lâminas.

As matrizes de espumas de poliuretano de 0,5 cm de lado (45 g) foram colocadas em um recipiente e inoculadas, aos poucos, com 4 litros de lodo macerado proveniente do reator UASB, tratando esgoto sanitário, instalado na Estação de Tratamento de Esgoto Piracicamirim na cidade de Piracicaba –SP.

O monitoramento foi feito durante 37 dias (111 ciclos consecutivos), ou seja, até que a eficiência de remoção da matéria orgânica não apresentasse variação significativa de um ciclo analisado para outro. Só então é que se realizou o ensaio da influência da intensidade de agitação com diferentes frequências 300 rpm; 500 rpm; 700 rpm; 900 rpm e 1100 rpm. Cada intensidade de agitação foi mantida no sistema durante três ciclos. O perfil temporal de Demanda Química de Oxigênio – DQO foi realizado ao longo do terceiro ciclo submetido à intensidade de agitação a ser estudada, ou no primeiro ciclo do dia.

4.8.2 Ensaio para avaliação da influência do tamanho da biopartícula no desempenho do reator - Etapa 2

A avaliação da influência do tamanho da biopartícula no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial, contento biomassa imobilizada em partículas cúbicas de espuma de poliuretano com tamanhos de 0,5 cm; 1,0 cm; 2,0 cm e 3,0 cm de lado (Figura 4.7), foi feita através de seus efeitos nas velocidades de reação, admitindo-se que esses efeitos foram causados unicamente pelas diferentes resistências à transferência de massa na fase sólida.

Figura 4.7. Partículas cúbicas de espuma de poliuretano com tamanho de 0,5 cm; 1,0 cm; 2,0 cm e 3,0 cm de lado.

Procedimento experimental

O estudo da influência do tamanho da biopartícula no desempenho de reatores anaeróbios sequenciais foi realizado utilizando-se tamanhos diferentes de partículas cúbicas de espumas de poliuretano. No primeiro ensaio, foram utilizadas partículas de espuma de poliuretano com aresta de 1,0 cm; em seguida, foram realizados os ensaios com partículas de tamanhos de 2,0 cm; 3,0 cm e 0,5 cm. A temperatura em todos os ensaios foi mantida em $30^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Em cada ensaio, 45 g de espuma, inoculadas com aproximadamente 4 L de lodo anaeróbio, foram confinadas no cesto e colocadas no “reator de adaptação” por 12 dias. Então, o cesto foi transferido para o reator em batelada. Com monitoramento diário, acompanhou-se a eficiência de remoção de matéria orgânica, até que o sistema atingiu a estabilidade, ou seja, quando a eficiência de remoção da matéria orgânica não apresentou variação significativa de um ciclo analisado para outro. Quando a estabilidade do sistema foi alcançada (após 8 dias de operação) foram realizados perfis temporais de alcalinidade, pH e de concentrações de matéria orgânica (medidos como DQO), metano e de ácidos voláteis (por titulação e cromatografia gasosa). Os perfis foram realizados sempre no primeiro ciclo do dia, em dias consecutivos. O tempo para a realização dos perfis foi de 4 dias.

4.8.3 Ensaio para a avaliação da influência da frequência da agitação e do tipo de impelidor sobre o desempenho do reator - Etapa 3

Durante esta etapa, além do ensaio da influência da frequência da agitação e do tipo de impelidor, foram feitos o estudo hidrodinâmico e o ensaio para determinar a potência dissipada ao meio líquido.

I. Ensaio para avaliação da influência da intensidade de agitação

Para avaliar a influência da intensidade da agitação no desempenho de reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais, contendo biomassa imobilizada, foram utilizados quatro tipos de impelidores, em diferentes intensidades. Neste ensaio buscou-se relacionar eficiência de mistura, intensidade de agitação e consumo de energia..

Procedimento experimental

Para realização desse estudo, foram propostos quatro tipos de impelidores: hélice, com três lâminas; turbina, com quatro lâminas planas; turbina, com quatro lâminas planas inclinadas e turbina, com quatro lâminas curvas (Figura 4.8), nas rotações de 100 rpm, 300 rpm, 500 rpm, 700 rpm, 900 rpm e 1100 rpm.

Figura 4.8. Tipos de impelidores utilizados nos experimentos. (1) Hélice; (2) turbina, lâminas planas; (3) turbina, lâminas planas inclinadas e (4) turbina, lâminas curvas.

Em cada experimento, com diferentes impelidores, foi utilizada biomassa imobilizada em partículas cúbicas de espuma de poliuretano de 1,0 cm de aresta e teve duração de 31 dias (aproximadamente 70 ciclos consecutivos), à temperatura de $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, com ciclos seqüenciais de 24 horas nos primeiros oito dias de adaptação passando, para 8 horas durante a

fase de monitoramento. Durante o período de monitoramento, a frequência de rotação foi de 300 rpm.

O monitoramento do reator foi diário e acompanhou-se a eficiência de remoção de matéria orgânica, até que o sistema atingisse a estabilidade, ou seja, quando a eficiência de remoção da matéria orgânica não apresentasse variação significativa de um ciclo para outro. Então, foram realizados os perfis temporais da composição dos gases (CH_4 , CO_2), de DQO e de ácidos voláteis (por cromatografia), nas intensidades de agitação de 100, 300, 500, 700, 900 e 1100 rpm.

II. Estudo hidrodinâmico

O estudo hidrodinâmico teve como objetivo principal obter o tempo de mistura no reator sob diversas condições de agitação.

Procedimento experimental

Para esse ensaio, utilizaram-se quatro tipos de impelidores: hélice, com três lâminas; turbina, com quatro lâminas planas; turbina, com quatro lâminas planas inclinadas e turbina, com quatro lâminas curvas. Nesse ensaio, foram avaliadas sete intensidades de agitação: 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 500 rpm, 700 rpm, 900 rpm e 1100 rpm.

Para a realização do ensaio, foram utilizadas 45 g de matrizes cúbicas de espuma de poliuretano com 1,0 cm de aresta, sem a presença de biomassa, que foram umedecidas antes de serem colocadas no reator. Foram adicionados, aproximadamente, 5 litros de água, volume teórico do reator, para que o leito ficasse todo submerso e para melhor posicionar o eletrodo do pH, fixado na tampa do reator e conectado a um computador.

A perturbação do sistema foi realizada pela adição rápida de 1 mL de solução H_2SO_4 (3 M), e, no mesmo instante, a bomba foi acionada para garantir o pulso. As leituras do pH foram feitas a cada cinco segundos, através de medidor de pH acoplado a sistema de aquisição de dados. O ensaio foi considerado concluído quando, após 5 minutos de monitoramento, não houve mais mudanças significativas nos valores de pH. Entre os ensaios, o reator foi lavado aproximadamente três vezes com o mesmo volume utilizado no ensaio, com o objetivo de eliminar os traços de ácido, que porventura pudessem permanecer no leito.

Através dos perfis experimentais da variação do pH em função do tempo, em diferentes velocidades de agitação, foram determinados os tempos de mistura para cada tipo de impelidor.

III. Ensaio para estimativa da densidade de potência

Esse ensaio teve como objetivo estimar o consumo de energia por impelidores tipo: hélice, turbinas planas, turbinas inclinadas e turbinas curvas, variando as rotações de 100 a 1100 rpm.

Procedimento experimental

Nesse ensaio, foram utilizadas 30 g de matrizes cúbicas de espuma de poliuretano com 1,0 cm de aresta, sem a presença de biomassa. O reator foi preenchido com aproximadamente 4,2 L de água, ou seja, até o cobrir o cesto. Foram avaliados os quatro tipos de impelidores: hélice, com três lâminas; turbina, com quatro lâminas planas; turbina, com quatro lâminas planas inclinadas e turbina, com quatro lâminas curvas, utilizados nos outros estudos, nas intensidades de agitação de 100 a 1100 rpm. A força exercida pelos impelidores no meio líquido foi medida utilizando-se um dinamômetro conectado ao eixo de agitação por um braço de medida conhecida (27 cm).

4.8.4 Estudo da condição de anaerobiose estrita - Etapa 3

Esse estudo teve como objetivo identificar diferenças entre um sistema com entrada livre de oxigênio e um sistema em condição de anaerobiose estrita.

Procedimento experimental

O ensaio foi realizado após verificar modificações no desempenho do reator com impelidores tipo turbina com quatro lâminas planas, no qual, a partir de 700 rpm, ocorreu formação de espuma na parte superior do reator, indicando a possibilidade de estar ocorrendo aeração na superfície do reator. Para fazer o ensaio, foi preciso voltar às condições iniciais do reator, diminuindo a intensidade de agitação para 300 rpm. Então, o reator foi monitorado durante 7 dias, através das análises rotineiras, para verificar se as condições de estabilidade permaneciam. Depois de alcançada a estabilidade, a intensidade de agitação foi aumentada gradativamente (a cada 3 ciclos), até alcançar a intensidade de 900 rpm. Só então, foi realizado o ensaio de anaerobiose.

O ensaio de anaerobiose foi realizado através do monitoramento de oxigênio dissolvido, através de um eletrodo fixado na tampa do reator e acoplado a um computador, que armazenava os resultados obtidos a cada segundo, nas intensidades de agitação de 300

rpm, 500 rpm, 700 rpm e 900 rpm. O monitoramento de oxigênio dissolvido foi feito durante um ciclo ou até que se verificasse, com exatidão, a estabilidade dos registros. Durante as intensidades de agitação responsáveis pela dissolução de O_2 , acima de 2 mg/L, foram realizados perfis temporais de DQO. Em seguida, introduziu-se nitrogênio gasoso dentro do reator durante três ciclos consecutivos, sendo o último ciclo acompanhado por um perfil temporal de DQO, para posterior comparação e análise da anaerobiose.

5 ANÁLISES DOS DADOS EXPERIMENTAIS

5.1 Influência do tamanho das biopartículas e da agitação no desempenho do reator

A influência do tamanho das biopartículas e da agitação no desempenho do reator não pôde ser avaliada analisando-se os valores obtidos das amostras de monitoramento do afluente e do efluente, pois o desempenho global, com ciclo de oito horas, foi similar em todas as condições estudadas. Uma análise mais precisa somente foi possível através de perfis temporais ao longo de um ciclo, para cada condição de operação.

Os perfis temporais só foram realizados quando, em cada experimento, as variáveis (DQO, ácidos voláteis, alcalinidade e sólidos) não apresentavam variações significativas ao longo de um ciclo, ou seja, os perfis foram obtidos em condições estáveis do processo anaeróbio.

Para avaliação da influência do tamanho da biopartícula e da agitação, perfis de concentrações de matéria orgânica expressa como DQO, ácidos voláteis, alcalinidade do efluente filtrado foram obtidos, além dos perfis dos perfis de pH e composição do biogás.

A análise dos perfis temporais, nas condições estudadas, foi feita através do método de regressão não linear de Levenberg–Marquardt aplicado através do software Oringin 6.0 (Microcal®)

Uma função hiperbólica empírica foi ajustada ao perfil temporal de eficiência de remoção de DQO (ε x t), representada na expressão 5.1:

$$\varepsilon = \alpha \frac{t}{\beta + t} \quad (5.1)$$

Nesta expressão, ε é a eficiência em remoção de DQO e t é o tempo. O parâmetro α representa a máxima eficiência de remoção obtida em cada condição de operação, e β é o tempo necessário para obter a metade da eficiência máxima.

Outra análise foi feita pelo ajuste de modelo cinético modificado de primeira ordem, como:

$$S = S_R + (S_o - S_R) e^{-k_1^{app} t} \quad (5.2)$$

A expressão (2) é análoga ao modelo cinético de primeira ordem com uma concentração de substrato residual (S_R). S é a concentração de substrato no volume líquido; t , é o tempo e S_o é a concentração inicial do substrato dentro do reator, no tempo $t = 0$. O parâmetro k_1^{app} é a constante cinética aparente de primeira ordem.

5.2 Estudo hidrodinâmico

A avaliação do estudo foi através dos perfis experimentais da variação de pH em função do tempo, obtidos em diferentes velocidades de agitação (100, 200, 300, 500, 700, 900 e 1100 rpm), para determinar os tempos de mistura para cada tipo de impelidor. A determinação foi feita segundo Camargo (2000), que considerou resposta de primeira ordem acrescida de um tempo de atraso, como mostra a equação (5.3), (5.4) e (5.5).

$$\frac{d(C_f - C)}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_f - C) \quad (5.3)$$

Integrando-se a Equação (5.4) para $C=C_0$ quando $t=t_0$ tem-se:

$$\ln \frac{C_f - C}{C_f - C_0} = -\frac{1}{\tau}(t_f - t_0) \quad (5.4)$$

Sendo: C = concentração no tempo t ; no caso, pH medido no tempo t ; C_0 = pH inicial; C_f = pH final; τ = constante do modelo de 1ª ordem e t_0 = tempo de atraso.

Admitindo-se como tempo total de mistura (t_{mist}) o tempo necessário para que o valor de $(C_f - C)$ seja igual a 99,9% de $(C_f - C_0)$ tem-se que:

$$t_{min} = t_0 + 6,91.\tau \quad (5.5)$$

Segundo Camargo (2000), o tempo de atraso ocorre devido às características do sistema, com leito fixo e suporte inerte. Sendo assim, para percorrer o leito e ser detectado

pelo eletrodo de pH, o traçador necessita de algum tempo, denominado tempo de atraso, que é obtido experimentalmente. É admitido como sendo o tempo em que o pH permaneceu relativamente constante (variação de menos de 5%) antes do início efetivo do perfil do comportamento de decaimento exponencial de primeira ordem.

Para o cálculo da constante do modelo foi considerado o valor a partir do primeiro ponto de variação de pH maior que 5%, graficando-se valores de $(C_f - C)/(C_f - C_0)$ em função de $(t - t_0)$, através do software Microcal Origin 6.0[®].

5.3 Ensaio para a determinação da potência dissipada no líquido

Para o cálculo da potência efetivamente dissipada no líquido foi utilizada a equação (5.6):

$$P = 2\pi NM = 2\pi NFd \quad (5.6)$$

sendo:

P = potência dissipada no líquido (W)

N = intensidade de agitação (rpm)

M = torque (N.m)

F = força exercida pelos impelidores no meio líquido (N)

d = comprimento do braço de ligação do eixo ao dinamômetro (0,27 m)

A densidade de potência (DP), ou seja, a potência dissipada por volume de líquido foi determinada pela expressão (2):

$$DP = \frac{P}{V} \quad (5.7)$$

sendo

P = potência dissipada no líquido (W)

V = volume de líquido utilizado no reator (m³).

5.4 Estudo da condição de anaerobiose

Avaliação do estudo da Condição da Anaerobiose estrita segue a análise descrita no item 5.1, ou seja, será utilizado o método de regressão não linear, desenvolvido por Levenberg–Marquardt, e aplicado através do software Oringin 6.0 (Microcal®).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Análise dos lodos utilizados como inóculo

6.1.1 Lodo proveniente do reator UASB, tratando esgoto sanitário, instalado na Estação de Tratamento de Esgoto Piracicamirim na cidade de Piracicaba – SP.

O lodo da ETE Piracicamirim foi escolhido por se tratar de um lodo proveniente de uma estação de tratamento de água residuária doméstica. No entanto, em análise de microscopia ótica verificou-se que não havia muitas morfologias presentes. Pode-se verificar a predominância de bacilos fluorescentes de diferentes dimensões, porém em pequenas quantidades, como mostra a Figura 6.1.

Devido os problemas com o tempo de partida do sistema, esse lodo foi utilizado apenas no ensaio preliminar da influência da agitação. Nos outros ensaios foi utilizado o lodo proveniente do tratamento de água residuária de abatedouro de aves.

Figura 6.1. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo anaeróbico proveniente da ETE Piracicamirim: (a) bacilos de diferentes dimensões e (b) bacilos fluorescentes.

6.1.2 Lodo proveniente da ETE de abatedouro de aves

A concentração aproximada da biomassa presente no lodo, que foi utilizado como inóculo em todos os ensaios, foi obtida através da análise de sólidos voláteis totais. Para essa análise, foram separados 50 mL de amostra e obteve-se uma concentração de 41 g SVT/L.

Foi feita, também, análise microbiológica, através de microscopia ótica, para a observação do consórcio microbiano presente. Nas amostras do lodo observou-se a predominância morfologias semelhantes a *Methanosaeta sp.* e de bacilos delgados, mas também foram encontradas morfologias semelhantes a *Methanosarcina sp.*, cistos de sarcinas, bacilos fluorescentes, bacilos curvos semelhantes às bactérias redutoras de sulfato e cocos não fluorescentes. Algumas morfologias encontradas estão apresentadas na Figura 6.2.

Figura 6.2. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência do lodo anaeróbio proveniente da ETE de abatedouro de aves: (a) bacilos delgados, bacilos ovalados e cocos, (b) bacilos curvos, filamentos septados e cocos, (c) *Methanosarcinas*, (d) Filamentos, (e) *Methanosarcinas* e (f) *Methanosarcinas* e bacilos fluorescentes.

6.2 Ensaio preliminar para a avaliação da influência da frequência da agitação sobre o desempenho do reator - Etapa 1

Esta etapa teve a duração total de 45 dias, sendo 37 dias (109 ciclos consecutivos) de monitoramento. O reator apresentou boa estabilidade, com eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO de $71 \pm 9 \%$. A DQO da água residuária sintética, para amostras não filtradas, apresentou valor médio de $560 \pm 53 \text{ mg/L}$. Durante os 10 primeiros dias (30 ciclos consecutivos) de operação, a eficiência de remoção de DQO apresentou oscilações e aumentou gradativamente até 20º dia (60 ciclos consecutivos). Após o 20º dia, a DQO do efluente permaneceu praticamente constante em $120 \pm 13 \text{ mg/L}$, obtendo $78 \pm 3\%$ de eficiência de remoção de DQO, conforme mostra a Figura 6.3.

Figura 6.3. Eficiência de remoção de DQO (ϵ_T) obtida durante o período de monitoramento ($N = 500 \text{ rpm}$).

O pH efluente apresentou valores na faixa de 6,7 a 7,0 e na faixa de 7,0 a 8,0 para o afluente. As concentrações médias de ácidos voláteis totais observadas foram de $22 \pm 5 \text{ mg HAc/L}$ para o efluente e de $47 \pm 7 \text{ mg HAc/L}$ para o afluente (Figura 6.4). A alcalinidade a bicarbonato no efluente foi de $158 \pm 21 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$, enquanto que, no afluente, o valor médio foi de $143 \pm 17 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$, o que indica a geração de alcalinidade a bicarbonato no sistema e confirma a estabilidade do mesmo (Figura 6.5). A concentração de sólidos suspensos voláteis foi de $25 \pm 12 \text{ mg-ssv/L}$ e a relação CH_4 e CO_2 no biogás permaneceu em 60% após 50 ciclos de operação (Figura 6.6). A Tabela 6.1 apresenta os parâmetros de monitoramento obtidos após o 20º dia de operação.

Tabela 6.1. Valores médios das concentrações dos parâmetros de monitoramento no reator anaeróbio em batelada seqüencial, N= 500 rpm e espuma de poliuretano de 1,0 cm.

Parâmetro*	
S_T (mg DQO/L)**	120 ± 13
ϵ_T (%)***	78 ± 3
AB Efluente (mg CaCO_3/L)	158 ± 21
AVT Efluente (mgHAc/L)	47 ± 7
SSV Efluente (mg-ssv/L)	25 ± 2
Faixa de pH Efluente	6,7 a 7,0

*Doze determinações para cada parâmetro (após o 20º dia de monitoramento).
** S_T Concentração da matéria orgânica do efluente filtrado, medida em termos de DQO.
*** ϵ_T foi calculada através das concentrações do substrato afluente não filtrado e das concentrações do substrato efluente filtrado.

Figura 6.4. Concentrações de ácidos voláteis totais do afluente (■) e efluente (●) obtidas durante o período de monitoramento.

Figura 6.5. Alcalinidade a bicarbonato do afluente (■) e efluente (●) obtidos durante o período de monitoramento.

Figura 6.6. Porcentagens de metano – CH₄ (●) e dióxido de carbono – CO₂ (■) presente no biogás obtidas durante o período de monitoramento.

A avaliação da influência da intensidade da agitação foi feita através de perfis temporais de DQO, ao longo de uma batelada, nas intensidades de agitação de 300 rpm; 500 rpm; 700 rpm; 900 rpm e 1100 rpm, conforme apresentado no Capítulo 5, item 5.1.

O ajuste da função hiperbólica (expressão 5.1) à curva de eficiência em função do tempo, para as diferentes intensidades de agitação estudadas, pode ser visualizado na Figura 6.7. Os parâmetros α e β , ajustados para cada condição de intensidade de agitação, são apresentados na Tabela 6.2, juntamente com o coeficiente de correlação do ajuste.

Cabe ressaltar que a eficiência (ϵ) difere da ϵ_T , pois a eficiência (ϵ) foi calculada com base na concentração de substrato inicial dentro do reator (S_o) e a eficiência ϵ_T foi calculada através das concentrações de substrato, diretamente determinados da concentração da água residuária (S_{AT}). S_o foi sempre menor que S_{AT} ; além disso, ocorreu diluição pelo substrato líquido retido nos poros da espuma de poliuretano.

Tabela 6.2. Parâmetros de ajuste da função hiperbólica da eficiência em remoção de matéria orgânica (ϵ) em função do tempo.

Parâmetro	Intensidade de Agitação -N (rpm)				
	300	500	700	900	1100
α	0,78 ($\pm$ 0,01)	0,73 ($\pm$ 0,02)	0,77 ($\pm$ 0,01)	0,78 ($\pm$ 0,01)	0,99 ($\pm$ 0,02)
β (h)	1,5 ($\pm$ 0,08)	1,2 ($\pm$ 0,14)	0,78 ($\pm$ 0,06)	0,47 ($\pm$ 0,02)	0,77 ($\pm$ 0,05)
R^2	0,9752	0,9781	0,9906	0,996	0,9924

Figura 6.7. Perfis de eficiência de remoção de matéria orgânica (ϵ). $N = (\bullet)300$, $(\square)500$, $(\Delta)700$, $(\blacksquare)900$ e $(\circ)1100$ rpm, (—) expressão hiperbólica (5.1).

O parâmetro α indica a máxima eficiência que pode ser atingida em cada condição específica de operação (N). Tal parâmetro praticamente não variou para a faixa de N entre 300 e 900 rpm. O valor médio observado para α foi de $0,77 \pm 0,02$ ($77 \pm 2\%$). Isso indica que a eficiência máxima praticamente não é alterada quando se diminui a resistência à transferência de massa na fase líquida. No entanto, o valor obtido para α quando a intensidade agitação foi de 1100 rpm foi muito superior aos observados para valores de N mais baixos. O valor, nesse caso, atingiu $0,99 \pm 0,02$, indicando que a eficiência na faixa de 99% poderia ser obtida em tal sistema.

O resultado obtido com N igual a 1100 rpm indica que o processo anaeróbico pode chegar ao nível de qualidade observado para processos aeróbios. De fato, a DQO final nesse experimento foi muito menor que a observada em todos os outros, atingindo valores na faixa de 30 mg/L. Cabe observar que valores dessa ordem só foram obtidos em trabalhos realizados em sistema combinado anaeróbico-aeróbico, utilizando essa água residuária (Vieira, 2000). Esse resultado também indica que a transferência de massa é o fenômeno limitante em processos anaeróbios convencionais, não constituindo, portanto, uma limitação da cinética bioquímica. Outra hipótese é que o reator estudado não favoreça a formação da biomassa anaeróbia estrita, e sim facultativa.

O parâmetro β indica o tempo necessário para que se atinja a metade da eficiência máxima. Tal parâmetro está relacionado com o tempo de ciclo. Logo, menores valores de β poderiam indicar menores tempos de ciclos, o que seria economicamente positivo.

Pode ser observado que o parâmetro β diminui à medida que se aumenta a intensidade de agitação, para faixas de N entre 300 e 900 rpm. Isso mostra que, à medida que se aumenta

N, é diminuída a resistência à transferência na fase líquida, através da diminuição da camada limite ao redor da biopartícula. Dessa forma, quanto maior a agitação, menor a resistência à transferência de massa na fase líquida, resultando em menores tempos necessários para se atingir a eficiência máxima. Tal eficiência máxima deve ser praticamente a mesma para qualquer intensidade de agitação aplicada, como indicado pelo parâmetro α .

A relação observada entre β e N é linear na faixa entre 300 e 900 rpm. Uma expressão linear, com um coeficiente de correlação de 0,9956, pôde ser ajustada aos dados experimentais como:

$$\beta = 1,9907 - 0,0017(N) \quad (6.1)$$

O ajuste da expressão (6.1) aos dados experimentais pode ser visualizado na Figura 6.8:

Figura 6.8. Parâmetro β da expressão hiperbólica (5.1) em função da intensidade de agitação (N).

Essa correlação pode ser útil para previsão da eficiência e definição de tempo de ciclo na faixa de N compreendido entre 300 e 900 rpm como mostra a equação (6.2).

$$\varepsilon = (0,77 \pm 0,02) \times \frac{t}{[(1,99 \pm 0,04) - (1,69 \pm 0,08) \times 10^{-3} N] + t} \quad (6.2)$$

A expressão (6.2) é empírica e válida apenas para a faixa de 300 a 900 rpm, para sistemas com tamanho de partícula de espuma de 0,5 cm, e impelidor turbina com relação entre diâmetros do impelidor e do tanque igual a 1/6.

O valor de β obtido para N de 1100 rpm não segue a mesma tendência observada para as faixas mais baixas de N. Tal valor indica a necessidade de um maior tempo de ciclo para essa condição. No entanto, tal parâmetro não pode ser avaliado isoladamente. O valor de α (eficiência máxima) obtido para essa condição é consideravelmente superior ao obtido nas outras condições. Portanto, as relações de transferência de massa e as reações que ocorrem nessa condição são distintas das observadas em N mais baixos, e os dados não podem ser correlacionados.

Analisando-se de forma geral, a operação do reator com N de 1100 rpm apresenta comportamento diferente, chegando a ser surpreendente a qualidade final do efluente gerado para um processo anaeróbio. Nesse caso, o aumento da intensidade do agitador resultou em aumento considerável na eficiência do processo. No entanto, o tempo necessário para se atingir a metade da eficiência máxima é superior aos necessários para N mais baixos.

O efeito da intensidade da agitação também pode ser avaliado pelo ajuste da expressão (5.2) (modelo de primeira ordem com concentração residual), apresentada no Capítulo 5, item 5.1.

Os ajustes da expressão (5.2), nas intensidades de agitação de 300, 500, 700, 900 e 1100 rpm, são mostrados na Figura 6.9 e os parâmetros S_0 , S_R e k_l^{app} , ajustados para cada condição estão mostrados na Tabela 6.3:

Tabela 6.3. Parâmetros S_R e k_l^{app} do modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2), obtido para cada experimento, com diferentes intensidades de agitação (N) e os respectivos coeficientes de correlação.

Parâmetro	Intensidade de Agitação -N (rpm)				
	300	500	700	900	1100
S_0 (mg/L)*	359	352	350	323	340
S_R (mg/L)	$119,7 \pm 3,6$	$133,4 \pm 5,4$	$117,1 \pm 3,1$	$96,4 \pm 2,9$	$49,8 \pm 6,1$
k_l^{app} (h^{-1})	$0,54 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,07$	$1,02 \pm 0,1$	$1,45 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
R^2	0,9921	0,9620	0,9882	0,9836	0,9693

*Valores experimentais medidos dentro do reator em $t = 0$.

Figura 6.9. Perfis temporais de concentração de substrato (S). N= (●)300, (□)500, (Δ)700, (■)900 e (○)1100 rpm, (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).

O parâmetro k_1^{app} é a constante cinética aparente de primeira ordem para cada condição de operação. Este parâmetro está diretamente relacionado ao coeficiente de transferência de massa na fase líquida. Para faixa de N entre 300 e 900 rpm, o valor de k_1^{app} aumentou exponencialmente com N, devido à diminuição da camada limitante ao redor de cada biopartícula, resultando em menor resistência à transferência de massa na fase líquida.

A expressão (6.3) foi ajustada aos valores de k_1^{app} em função de N com coeficiente de correlação de 0,9938 e está apresentada na Figura 6.10.

$$k_1^{app} = (0,29 \pm 0,02)e^{(0,0019 \pm 0,00011)N} \quad (6.3)$$

Figura 6.10. Parâmetro cinético aparente (k_1^{app}) em função de N nas intensidades de agitação entre 300 a 900 rpm

O valor da constante cinética aparente obtida para N igual a 1100 rpm não seguiu a mesma tendência observada para as outras intensidades de agitação, indicando decaimento

mais lento que o esperado. No entanto, a análise deve ser feita juntamente com a análise do comportamento da concentração residual (S_R). No caso de 1100 rpm, a concentração residual foi bem menor que nas outras condições estudadas. Novamente, o ajuste confirma um comportamento distinto para N igual a 1100 rpm, indicando que as relações entre fluxos da transferência de massa e de reação são diferentes dos observados para N entre 300 e 900 rpm.

O parâmetro S_R indica a DQO efluente mínima (DQO residual) obtida para uma dada condição de agitação. S_R é um parâmetro mais sensível que α (máxima eficiência que pode ser atingida em cada condição específica de operação N) e sua interpretação é mais interessante e refina a avaliação da influência da agitação sobre a qualidade final do efluente.

Speece (1996) comparou a concentração residual à encontrada após pastagem de gado em pasto pobre. De acordo com o autor, à medida que o alimento se torna escasso, a energia que o animal obtém da comida pode não ser suficiente para prover a energia necessária para a busca de alimento. Além disso, S_R pode estar relacionado com limitações à transferência de massa em sistemas contendo microrganismos imobilizados ou mesmo a compostos orgânicos refratários, como os produtos microbianos solúveis, compostos intermediários complexos e de natureza refratária (Speece, 1996).

A melhoria nas condições da transferência de massa na fase líquida, à medida que se aumenta N , resulta na diminuição da concentração do efluente final (S_{R_e}), conforme mostra a Tabela 6.3 e a Figura 6.11. No entanto, tal influência é efetiva apenas acima de um determinado valor de N , aqui denominado $N^{\min}$. Para intensidades de agitação abaixo de $N^{\min}$, haverá pouca interferência na qualidade final do efluente, ou seja, S_R sofrerá pouca alteração.

Aos pontos experimentais, foi ajustada a função hiperbólica modificada, como mostra a expressão (6.4).

$$S_R = S_R^{\max} \left(\frac{1 - Nk'}{1 - Nk''} \right) \quad (6.4)$$

Sendo S_R o valor da mínima DQO a ser obtida no sistema, $S_R^{\max}$, a maior concentração do substrato obtido no efluente e k' e k'' , os parâmetros de ajuste do modelo em (rpm^{-1}).

Os valores dos parâmetros da expressão (6.4) foram obtidos através de regressão não linear (software Microcal Origin 6.0[®]), sendo:

$$S_R^{\max} = 132,5 \pm 9.7 \text{ mg DQO/L}$$

$$k' = (8,6 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ rpm}^{-1}$$

$$k'' = (7,8 \pm 0,9) \times 10^{-4} \text{ rpm}^{-1}$$

Na expressão (6.4), $S_R^{\max}$ é a maior concentração do substrato obtido no efluente, ou seja, a pior condição de eficiência. Teoricamente, tal valor seria obtido em ausência de agitação ($N = 0 \text{ rpm}$). No entanto, nessa condição, as relações de transferência de massa não são as mesmas que as observadas em sistemas agitados. A ausência de fluxo de massa convectivo torna o sistema, nesta condição, particularmente diferente do sistema agitado. Dessa forma, é mais correto afirmar que o $S_R^{\max}$ é a concentração obtida em sistemas com baixíssima intensidade de agitação.

Os parâmetros k' e k'' são parâmetros de ajuste do modelo em rpm^{-1} . Quando $N = 1/(2k' - k'')$, o valor de S_R será a metade do valor máximo, ou seja, quando N for igual a 1061 rpm, o valor de S_R será de 66 mg/L, aproximadamente.

A expressão (6.4) ajustada aos pontos experimentais está representada na Figura 6.11, com coeficiente de correlação - $R^2 = 0,9573$.

Figura 6.11. Concentração do substrato residual (S_R) em função da intensidade de agitação e do ajuste da expressão (6.4).

A expressão (6.4) indica que uma concentração residual (S_R) igual a zero será obtida quando $N = 1/k'$, ou seja, para a intensidade de agitação de, aproximadamente, 1163 rpm. Deve ser enfatizado que, como se trata de DQO, dificilmente chegar-se-ia a valor nulo e a extrapolação dos dados gerados pela equação (6.4), além da faixa de N estudado, deve ser feita com cuidado.

Uma avaliação mais expressiva de $N^{\min}$ é obtida quando se deriva a expressão (6.4), obtendo-se a expressão (6.5).

$$\frac{dS_R}{dN} = \frac{S_R^{\max} (k'' - k')}{[1 - N \cdot k'']^2} \quad (6.5)$$

Pode ser observado, claramente, na Figura 6.12 que a velocidade de diminuição de S_R com N ($-dS_R/dN$), aumenta sensivelmente a partir de, aproximadamente, 800 rpm. Ou seja, até aproximadamente 800 rpm, o valor de S_R modifica-se pouco, representando 82% do valor do $S_R^{\max}$. A partir desse valor, há uma maior influência da intensidade de agitação sobre S_R . Em outras palavras, acima de, aproximadamente, 800 rpm, a transferência de massa na fase líquida influencia no processo de conversão de forma mais efetiva.

Figura 6.12. Variação de $(-dS_R/dN)$ em função de N .

A influência da transferência de massa na fase líquida no tempo de ciclo também pode ser determinada pela avaliação da velocidade de reação ao longo do tempo da batelada. A velocidade de degradação da matéria orgânica (R_s) pode ser estimada como uma função do tempo, através do balanço de massa do reator em batelada, sendo:

$$R_s = -\frac{d(S - S_R)}{dt} \quad (6.6)$$

Os valores da velocidade de reação ao longo do tempo de ciclo para cada intensidade de agitação, baseados no modelo cinético de primeira ordem (expressão 5.2) e dos valores

apresentados na Tabela 6.3, são mostrados na Figura 6.13. As altas velocidades de reação observadas resultam das altas intensidades de agitação, exceto para intensidades de agitação de 1100 rpm, cujo comportamento foi atípico, conforme discutido previamente.

Figura 6.13. Velocidade de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo de ciclo nas intensidades de agitação: (●)300, (□)500, (△)700, (■)900 e (○)1100 rpm.

A velocidade de reação inicial, calculada para $t = 0$, variou de 130,6 a 347,7 mg/L.h quando a intensidade de agitação aumentou de 300 a 900 rpm. Os perfis de velocidade de reação revelam que tempos menores que 3,8 horas foram requeridos para manter uma atividade biológica adequada, quando o reator foi operado sob intensidade de agitação de 900 rpm. Baixas velocidades de reação (menores que 1,0 mg/L.h) foram observadas após 3,8 h. Para intensidades de agitação de 500 e 700 rpm, os tempos aumentaram para 5,2 h e 7,3 h, respectivamente. Na intensidade de agitação igual a 300 rpm, as velocidades de degradação da matéria orgânica abaixo de 1,0 mg/L.h não foram observadas, pois tempos de ciclo superiores a 8 h seriam requeridos. Esta análise demonstra claramente o efeito da intensidade de agitação no tempo requerido para o ciclo de batelada, como um resultado da melhoria do fluxo de transferência de massa na fase líquida e da velocidade global de reação.

No final do ensaio foram coletadas amostras para análises de microscopia ótica (Figura 6.14) e eletrônica de varredura (Figura 6.15) com o objetivo de se verificarem as morfologias presentes. Observou-se que a predominância foi de bacilos fluorescentes de diferentes morfologias e dimensões, cocos, algumas morfologias semelhantes a redutoras de sulfato e estrutura semelhante a *Espiroqueta sp.*

Figura 6.14. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência: (a) bacilos de diferentes dimensões e (b) bacilos fluorescentes.

Figura 6.15. Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura: (a) bacilos delgados, bacilos curvos semelhantes a redutoras de sulfato, cocos e estrutura semelhante a *espiroqueta sp.*, (b) predomínio de cocos e bacilos.

Com o estudo preliminar da influência da intensidade de agitação no desempenho do reator anaeróbio seqüencial contendo biomassa imobilizada foi possível avaliar como a agitação afeta a qualidade do efluente final em reatores descontínuos com células imobilizadas e como a agitação afeta o tempo de ciclo necessário para obter-se o tratamento desejado. Os resultados experimentais também indicaram que velocidades globais de conversão foram limitadas mais por processos de transferência de massa que propriamente pela cinética do processo.

6.3 Influência do tamanho da biopartícula no desempenho do reator - Etapa 2

A influência do tamanho da biopartícula no desempenho do reator anaeróbio em batelada sequencial, contento biomassa imobilizada em matrizes cúbicas de espuma de poliuretano com tamanhos (L_p) de 0,5 cm; 1,0 cm; 2,0 cm e 3,0 cm de lado foi avaliada através de seus efeitos nas velocidades de reação, ou seja, avaliando o efeito exercido pela resistência à transferência de massa na fase sólida.

Nesta etapa, cada condição estudada teve duração total de 15 dias (45 ciclos consecutivos), após adaptação da biomassa. A DQO da água residuária sintética, para amostras não filtradas, apresentou valor médio de 508 ± 22 mg/L, a concentração de ácidos voláteis totais de 21 ± 6 mg/L, alcalinidade a bicarbonato de 131 ± 9 mg CaCO_3 /L e concentração de sólidos suspensos voláteis de 68 ± 49 mg-ssv/L. O pH afluente variou entre 7,0 e 7,7.

A operação do reator com biopartículas com 0,5 cm de lado gerou o menor valor médio de DQO efluente para amostras brutas: 56 ± 13 mg/L. Quando partículas com tamanho de 3,0 cm foram usadas, a DQO efluente média foi de 78 ± 9 mg/L. No entanto, a eficiência de remoção de matéria orgânica foi próxima a 87%, para todas as condições experimentais. Os valores dos parâmetros de monitoramento do efluente, para cada condição de operação, com diferentes tamanhos de biopartículas são apresentados na Tabela 6.4 e nas Figuras: 6.16, 6.17 e 6.18.

Tabela 6.4. Valores médios das concentrações dos parâmetros de monitoramento no reator anaeróbio em batelada sequencial com diferentes tamanhos de biopartículas.

Parâmetro*	Tamanho da Biopartícula – L_p (cm)			
	0,5	1,0	2,0	3,0
S_T (mg DQO/L)	56 ± 13	68 ± 2	64 ± 8	78 ± 9
ϵ_T (%)	89 ± 3	87 ± 1	88 ± 1	84 ± 2
AB Efluente (mg CaCO_3 /L)	229 ± 20	234 ± 3	236 ± 8	214 ± 17
AVT Efluente (mgHAc/L)	11 ± 1	13 ± 7	10 ± 1	13 ± 2
SSV Efluente (mg-ssv/L)	37 ± 26	42 ± 40	28 ± 22	38 ± 8
Faixa de pH Efluente	6,7 – 7,0	6,9 – 7,1	6,9 – 7,1	6,8 – 7,0

*Oito determinações para cada parâmetro

** S_T Concentração da matéria orgânica do efluente filtrado, medida em termos de DQO.

*** ϵ_T foi calculada através das concentrações do substrato afluente não filtrado e das concentrações do substrato efluente filtrado.

Figura 6.16. Eficiência de remoção de DQO (ϵ_T) obtida durante o período de monitoramento ($N = 500$ rpm): $L_p =$ (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm.

Figura 6.17. Concentrações de ácidos voláteis totais do efluente obtidas durante o período de monitoramento ($N = 500$ rpm): $L_p =$ (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm.

Figura 6.18. Concentrações de alcalinidade a bicarbonato do efluente obtidas durante o período de monitoramento ($N = 500$ rpm): $L_p =$ (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm.

Os baixos valores de desvios-padrão associados aos parâmetros de monitoramento do efluente indicaram a estabilidade do reator ao longo do experimento, em todas as condições experimentais. A estabilidade do processo de degradação anaeróbia, também foi confirmada pelos baixos valores de concentrações efluentes de ácidos voláteis totais e pela geração de alcalinidade a bicarbonato.

Não foi observado o arraste da biomassa nos experimentos, pois os valores de concentrações de sólidos suspensos voláteis no efluente, em todas as condições experimentais, foram baixas.

A influência do tamanho das biopartículas no desempenho do reator não pôde ser avaliada analisando-se os valores obtidos das amostras do afluente e do efluente, pois o desempenho global, com ciclo de oito horas, foi similar para todos os tamanhos testados. Entretanto, possível efetuar-se uma análise mais precisa através de perfis temporais ao longo de um ciclo, para cada condição de operação.

Dois perfis de concentração de matéria orgânica do substrato efluente filtrado foram obtidos para cada condição, quando as características do efluente permaneceram constantes de um ciclo para outro, isto é, os perfis foram obtidos em condições estáveis do processo anaeróbio. Esses valores foram usados para avaliar a real influência da resistência à transferência de massa na fase sólida sobre o desempenho global do processo de biodegradação.

A avaliação foi feita conforme apresentado no Capítulo 5, item 5.1, com tratamento de dados idêntico ao realizado para os dados obtidos na primeira etapa do trabalho experimental. Foi ajustada a função hiperbólica aos perfis temporais de eficiência de remoção de matéria orgânica (expressão 5.1) e o modelo de primeira ordem com concentração residual (expressão 5.2) aos perfis de concentração de matéria orgânica, como DQO, ao longo do tempo.

Como enfatizado no item anterior, a eficiência ε (expressão 5.1) difere da ε_T , pois foi calculada com base na concentração de substrato inicial dentro do reator, a qual sofre efeito de diluição. A eficiência ε_T foi calculada com as concentrações de matéria orgânica presente na água residuária.

As funções hiperbólicas ajustadas para os perfis experimentais médios obtidos nos experimentos com diferentes tamanhos de biopartículas são apresentadas na Figura 6.19.

Figura 6.19. Perfis de eficiência de remoção de matéria orgânica (ε). L_p = (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm, (—) expressão hiperbólica (5.1).

Os parâmetros α e β e os respectivos coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 6.5, como função do tamanho da biopartícula. A eficiência de remoção de matéria orgânica (α) praticamente não apresentou variação com o aumento do tamanho da partícula de espuma de poliuretano, indicando assim que a máxima eficiência de remoção não foi alterada quando a resistência à transferência de massa na fase sólida diminuiu. O modelo hiperbólico (5.1) prevê, neste caso, remoção total da matéria orgânica (eficiência de 100%) para tempos de ciclo muito alto.

Tabela 6.5. Parâmetros α e β da expressão hiperbólica (5.1), obtida para cada experimento com diferentes tamanhos de partículas e o respectivo coeficiente de correlação.

Parâmetro	Tamanhos de partícula de espuma de poliuretano (cm)			
	0,5	1,0	2,0	3,0
α	$1,02 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,03$
β (h)	$1,59 \pm 0,10$	$1,70 \pm 0,07$	$1,60 \pm 0,08$	$2,15 \pm 0,18$
R^2	0,993	0,997	0,996	0,990

A análise do parâmetro β indica que o tempo de ciclo não foi afetado quando o tamanho da biopartícula foi aumentado de 0,5 cm a 2,0 cm (valores médios de $1,63 \pm 0,06$ h). No entanto, tal parâmetro apresentou significativo aumento com biopartículas com 3,0 cm (2,15 h), o que indicou uma efetiva influência na resistência à transferência de massa na fase sólida e, conseqüentemente, na velocidade global de reação. Por essa análise, o tempo de ciclo

necessário para se obter uma eficiência de remoção de matéria orgânica desejável, no reator com biopartículas de 3,0 cm, será mais alto que em sistema com partículas na faixa de 0,5 a 2,0 cm. Por exemplo, se a eficiência de remoção de substrato desejável for de 90%, o tempo necessário para um ciclo de uma batelada em um sistema com partículas de 3,0 cm será, aproximadamente, 49% maior que o requerido em sistemas com partículas de 0,5 a 2,0 cm.

O ajuste da expressão cinética de primeira ordem (5.2) para os perfis médios experimentais e para cada tamanho de biopartícula é mostrado na Figura 6.20. Os parâmetros S_R e k_1^{app} são apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6. Parâmetros S_R e k_1^{app} do modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2), obtido para cada experimento, com diferentes tamanhos de partículas e os respectivos coeficientes de correlação.

Parâmetro	Tamanhos de partícula de espuma de poliuretano (cm)			
	0,5	1,0	2,0	3,0
S_R (mg/L)	51,8 ($\pm$ 6,0)	52,2 ($\pm$ 3,0)	61,1 ($\pm$ 5,0)	76,4 ($\pm$ 8,6)
S_o (mg/L)*	300	285	312	333
k_1^{app} (h^{-1})	0,60 ($\pm$ 0,04)	0,58 ($\pm$ 0,02)	0,60 ($\pm$ 0,04)	0,48 ($\pm$ 0,04)
R^2	0,980	0,995	0,986	0,976

*Valores experimentais medidos dentro do reator em $t = 0$.

Figura 6.20. Perfis temporais de concentração de substrato. $L_p =$ (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm, (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).

O parâmetro k_1^{app} praticamente não apresentou variação quando o tamanho das biopartículas aumentou de 0,5 cm para 2,0 cm, indicando assim que a resistência à

transferência de massa na fase sólida, nessa faixa, não afeta o tempo de ciclo. Entretanto, a constante cinética aparente de primeira ordem diminuiu, quando foram utilizadas partículas de 3,0 cm, o que indicou influência efetiva da resistência à transferência de massa na fase sólida na velocidade de conversão global e, conseqüentemente, no tempo de ciclo no reator em batelada.

Os parâmetros β e k_l^{app} estão relacionados com a otimização do processo e suas análises indicam que o tempo de ciclo no reator em batelada não foi afetado pelo tamanho da partícula na faixa de 0,5 cm a 2,0 cm.

O parâmetro S_R indica a concentração residual de substrato filtrado ou a concentração mínima obtida no efluente para cada condição. Esse parâmetro é mais sensível do que a eficiência máxima de remoção da matéria orgânica (α) e está diretamente relacionado à qualidade final do efluente.

Os valores de S_R aumentaram com o aumento do tamanho das partículas devido ao aumento da resistência à transferência de massa. Esse aumento de S_R pode ser relacionado com o aumento do tamanho da biopartícula através de uma função exponencial (Figura 6.21), como:

$$S_R = (45,4 \pm 2,3) \times e^{(0,168 \pm 0,02) \times L_p} \quad (6.1)$$

A expressão (6.1) foi ajustada usando o método Levenberg-Marquardt (Microcal Origin 6.0[®]) com coeficiente de correlação de 0,9610 e prevê que a concentração residual (S_R) igual a 45,4 mg DQO/L seria obtida por células suspensas (tamanho de biopartícula igual a zero - $L_p = 0$). Esse valor pode representar a concentração mínima do substrato de entrada, mostrada por Speece (1996), para esse sistema particular. Sarti *et al.* (2001), usando água residuária sintética semelhante, relatou que a concentração de 41 mg DQO/L pode ser obtida no efluente de um reator anaeróbio de leito preenchido com espuma de poliuretano de 0,5 cm de aresta, se a transferência de massa na fase líquida for minimizada.

No entanto, cabe ressaltar que a aplicação da expressão (6.1) está limitada para tamanhos de biopartículas na faixa de 0,5 cm a 3,0 cm. Além disso, a conformação espacial das células nas partículas de espumas de poliuretano é completamente diferente da distribuição das células em uma cultura de crescimento livre. Portanto, os valores obtidos da expressão (6.1) não devem ser extrapolados para valores acima ou abaixo dos limites estabelecidos no protocolo experimental.

Figura 6.21. Relação exponencial entre a concentração mínima do substrato efluente filtrado (S_R) e o tamanho da biopartícula (L_p).

A influência do tamanho da biopartícula no desempenho do reator, também, pode ser avaliada através da velocidade específica global de reação (r_s) em cada condição experimental, como:

$$r_s = \frac{R_s}{X} = \frac{k_1^{app} (S - S_R)}{X} \quad (6.2)$$

Na expressão (6.2), S é a concentração do substrato no volume líquido, X é a concentração de biomassa, S_R é a concentração residual de matéria orgânica, k_1^{app} é a constante cinética aparente de primeira ordem e r_s é a velocidade de degradação da matéria orgânica.

A quantidade média de biomassa encontrada no reator, para todos os experimentos, foi de $0,93 \pm 0,11$ mg-svt/mg de espuma. A concentração de biomassa (X) de 9964 mg-svt /L foi assumida em todos os experimentos, considerando-se o volume líquido de 4,2 litros e 45 g de espuma de poliuretano.

A Figura 6.22 mostra os perfis das velocidades específicas de reação, através de um ciclo, para cada condição experimental, com a mesma concentração inicial de substrato (S_0) de 300 mg/L. Essa análise confirma que o processo não foi afetado, quando o tamanho da biopartícula foi aumentado de 0,5 cm para 2,0 cm, como previamente indicado.

A velocidade específica de reação máxima encontrada foi similar para experimentos na faixa de 0,5 cm a 2,0 cm. O valor médio de $1,47 \times 10^{-2} \pm 0,02$ mg DQO/mg-svt.h foi obtido sob essas condições de operação, enquanto que, o valor de $1,07 \times 10^{-2}$ mg DQO/mg-svt.h foi obtido para velocidade máxima nos experimentos com biopartículas de 3,0 cm. A velocidade global de conversão máxima, em experimentos com partículas de 3,0 cm de lado, foi 27% mais baixo do que o observado para as partículas menores. No entanto, as velocidades de reação foram similares para todas as condições experimentais, após duas horas de reação.

Figura 6.22. Variação da velocidade específica de reação ao longo de um ciclo para a concentração inicial (S_0) de 300 mg/L. L_p = (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm.

Além disso, o desempenho do reator foi avaliado através dos perfis de concentração de ácidos voláteis ao longo de cada teste de batelada. A Figura 6.23 mostra cada perfil obtido na operação do reator, com diferentes tamanhos de biopartículas.

As concentrações de ácidos voláteis totais atingiram picos altos após, aproximadamente, uma hora em todas as condições de operação. O equilíbrio entre a produção de ácidos e o consumo foi estabelecido após, aproximadamente, três horas quando foram usados tamanhos de biopartículas de 0,5 cm a 2,0 cm. No experimento com biopartícula de 3,0 cm, o equilíbrio foi estabelecido somente após cinco horas. A concentração máxima foi em torno de 30 a 40 mg HAc/L para experimento com biopartícula de 0,5 cm e, em torno de 40 a 45 mg HAc /L quando foram usadas partículas de 1,0 cm e 2,0 cm. Valores máximos entre 50 e 60 mg HAc/L foram observados em experimentos com

biopartícula de 3,0 cm de lado, porém, depois de estável, os valores finais foram próximo de 10 mg HAC/L, para todas as condições experimentais.

Figura 6.23. Perfis de concentração de ácidos voláteis totais ao longo de um ciclo. L_p = (●) 0,5 cm, (■) 1,0 cm, (□) 2,0 cm, (○) 3,0 cm.

A influência na transferência de massa na fase sólida também pode ser observada através de microscopia ótica e de eletrônica de varredura, conforme mostram as Figuras 6.24 a 6.29.

Em todos os ensaios, a predominância foi de bacilos fluorescentes, o que indica que, nessas condições de estudo, a via metabólica para a produção de metano é, preferencialmente, por $H_2 + CO_2$. Foram observados também cocos, bacilos curvos semelhantes a redutoras de sulfato e morfologias semelhante ao gênero *Methanosaeta*, principalmente, quando matrizes de espuma de 0,5 cm e 1,0 cm foram utilizadas (Figura 6.24 e 6.25).

Entretanto, nos tamanhos de matrizes de espuma de 2,0 cm e 3,0 cm, o gênero *Methanosaeta* foi desaparecendo e os bacilos e cocos presentes estavam em menor quantidade e com morfologias menores semelhante ao gênero *Methanobrevibacter* (Figuras 6.26 e 6.27). Além disso, notou-se a presença de protozoários.

Nos ensaios com tamanhos de espuma de 2,0 cm e 3,0 cm, observou-se também a formação de grânulos entre as matrizes de espuma e de uma substância esbranquiçada retida, principalmente, nas paredes do reator e na parte superior da tampa do cesto. Essa substância é semelhante a polímeros extracelulares de odor acidificado. Nas análises microscópicas dos grânulos notou-se a presença de bacilos pequenos semelhante a *Methanobrevibacter*, bacilos

fluorescentes, cocos e morfologias semelhantes a redutoras de sulfato e morfologias semelhantes a *Methanosaeta* (Figura 6.28). Já na substância esbranquiçada, a predominância foi de bacilos fluorescentes de diferentes dimensões e morfologias, em grande quantidade (Figura 6.29).

Figura 6.24. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras de matrizes de espuma de poliuretano de 0,5 cm e 1,0 cm: (a) bacilos de diferentes morfologias, cocos e morfologia semelhante a *Methanosaeta sp.*, (b) bacilos com morfologia semelhante às redutoras de sulfato, (c) bacilos fluorescentes e (d) bacilos fluorescentes.

Figura 6.25. Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura das mostras de matrizes de espuma de poliuretano de 0,5 cm e 1,0 cm: (a) morfologias semelhantes a *Methanosaeta sp.*, (b) diferentes morfologias aderidas à superfície da espuma, (c) bacilos, cocos e estruturas semelhantes a *Methanosaeta sp.*, (d) bacilos de diferentes dimensões aderidos à superfície da espuma, (e) bacilos, cocos e bacilos curvos semelhantes às redutoras de sulfato e (f) visão geral do consórcio microbiano aderido a superfície da espuma.

Figura 6.26. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras de matrizes de espuma de poliuretano de 2,0 cm e 3,0 cm: (a) bacilos pequenos, (b) filamentos, (c) bacilos de diferentes dimensões, bacilos curvos semelhantes às redutoras de sulfato, (d) morfologia semelhante a protozoário, (e) bacilos fluorescentes e (f) bacilos fluorescentes.

Figura 6.27. Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura das amostras de matrizes de espuma de poliuretano de 2,0 cm e 3,0 cm: (a) bacilos de diferentes morfologias e tamanhos, (b) bacilos, cocos e estruturas semelhantes a pedaços de *Methanosaeta* aderidos à superfície da espuma, (c) cocos e bacilos aderidos à superfície da espuma e (d) estruturas semelhantes a *Methanosaeta* aderidos à superfície da espuma.

Figura 6.28. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência dos grânulos formados entre as matrizes de espuma de poliuretano de 2,0 cm e 3,0 cm: (a) e (c) bacilos de diferentes dimensões, (b) filamento fino e longo e (d) bacilos fluorescentes.

Figura 6.29. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras da substância esbranquiçada: (a) bacilos de diferentes morfologias e dimensões e (b) bacilos fluorescentes.

Para se obter uma estimativa da quantidade biomassa, expressa como SSV, aderida nas matrizes de espuma de poliuretano ($L_p = 0,5$ cm; 1,0 cm; 2,0 cm e 3,0 cm), foram feitas análise de sólidos suspensos voláteis (STV) no final de cada ensaio. Em média, obteve-se $1,67 \pm 0,07$ g stv/ g espuma. Os resultados estão mostrados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7. Resultados obtidos na análise de Sólidos Totais Voláteis - STV aderidos nas matrizes de espuma de poliuretano.

Tamanho das matrizes de espuma – L_p (cm)			
0,5 cm	1,0 cm	2,0 cm	3,0 cm
1,71 g svt/g espuma	1,74 g svt/ g espuma	1,63 g svt/ g espuma	1,60 g svt/ g espuma

A operação do reator anaeróbio operado em batelada sequencial, com agitação mecânica e células imobilizadas em matrizes de espuma de poliuretano removeu eficientemente a matéria orgânica de água residuária complexa de baixa carga. O desempenho geral, em torno de 87% (baseado em amostras não filtradas e ciclos de oito horas), foi similar para todos os tamanhos de biopartículas testados.

A resistência à transferência de massa na fase sólida somente influenciou a velocidade global de reação quando foram usados tamanhos de partícula cúbicos de 3,0 cm de aresta. Nesta condição, o tempo de ciclo no reator também foi afetado. Os parâmetros β (da função hiperbólica) e k_1^{app} (do modelo cinético de primeira ordem modificado), relacionados ao tempo de ciclo, indicaram esse comportamento.

Embora a eficiência máxima não pareça ser influenciada pelo tamanho da biopartícula, a concentração mínima de substrato residual (S_R) aumentou exponencialmente, quando o tamanho de biopartícula foi aumentado de 0,5 cm a 3,0 cm. Portanto, quanto menor o tamanho da biopartícula melhor é a qualidade do efluente, devido à diminuição da resistência à transferência de massa na fase sólida.

6.4 Ensaio da influência da frequência de agitação e do tipo do impelidor sobre o desempenho do reator - Etapa 3

Esta etapa foi dividida em três partes:

- I – Ensaio da influência da agitação, com diferentes tipos de impelidores;
- II – Estudo hidrodinâmico;
- III – Estimativa da densidade de potência.

6.4.1 Ensaio da influência da intensidade da agitação no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial, utilizando os quatro tipos de impelidores

A influência da intensidade da agitação no desempenho de reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais foi analisada através da avaliação da resistência à transferência de massa na fase líquida. Para isso, foram utilizados quatro tipos de impelidores: hélice com três lâminas, turbina com quatro lâminas planas, turbina, com quatro lâminas planas inclinadas e turbina com quatro lâminas curvas.

Para todos os ensaios, o período de monitoramento foi de 11 dias (42 ciclos consecutivos) com frequência de agitação de 300 rpm. Após os 11 dias de operação, foram empregadas intensidades de agitação de 100 a 1100 rpm, para avaliação da influência da transferência de massa na fase líquida.

A DQO da água residuária sintética, para amostras não filtradas, apresentou valor médio de 521 ± 36 mg/L, a concentração de ácidos voláteis totais foi de 34 ± 10 mg HAc/L, alcalinidade a bicarbonato de 124 ± 19 mg CaCO_3 /L e pH na faixa entre 6,5 e 7,5.

Os resultados obtidos para as variáveis monitoradas, no afluente e efluente, não indicaram grandes diferenças entre as operações com distintos impelidores a 300 rpm. A eficiência de remoção da matéria orgânica, para todos os tipos de impelidores foi de $86 \pm 4\%$ (Figura 6.30), com concentrações de ácidos voláteis do efluente de 16 ± 7 mg HAc/L (Figura 6.31), alcalinidade a bicarbonato de 218 ± 11 mg CaCO_3 /L (Figura 6.32) e pH entre 6,8 e 7,4. As concentrações de sólidos suspensos voláteis foram baixas em todas as condições, indicando que não houve arraste significativo de biomassa. Todos os valores obtidos durante o monitoramento, para cada condição estudada, estão mostrados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8. Valores médios das concentrações dos parâmetros de monitoramento no reator anaeróbio em batelada seqüencial com diferentes tipos de impelidores.

Parâmetro* (N=300 rpm)	Tipo de Impelidor			
	Hélice	Planas	Inclinadas	Curvas
S_T (mg DQO/L)**	79 ± 19	51 ± 10	79 ± 13	81 ± 14
ε_T (%) ***	85 ± 4	90 ± 2	85 ± 3	83 ± 3
AB Efluente (mg CaCO_3 /L)	218 ± 8	221 ± 16	216 ± 7	218 ± 13
AVT Efluente (mgHAc/L)	17 ± 4	11 ± 7	12 ± 3	23 ± 7
SSV Efluente (mg-ssv/L)	48 ± 11	44 ± 17	53 ± 18	50 ± 10
Faixa de pH Efluente	6,8 – 7,4	6,8 – 7,1	6,8 – 7,4	6,8 – 7,1

*Onze determinações para cada parâmetro

** S_T Concentração da matéria orgânica do efluente filtrado, medida em termos de DQO.

*** ε_T (%) foi calculada através das concentrações do substrato afluente não filtrado e das concentrações do substrato efluente filtrado.

Figura 6.30. Eficiência de remoção de DQO (ϵ_T) obtida durante o período de monitoramento ($N = 300$ rpm): Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.

Figura 6.31. Concentrações de ácidos voláteis totais do efluente obtidas durante o período de monitoramento ($N = 300$ rpm): Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.

Figura 6.32. Concentrações de alcalinidade a bicarbonato do efluente obtidas durante o período de monitoramento ($N = 300$ rpm): Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.

Embora os valores de monitoramento tenham se apresentado muito próximos, para todas as condições, o pior desempenho observado foi com o impelidor com lâminas curvas, tanto em desempenho, maior concentração de ácidos voláteis (23 ± 7 mg HAc/L), como na qualidade final do efluente. Quando se utilizou impelidor lâminas planas, obteve-se o melhor desempenho, em todos os parâmetros monitorados, com exceção do ciclo 19, onde se observa um pico de ácidos e diminuição da eficiência na remoção de DQO. Este fato está relacionado com uma parada no fornecimento de energia elétrica, quando o sistema permaneceu sem agitação por aproximadamente 3 horas. Através deste fato e de outro em proporções menores, pode-se observar que há uma interdependência entre os ciclos.

Cabe ressaltar que a agitação de 1100 rpm só foi usada para impelidor tipo hélice, pois, nas outras condições, verificou-se aeração do sistema, com grande formação de espuma. A estabilidade do reator, em todas as condições, foi confirmada pelos baixos valores de concentração de ácidos voláteis e pela geração de alcalinidade a bicarbonato no efluente. Além disso, em todas as condições, foram observados baixos valores de desvio-padrão, associados aos parâmetros de monitoramento.

A avaliação da influência da intensidade da agitação, para todos os tipos de impelidores, seguiu o mesmo critério aplicado nas outras etapas, conforme apresentado no Capítulo 5. Os perfis temporais foram obtidos ao longo de uma batelada, nas intensidades (N) de 100 a 1100 rpm, dependendo do tipo de impelidor.

O ajuste da função hiperbólica (expressão 5.1) à curva de eficiência em função do tempo não apresentou resultados significativos para comparação, sendo desconsiderada. Os efeitos da intensidade da agitação foram avaliados pelo ajuste do modelo cinético de primeira ordem com residual, expressão (5.2), Capítulo 5, item 5.1.

A expressão (5.2) ajustada para os perfis experimentais para os quatro tipos de impelidores estudadas e nas intensidades de agitação (N) de 100, 300, 500, 700, 900, 1100 rpm, é apresentada nas Figuras 6.33 a 6.36.

Figura 6.33. Perfis temporais de concentração de substrato para os impelidores tipo Hélice, $N=(\bullet)$ 300, 700, $(\square)$ 900 e $(\circ)$ 1100 rpm. (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).

Figura 6.34. Perfis temporais de concentração de substrato para os impelidores tipo Turbina Lâminas Planas, $N=(\bullet)$ 300, $(\blacksquare)$ 500, (Δ) 700 e $(\square)$ 900 rpm. (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).

Figura 6.35. Perfis temporais de concentração de substrato para os impelidores tipo Turbina Lâminas Inclínadas, $N=$ ($\diamond$) 100, ($\bullet$) 300, ($\blacksquare$) 500 e (Δ) 700. (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).

Figura 6.36. Perfis temporais de concentração de substrato para os impelidores tipo Turbina Lâminas Curvas, $N=$ ($\diamond$) 100, ($\bullet$) 300, ($\blacksquare$) 500 e (Δ) 700. (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).

Os parâmetros do modelo cinético (equação 5.2) S_0 , S_R e k_l^{app} , ajustados para cada condição estudada, estão mostrados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9. Parâmetros S_0 , S_R e k_I^{app} do modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2), obtido para cada experimento, com diferentes intensidades de agitação (N) e os respectivos coeficientes de correlação (R^2).

Impelidor	Parâmetro	Intensidade de agitação -N (rpm)					
		100	300	500	700	900	1100
Hélice	S_0 (mg/L)		370	343	343	324	328
	S_R (mg/L)	***	$82,0 \pm 5,1$	$85,4 \pm 5,3$	$90,7 \pm 6,2$	$82,9 \pm 4,9$	$48,5 \pm 4,4$
	k_I^{app} (h^{-1})		$0,76 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,06$	$0,68 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,06$
	R^2		0,9841	0,9818	0,9722	0,9718	0,9821
Planas	S_0 (mg/L)		310	287	279	291	
	S_R (mg/L)	***	$56,8 \pm 6,2$	$47,4 \pm 2,7$	$55,9 \pm 0,24$	$54,9 \pm 1,6$	***
	k_I^{app} (h^{-1})		$0,72 \pm 0,06$	$1,07 \pm 0,05$	$1,09 \pm 0,05$	$1,73 \pm 0,06$	
	R^2		0,9716	0,9905	0,9915	0,9946	
Curvas	S_0 (mg/L)	334	300	311	249		
	S_R (mg/L)	$131,9 \pm 4,3$	$114,5 \pm 8,6$	$61,4 \pm 6,9$	$42,3 \pm 0,23$	***	***
	k_I^{app} (h^{-1})	$0,72 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,08$	$0,63 \pm 0,06$	$1,11 \pm 0,03$		
	R^2	0,9788	0,9332	0,9704	0,9933		
Inclinadas	S_0 (mg/L)	344	333	309	307		
	S_R (mg/L)	$90,9 \pm 5,5$	$72,6 \pm 6,5$	$53,3 \pm 3,9$	$54,1 \pm 1,8$	***	***
	k_I^{app} (h^{-1})	$0,60 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,04$	$1,07 \pm 0,03$		
	R^2	0,9853	0,9822	0,9895	0,9963		

Analisando-se os parâmetros obtidos, para os diferentes tipos de impelidores e em cada condição de N estudada, foi possível constatar que a constante cinética aparente de primeira ordem (k_I^{app}) não apresentou tendência bem definida de variação quando foram utilizados impelidores tipos hélice (N=300 a 900 rpm), lâminas curvas e lâminas inclinadas (N=100 a 500 rpm), obtendo valores de entre 0,60 e $0,76 h^{-1}$. Isto indica que, nestas condições, o tempo de ciclo não foi afetado significativamente pela intensidade de agitação nas faixas de intensidade de agitação indicadas. No entanto, quando se aplicou intensidade de agitação de 1100 rpm com impelidores tipo hélice e 700 rpm com impelidores tipo turbina lâminas curvas e turbina lâminas inclinadas, a constante cinética aparente (k_I^{app}) aumentou, representando uma influência efetiva da intensidade de agitação na taxa de conversão global da matéria orgânica e, principalmente, no tempo de ciclo do reator em batelada.

Um comportamento diferenciado foi constatado quando foram utilizados impelidores tipo turbina lâminas planas. Neste caso, a constante k_I^{app} aumentou à medida que foi aumentada a intensidade de agitação N de 300 a 900 rpm. Segundo Bird *et al.* (1960), isto está relacionado com a diminuição da película estagnada ao redor da biopartícula, onde haverá

menor resistência à transferência de massa externa. Além disso, a resistência à transferência de massa na fase líquida está diretamente relacionada às propriedades físicas do líquido, às características geométricas das partículas e, principalmente a eficiência da mistura dentro do reator, que é alcançada pela intensidade e forma de agitação. Cabe ressaltar ainda, que os impelidores tipo turbina lâminas planas apresentam movimento axial e, de acordo com Schmidell (2001), este tipo de impelidor promove uma transferência de energia mais efetiva ao líquido.

A Figura 6.37 mostra os parâmetros k_L^{app} obtidos para os quatros tipos de impelidores em função da intensidade de agitação aplicada.

Figura 6.37. Parâmetro cinético aparente (k_L^{app}) em função de N. Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.

O parâmetro S_R não apresentou variações significativas quando foram utilizados impelidores tipo hélice, com N variando de 300 a 900 rpm. Porém, um comportamento diferenciado foi observado para $N = 1100$ rpm, quando a concentração final foi bem menor (aproximadamente 41% menor), em relação aos demais N estudados, confirmando os resultados obtidos durante o estudo preliminar da influência da intensidade de agitação, apresentado no item 6.1.

Com impelidores tipo turbina lâminas planas, nas intensidades de 300 a 900 rpm, pode-se observar um comportamento semelhante ao comportamento com impelidores tipo hélice com a mesma faixa de N. No entanto, os valores de S_R foram bem inferiores, próximos ao obtido quando se aplicou impelidor tipo hélice e $N = 1100$ rpm. Para N acima de 900 rpm, com impelidores turbinas lâminas planas ocorreu aeração no sistema e formação de espuma.

Os impelidores tipo turbina lâminas inclinadas e lâminas curvas apresentaram diminuição da concentração do efluente final (S_R), à medida que se aumentou N . No entanto, para estas duas condições o N máximo estudado foi de 700 rpm, pois para N superiores também ocorreram, aparentemente, aeração do sistema com grande formação de espuma.

Os comportamentos observados para cada tipo de impelidor, quando plota-se S_R em função de N , são apresentados na Figura 6.38.

Figura 6.38. Concentração do substrato residual (S_R) em função em função de N . Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.

A influência da transferência de massa na fase líquida no desempenho do reator também foi avaliada através da velocidade inicial de reação (Rs_0), que foi obtida pela equação 6.3.

$$Rs_0 = k_1^{app} (S_0 - S_R) \quad (6.3)$$

Para o cálculo foram usados os valores de k_1^{app} , S_0 e S_R apresentados na Tabela 6.9. Os valores de Rs_0 obtidos pela equação (6.3), para os impelidores estudados e nas diferentes intensidades de agitação (N), são mostrados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10. Velocidade inicial de reação (equação 6.3) para cada tipo de impelidor estudados e nas diferentes faixas de N.

Impelidor /N (rpm)	Rs_0 (mg/L.h)					
	100	300	500	700	900	1100
Hélice	***	204,32	181,70	203,44	181,48	297,12
Planas	***	231,37	322,43	320,07	505,59	***
Inclinadas	156,14	156,09	233,82	317,86	***	***
Curvas	157,98	136,52	182,87	340,63	***	***

As velocidades iniciais de reação (Rs_0), de modo geral, aumentaram à medida que se aumentou N, quando foram utilizados impelidores tipos turbinas lâminas planas, inclinadas e curvas. No entanto, os impelidores tipo hélice não seguiram a mesma tendência, não ocorrendo grandes variações de Rs_0 nas intensidades de agitação entre 300 e 900 rpm. A velocidade inicial de reação só aumentou quando foi aplicado N de 1100 rpm. Nesta condição, portanto, obteve-se o mesmo comportamento atípico, conforme observado para os outros parâmetros analisados. As maiores Rs_0 obtidas foram para impelidores tipo turbinas lâminas planas, indicando ser esse o melhor impelidor para toda a faixa de N aplicada, seguido pelo impelidor de lâminas inclinadas.

Para melhor visualização plotou-se Rs_0 em função de N, como mostra a Figura 6.39.

Figura 6.39. Velocidades iniciais de reação em função de N. Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.

Através das análises feitas, com os quatro tipos de impelidores e nas intensidades de agitação estudadas pôde-se constatar que a transferência de massa na fase líquida não é afetada apenas pela intensidade de agitação aplicada, mas também pela forma de agitação

expressa por cada tipo de impelidor. O melhor desempenho do reator, em todas as intensidades de agitação estudadas, foi obtido quando a agitação do líquido dentro do reator foi suprida pelo impelidor tipo turbina lâminas planas. Nesta condição, os valores da constante cinética aparente (k_1^{app}), bem como as velocidades iniciais de reação (R_{S0}) foram maiores. Também nesta condição, a degradação da matéria orgânica foi mais efetiva, com concentração residual de DQO (S_R) próxima a 50 mg/L.

No final de cada ensaio, com os diferentes tipos de impelidores, foram realizadas microscopias óticas e de eletrônica de varredura, conforme mostram as Figuras 6.40 a 6.44. A microscopia óptica foi feita em amostras de espumas localizadas no fundo, no meio e na superfície do reator. Também, foram observadas amostras de uma substância esbranquiçada (semelhante a polímeros extracelular) que se formou na tampa e nas paredes do cesto.

Nas espumas retiradas da superfície do reator foi constatado que houve predominância de células filamentosas, também foi observada a presença de morfologias semelhantes a *Methanosarcinas* (em maiores quantidades do que no fundo), víbrios semelhantes às redutoras de sulfato e bacilos fluorescentes (Figura 6.40). No meio do reator foram observados bacilos com inclusões fluorescentes, grande quantidade de bacilos não fluorescentes, além de morfologia semelhante a *Sphaerotilus*, encontradas em sistemas aeróbios (Figura 6.41). Nas espumas retiradas do fundo do reator houve predomínio de bacilos metanogênicos e presença de morfologias semelhantes a *Methanosarcinas*, *Methanosaetas* e redutoras de sulfato. Também foram observados filamentos semelhantes às encontradas em sistemas aeróbios (Figura 6.42). Na substância esbranquiçada, houve predominância de bacilos e cocos com inclusões, presença freqüente de víbrios semelhantes a redutoras de sulfato, filamentos semelhantes aos encontrados em lodos ativados e estruturas semelhantes a hifas de fungos (Figura 6.43). Todos os microrganismos observados, nesta condição, foram encontrados em grandes quantidades.

Na microscopia eletrônica de varredura (Figura 6.44), em todas as condições estudadas, houve predominância de bacilos de diferentes dimensões, cocos, estruturas semelhantes a *Methanosaeta* e filamentos não identificados.

Figura 6.40. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras de matrizes de espuma de poliuretano retiradas da superfície do reator: (a) filamentos, (b) bacilos fluorescentes, (c) morfologia semelhante a *Methanosarcinas*, (d) morfologia fluorescente semelhante a *Methanosarcinas*.

Figura 6.41. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras de matrizes de espuma de poliuretano retiradas do meio do reator: (a) bacilos com inclusões, (b) bacilos fluorescentes, (c) morfologia semelhante a *Sphaerotilus*, (d) bacilos não fluorescentes.

Figura 6.42. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras de matrizes de espuma de poliuretano retiradas do fundo do reator: (a) filamentos semelhantes às encontradas em sistemas aeróbios (b) morfologias semelhantes às redutoras de sulfato, (c) bacilos com inclusões de diferentes dimensões, (d) bacilos fluorescentes.

Figura 6.43. Morfologias observadas sob microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência das amostras do resíduo esbranquiçado retirados da tampa e cesto: (a) bacilos com inclusões de diferentes dimensões, (b) bacilos fluorescentes (c) morfologia semelhante a hifas de fungos e (d) morfologia semelhante às redutoras de sulfato.

Figura 6.44. Morfologias observadas sob microscopia eletrônica de varredura das mostras de matrizes de espuma de poliuretano retiradas do reator, no final do ensaio, com diferentes tipos de impelidores: (a) filamentos aderidos à superfície da espuma, (b) morfologias semelhantes a *Methanosaeta sp.*, (c) bacilos, cocos e estruturas semelhantes a *Methanosaeta sp.*, (d) bacilos de diferentes dimensões, cocos e morfologias semelhantes às redutoras de sulfato.

A quantidade de biomassa aderida na espuma de poliuretano foi determinada pela quantidade de sólidos totais voláteis (STV). Os resultados obtidos de STV para todas as condições estudadas neste ensaio estão descritos na Tabela 6.11. As quantidades de biomassa presentes em todas as condições não apresentaram grandes variações, o que pode indicar que não houve perda de biomassa em nenhuma condição estudada e que os resultados cinéticos obtidos podem ser comparados diretamente. Embora o valor obtido para o experimento com impelidor tipo hélice tenha sido maior, a imprecisão da análise não permite que se considere como significativa essa diferença.

No final de cada condição, antes de descartar as espumas, essas eram pesadas com o objetivo de verificar, grosseiramente, massa (biomassa + espuma úmida) presente no reator. O valor obtido em todas as condições foi de aproximadamente 1,8 kg.

Tabela 6.11. Quantidade de biomassa aderida à espuma para as condições estudadas, medidas em concentrações de sólidos totais voláteis.

Sólidos Totais Voláteis (STV) (g stv/g espuma)			
Hélice	Planas	Inclinadas	Curvas
1,33	1,10	1,13	1,07

6.4.2 Estudo hidrodinâmico

O estudo hidrodinâmico teve como objetivo caracterizar o comportamento hidrodinâmico do reator através do tempo de mistura. Os cinco tipos de impelidores, previamente utilizados nos ensaios de desempenho, foram avaliados: hélice, turbina lâminas planas, turbina lâminas planas inclinadas e turbina lâminas curvas, nas intensidades de agitação de 100, 200, 300, 500, 700, 900 e 1100 rpm.

O tempo de mistura foi obtido pela avaliação dos perfis experimentais da variação de pH em função do tempo, para cada tipo de impelidor e nas diferentes intensidades de agitação (N).

Cabe salientar que, em todas as condições, foram obtidos dois perfis, sendo a reprodução dos perfis, em geral, satisfatória. Os comportamentos diferenciados, em alguns casos, podem ter ocorrido devidos aos erros durante o pulso ou pela influência dos fenômenos de difusão do reator. Os valores obtidos com frequência de agitação de 100 rpm não foram considerados no cálculo do tempo de mistura, por se tratar de uma intensidade relativamente baixa, o que dificultou, em alguns casos, a reprodução dos dados. Talvez, isso se deu por uma grande influência dos fenômenos de difusão do traçadores usado dentro do reator.

A determinação do tempo de mistura seguiu o método proposto por Camargo (2000), que considerou resposta de primeira ordem acrescida de um tempo de atraso, como apresentado no item 5.2, Capítulo 5, equações (5.3), (5.4) e (5.5).

Para obtenção da constante de tempo do modelo de primeira ordem (τ), em todas as condições estudadas, fez-se o gráfico $(C_f - C) / (C_f - C_0)$ em função $(t - t_0)$, conforme mostra as Figuras 6.45, 6.46, 6.47 e 6.48.

Figura 6.45. Ajuste da expressão de primeira ordem com atraso (5.6) às curvas $(C_f - C) / (C_f - C_0)$ em função $(t - t_0)$, para impelidor tipo hélice, nas intensidades de agitação (N): (a)200, (b)300, (c)500,(d) 700, (e)900 e (f) 1100 rpm.

Figura 6.46. Ajuste da expressão de primeira ordem com atraso (5.6) às curvas $(C_f - C) / (C_f - C_0)$ em função $(t - t_0)$, para impelidor tipo Turbina – Lâminas Planas, nas intensidades de agitação (N): (a)200, (b)300, (c)500,(d) 700, (e)900 e (f) 1100 rpm.

Figura 6.47. Ajuste da expressão de primeira ordem com atraso (5.6) às curvas $(C_f - C) / (C_f - C_0)$ em função $(t - t_0)$, para impelidor tipo Turbina – Lâminas Curvas, nas intensidades de agitação (N): (a)200, (b)300, (c)500,(d) 700, (e)900 e (f) 1100 rpm.

Figura 6.48. Ajuste da expressão de primeira ordem com atraso (5.6) às curvas $(C_f - C) / (C_f - C_0)$ em função $(t - t_0)$, para impelidor tipo Turbina – Lâminas Inclínadas, nas intensidades de agitação (N: (a)200, (b)300, (c)500,(d) 700, (e)900 e (f) 1100 rpm).

Com os valores de (τ), determinou-se o tempo de mistura para cada tipo de impelidor nas intensidades de agitação (N) de 200 rpm; 300 rpm; 500 rpm; 700 rpm; 900 rpm e 1100 rpm, mostrado na Tabela 6.12 e Figura 6.49.

Tabela 6.12. Tempo de mistura determinado para os tipos de impelidores e nas intensidades de agitação (N) estudadas.

Impelidor /N (rpm)	Tempo de Mistura (s)					
	200	300	500	700	900	1100
Hélice	482	373	113	107	54	88
Planas	259	173	80	161	118	77
Inclinadas	165	108	33	44	27	19
Curvas	75	193	115	148	99	47

Figura 6.49. Tempos de mistura em função de N. Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.

As diferenças significativas no tempo de mistura ocorreram em frequências de agitação menores que 700 rpm. No entanto, pode-se afirmar que o tempo de mistura obtido para cada condição é muito pequeno quando comparado ao tempo de ciclo de 8 horas, adotado para todos os ensaios realizados. Os tempos de atraso foram desprezíveis em relação ao tempo de mistura na maioria dos casos. Em altas frequências de agitação, como de 1100 rpm, pode ocorrer mudança no regime hidrodinâmico dentro do reator, além de ocorrer incorporação de ar na superfície o que poderia diminuir a eficiência da mistura (SCHMIDELL et al., 2001)

6.4.3 Estimativa da densidade de potência

Segundo Schmidell *et al.* (2001), a operação de mistura tem como objetivo tornar homogênea uma solução ou melhorar os fluxos de transferência de massa e calor. Para isto, é necessário que se transmita potência (energia/tempo) ao líquido, que é alcançada por um sistema de agitação.

Nesse ensaio foram utilizadas 30 g de matrizes cúbicas de espuma de poliuretano com 1,0 cm de aresta, sem a presença de biomassa. O reator foi preenchido com aproximadamente 4,2 L de água, ou seja, até o cobrir o cesto. Foram avaliados os quatro tipos de impelidores: hélice, com três lâminas; turbina, com quatro lâminas planas; turbina, com quatro lâminas planas inclinadas e turbina, com quatro lâminas curvas, utilizados nos outros estudos, nas intensidades de agitação de 100 a 1100 rpm.

A força exercida ao meio líquido pelos diferentes tipos de impelidores pesquisados foi determinada por um dinamômetro, conectado através de um braço de medida conhecida ($d=27$ cm) ao eixo de agitação. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 6.13.

Tabela 6.13. Força exercida pelos quatro tipos de impelidores, nas intensidades de agitação (N) de 100 a 1100 rpm.

N (rpm)	Força (Newton)			
	Curvas	Inclinadas	Planas	Hélice
100	0,170	0,230	0,170	***
200	0,280	0,270	0,200	***
300	0,320	0,300	0,230	0,030
400	0,280	0,260	0,210	0,040
500	0,290	0,260	0,210	0,040
600	0,330	0,290	0,240	0,050
700	0,430	0,370	0,350	0,140
800	0,430	0,360	0,350	0,150
900	0,420	0,370	0,450	0,160
1000	0,650	0,570	0,570	0,240
1100	0,740	0,600	0,630	0,310

Depois de concluído o ensaio para determinação da força (F) exercida no líquido, foi calculado o Torque (Força x comprimento do braço) para cada tipo de impelidor e nas diferentes intensidades de agitação, como apresenta a Tabela 6.14.

A potência efetivamente dissipada no líquido foi calculada pela equação 5.6 apresentada no Capítulo 5, item 5.3. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 6.15.

Considerando o volume útil do reator de 4,2 L (0,0042 m³), foi determinada a densidade de potência consumida (Tabela 6.16 e Figura 6.50 por cada impelidor nas diferentes intensidades de agitação (N)).

Tabela 6.14. Torque exercido pelos tipos de impelidores estudados, nas intensidades de agitação (N) de 100 a 1100 rpm.

N (rpm)	Torque (N.m)			
	Curvas	Inclinadas	Planas	Hélice 3
100	0,046	0,062	0,046	***
200	0,076	0,073	0,054	***
300	0,086	0,081	0,062	0,008
400	0,076	0,070	0,057	0,011
500	0,078	0,070	0,057	0,011
600	0,089	0,078	0,065	0,014
700	0,116	0,100	0,095	0,038
800	0,116	0,097	0,095	0,041
900	0,113	0,100	0,122	0,043
1000	0,176	0,154	0,154	0,065
1100	0,200	0,162	0,170	0,084

Tabela 6.15. Potência dissipada no líquido (Watts), pelos tipos de impelidores estudados, nas intensidades de agitação (N) de 100 a 1100 rpm.

N (rpm)	Potência Dissipada (W)			
	Curvas	Inclinadas	Planas	Hélice
100	0,48	0,65	0,48	***
200	1,58	1,53	1,13	***
300	2,71	2,55	1,95	0,26
400	3,17	2,94	2,38	0,45
500	4,10	3,68	2,97	0,57
600	5,60	4,92	4,07	0,85
700	8,51	7,32	6,93	2,77
800	9,73	8,14	7,92	3,39
900	10,69	9,42	11,45	4,07
1000	18,38	16,12	16,12	6,79
1100	23,02	18,66	19,59	9,64

Tabela 6.16. Densidade de Potência (W/m^3) obtidas para os quatro tipos de impelidores, nas intensidades de agitação (N) de 100 a 1100 rpm.

N (rpm)	Densidade de Potência (W/m^3)			
	Curvas	Inclinadas	Planas	Hélice
100	111	155	114	***
200	377	364	269	***
300	646	606	465	61
400	753	700	566	108
500	976	875	707	135
600	1333	1171	969	202
700	2026	1744	1649	660
800	2315	1939	1885	808
900	2545	2242	2727	969
1000	4376	3837	3837	1646
1100	5480	4443	4665	2296

Figura 6.50. Densidade de Potência (W/m^3) em função de N. Impelidores tipo: (●) hélice, (■) planas, (□) inclinadas, (○) curvas.

Em todas as situações pesquisadas, as densidades de potência calculadas foram altas, indicando que houve um excessivo consumo de energia. As menores densidades de potência foram observadas em impelidores tipo hélice. Porém, este tipo de impelidor quase não provocou movimento no líquido, devido à pouca inclinação das pás, ao pequeno diâmetro do impelidores (baixa relação entre o diâmetro do impelidor e diâmetro do tanque), das baixas intensidades de agitação aplicadas e, principalmente, a forma de escoamento que provoca no

líquido. Segundo Borzani (1986), os agitadores tipo hélice provocam um escoamento axial do líquido e são usados em altas rotações e para líquidos de baixa viscosidade.

Os outros impelidores pesquisados apresentaram valores muito próximos para todos os valores de N , pois, nesta situação, todos são impelidores tipo turbinas e o que variou foi a inclinação das lâminas ou pás. Segundo Borzani (1986), os impelidores tipo turbina, em geral, empurram o líquido contra as paredes do tanque que, ao se chocar, divide-se, indo uma parte para cima e outra para baixo (movimento longitudinal) para, em seguida, retornar em direção ao eixo e novamente para a turbina. Durante o ensaio observou-se que o impelidor tipo turbina lâminas inclinadas apresentou movimento do líquido diferente ao citado por Borzani (1986), pois neste caso o líquido foi empurrado apenas para cima.

Tais consumos excessivos podem estar ligados as baixas relações entre o diâmetro do impelidor e o diâmetro do reator e, principalmente, ao volume do reator que é muito pequeno. Os valores obtidos devem ser considerados como indicativos e não devem ser utilizados como parâmetros, principalmente para o aumento de escala.

Para valores mais consistentes, seria necessário que o equipamento estivesse acoplado ao reator durante toda a pesquisa. Além disso, é necessário que estudos mais direcionados sobre consumo de energia, tipos de agitadores mecânicos sejam feitos, destacando principalmente as melhores relações entre diâmetro dos impelidores e diâmetro de reatores anaeróbios.

6.5 Estudo da condição de anaerobiose estrita - Etapa 4

O objetivo do estudo foi identificar diferenças entre um sistema com entrada livre de oxigênio e um sistema em condição de anaerobiose estrita.

O ensaio foi realizado após a verificação de modificações no desempenho do reator com impelidores tipo turbina com quatro lâminas planas, com o qual, a partir de 700 rpm, ocorreu formação de espuma na parte superior do reator, indicando a possibilidade de aeração na superfície do reator. Para a realização do ensaio foi diminuída a intensidade de agitação de 900 rpm para 300 rpm, visando obter as mesmas condições observadas durante o período de monitoramento do ensaio da intensidade de agitação, item 6.2 - I.

Para este ensaio, o período de monitoramento foi de 7 dias (18 ciclos consecutivos), na frequência de agitação de 300 rpm. A DQO da água residuária sintética, para amostras não filtradas, apresentou valor médio de 495 ± 43 mg/L, a concentração de ácidos voláteis totais

foi de 31 ± 10 mg HAc/L, alcalinidade a bicarbonato de 125 ± 17 mg CaCO_3 /L e pH na faixa de 6,8 a 7,2.

A eficiência de remoção da matéria orgânica foi de $88 \pm 2\%$ (Figura 6.51), com concentrações de ácidos voláteis do efluente de 12 ± 3 mg HAc/L (Figura 6.52), alcalinidade a bicarbonato de 239 ± 31 mg CaCO_3 /L (Figura 6.53) e pH entre 6,7 e 7,0. A Tabela 6.17 mostra todos os valores obtidos durante o monitoramento.

É importante notar que os resultados obtidos nesse ensaio reproduziram os dados anteriormente obtidos nas mesmas condições operacionais com este tipo de impelidor a 300 rpm.

Tabela 6.17. Valores médios das concentrações dos parâmetros de monitoramento no reator anaeróbio em batelada seqüencial com impelidor tipo turbinas.

Parâmetro*	Impelidor tipo turbina lâminas planas (N=300 rpm)
S_T (mg DQO/L)**	60 ± 6
ε_T (%) ***	88 ± 2
AB Efluente (mg CaCO_3 /L)	239 ± 31
AVT Efluente (mgHAc/L)	12 ± 3
Faixa de pH Efluente	6,7 e 7,0

*Sete determinações para cada parâmetro
** S_T Concentração da matéria orgânica do efluente filtrado, medida em termos de DQO.
*** ε_T (%) foi calculada através das concentrações do substrato afluente não filtrado e das concentrações do substrato efluente filtrado.

Figura 6.51. Eficiência de remoção de DQO (ε_T) obtida durante o período de monitoramento (N = 300 rpm): Impelidores tipo: (●) planas.

Figura 6.52. Concentrações de ácidos voláteis totais do efluente obtidas durante o período de monitoramento (N = 300 rpm): Impelidores tipo: (●) planas.

Figura 6.53. Concentrações de alcalinidade a bicarbonato do efluente, obtidas durante o período de monitoramento (N = 300 rpm): Impelidores tipo: (●) planas.

Após, estabelecida a estabilidade, que foi confirmada pelo baixo desvio padrão nos parâmetros de monitoramento, foi realizado o ensaio de anaerobiose através do monitoramento de oxigênio dissolvido, na intensidade de agitação de 900 rpm. Os perfis de DQO (sem e com a introdução de nitrogênio gasoso) foram realizados, quando as intensidades de agitação responsáveis pela dissolução de O_2 (acima de 2 mg/L) foram atingidas. A avaliação foi feita pelo ajuste do modelo cinético de primeira ordem com concentração residual, expressão (5.2), Capítulo 5, item 5.1.

A expressão (5.2) ajustada para os perfis experimentais sem e com N_2 , para o impelidor tipo turbina lâminas planas e intensidade de agitação de 900 rpm, é apresentada na Figura 6.54. Os parâmetros de ajuste juntamente com os seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) são mostrados na Tabela 6.18.

Tabela 6.18. Parâmetros S_0 , S_R e k_1^{app} do modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2), obtido com impelidor tipo turbina lâminas planas, intensidade de agitação (N) de 900 rpm, sem e com introdução de nitrogênio gasoso (N_2).

Impelidor	Parâmetro	Intensidade de agitação -N (rpm)	
		900 rpm	900 rpm com N_2
Planas	S_0 (mg/L)	291	290
	S_R (mg/L)	$54,9 \pm 1,6$	$81,8 \pm 4,8$
	k_1^{app} (h^{-1})	$1,73 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,04$
	R^2	0,9946	0,9823

Figura 6.54. Perfis temporais de concentração de substrato para os impelidores tipo turbina lâminas planas. N = (■) 900 rpm e (□) N = 900 rpm com introdução de N_2 . (—) modelo cinético de primeira ordem modificado (5.2).

As diferenças observadas entre os parâmetros k_1^{app} e S_R , nas duas condições pesquisas, indicam que o sistema não é estritamente anaeróbico. A introdução de N_2 fez com que a eficiência do sistema diminuísse e, conseqüentemente, houve aumento de 49% da DQO residual (S_R). A constante cinética aparente k_1^{app} também sofreu alteração significativa, diminuindo de 1,73 para 0,61 h^{-1} . Ou seja, os parâmetros apontam que, nesta condição, há uma influência efetiva do oxigênio dissolvido na taxa de conversão global da matéria orgânica, no tempo de ciclo do reator e na qualidade final do efluente.

7 CONCLUSÕES

A obtenção, análise e discussão dos resultados dos diferentes ensaios para determinar a influência do tamanho da biopartícula e da agitação no desempenho de reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais, contendo biomassa imobilizada, para tratamento de águas residuárias, permitiram apresentar as conclusões relacionadas a seguir estão descritas em função dos objetivos estabelecidos no Capítulo 3.

1. Avaliar a influência do tamanho da biopartícula no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial, contendo biomassa imobilizada em partículas cúbicas de espuma de poliuretano com tamanho de 0,5 cm; 1,0 cm; 2,0 cm e 3,0 cm, através de seus efeitos nas velocidades de reação pela resistência à transferência de massa na fase sólida.
- O reator anaeróbio com células imobilizadas em espuma de poliuretano ensaiado, operado em batelada seqüencial e submetido à agitação mecânica, mostrou-se eficiente na remoção de DQO de água residuária complexa contendo baixas concentrações de matéria orgânica. O desempenho geral, para ciclos de oito horas de duração, foi similar para todos os tamanhos de biopartículas testados, obtendo-se eficiência de remoção de DQO, considerando-se amostras não filtradas, próximas de 87%.
- A resistência à transferência de massa, na fase sólida, não foi o fenômeno limitante na conversão da matéria orgânica, quando partículas de 0,5 a 2,0 cm foram utilizadas com material suporte ao crescimento da biomassa no reator. Esse fenômeno somente influenciou a velocidade global de reação quando foram utilizadas partículas cúbicas de 3,0 cm de aresta. Nesse caso, o tempo de ciclo deve ser aumentado para que a mesma eficiência seja atingida.

- Tal conclusão baseia-se nos valores obtidos para os parâmetros β (da função hiperbólica representativa da eficiência da remoção de DQO) e K_1^{app} (do modelo cinético de primeira ordem modificado).
- Embora, aparentemente, o tamanho da partícula não exerça influência sobre a eficiência máxima, a concentração mínima de substrato residual (S_R) aumentou exponencialmente, quando o tamanho da biopartícula foi aumentado de 0,5 cm a 3,0 cm. Portanto, quanto menor o tamanho da biopartícula, melhor é a qualidade do efluente, devido à diminuição da resistência à transferência de massa na fase sólida.

2. Avaliar a influência da frequência da agitação no desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial, utilizando quatro tipos de impelidores, a fim de verificar qual fornecerá a máxima eficiência usando menores intensidades de agitação, o que implicaria em menores consumos de energia.

- Através da análise dos parâmetros obtidos com os quatros tipos de impelidores e nas intensidades de agitação estudadas, pôde-se constatar que a transferência de massa na fase líquida não é afetada apenas pela intensidade de agitação aplicada, mas também pela eficiência da mistura que é proporcionada pelos diferentes tipos de impelidores.
- O melhor desempenho do reator foi obtido quando a agitação do líquido dentro do reator foi suprida pelo impelidor tipo turbina de lâminas planas. O uso deste tipo de impelidor também resultou em menores consumos de energia, pois, devida a forma de escoamento que provoca no líquido, apresenta ótimo desempenho mesmo em intensidades de agitação baixas ($N = 300$ rpm).
- O comportamento diferenciado apresentado com impelidores tipo Hélice e na intensidade de agitação de 1100 rpm, pode estar relacionado à mudança no regime hidrodinâmico dentro do reator ou a incorporação de ar na superfície. Além disso, a literatura relata que este tipo de impelidor deve ser aplicado com altas intensidades de agitação.

- Os consumos de energia foram excessivos em todas as condições estudadas e podem estar relacionados às baixas relações entre o diâmetro do impelidor e o diâmetro do reator e ao pequeno volume do reator. Os valores obtidos devem ser considerados como indicativos e não devem ser utilizados como parâmetros, principalmente para o aumento de escala.

3. Verificar a condição de anaerobiose estrita através da introdução de nitrogênio durante toda a operação para comparação com o sistema em operação normal, ou seja, com possibilidade de entrada de oxigênio durante a alimentação e a descarga.

- As diferenças observadas entre os parâmetros k_1^{app} e S_R , nas duas condições pesquisadas, indicam que o sistema não é estritamente anaeróbico. A introdução de N_2 no sistema fez com que a eficiência diminuísse e, conseqüentemente, houve aumento de 49% da concentração de DQO residual (S_R). A constante cinética aparente k_1^{app} também sofreu alteração, diminuindo de 1,73 para 0,61 h^{-1} .
- Os parâmetros apontam que, nessa condição, é estabelecido um sistema facultativo, onde há uma influência efetiva do oxigênio dissolvido na velocidade de conversão global da matéria orgânica, no tempo de ciclo do reator e na qualidade final do efluente.
- Em sistemas em escala real, esta condição pode estar presente, uma vez que é difícil estabelecer sistemas de controle de entrada de oxigênio durante a alimentação e o descarte. Além disso, esta condição só foi identificada quando foram aplicadas altas intensidades de agitação.

8 RECOMENDAÇÕES

De acordo com os resultados obtidos durante a operação do reator anaeróbio operado em batelada seqüencial - ASBR com Biomassa imobilizada, são feitas as seguintes recomendações para pesquisas vindouras:

- Avaliar o desempenho do ASBR utilizando diferentes substratos;
- Avaliar o desempenho do ASBR utilizando água residuária doméstica real;
- Avaliar o desempenho do ASBR utilizando diferentes relações entre diâmetro do impelidor e diâmetro do reator;
- Avaliar o desempenho do reator ASBR, com agitação suprida por impelidor tipo turbina e utilizando diferentes inóculos;
- Estudar com mais precisão a potência dissipada pelos diferentes tipos de impelidores, variando a distância entre eles e utilizando diferentes impelidores no mesmo ensaio.
- Estudar o desempenho do ASBR em escala piloto.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M.M.; PEREIRA, M.A.; NOVAIS, J.M.; POLANCO, F.F.; MOTA, M. (1999). A new device to select microcarriers for biomass immobilization: application to an anaerobic consortium. *Water Environment Research*, v.71, p. 209-217.

ANGENENT L.T. AND DAGUE R.R. (1995). A Laboratory-Scale Comparison of the UASB and ASBR Processes. In: 50th Purdue Ind. Waste Conference Proceedings, Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, p. 365-377.

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

ATKINSON, B. (1974) *Biochemical Reactors*, Pion Limited, London.

BAILEY, J.E., e OLLIS, D.F. (1986) *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2nd edition. McGraw-Hill, New York.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. (1960) *Transport Phenomena*, John Wiley e Sons, New York.

BORZANI, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E. (1986). *Engenharia Bioquímica*. 1.ed., v.3. São Paulo, Edgard Blucher.

BRITO, A.G.; RODRIGUES, A.C.; AND MELO, L.F. (1997) Feasibility of a Pulsed Sequencing Batch Reactor with Anaerobic Aggregated Biomass for the treatment of Low Strength Wastewaters. *Water Science and Technologic*, v.35, n.1, p. 193-198.

CALLADO, N. (2001). Reatores Sequenciais em Batelada em Sistema Anaeróbio/Aeróbio Tratando Esgoto Sanitário Sintético. São Carlos, SP. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) / Universidade de São Paulo (USP).

CAMARGO, E.F.M. (2000). Tratamento Anaeróbio de Águas Residuárias, em Batelada, com Microrganismos Imobilizados e Circulação da Fase Aquosa. São Carlos, SP. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) / Universidade de São Paulo (USP).

COSTERTON, J.W.; GEESEY, G.G.; GHENG, K.J. (1978). How bacteria stick. *Science American*, v.238, p. 86-95.

COSTERTON, J.W.; LEWANDOWSKI, Z; CALDWELL, D.E.; KORBER, D.R.; LAPPIN-SCOTT, H.M. (1995). Microbial biofilms. *Annual Reviews in Microbiology*, v.49, p. 711-745.

COSTERTON, J.W.; LEWANDOWSKI, Z. (1997). The biofilm lifestyle. *Advances in Dental Research*, v.11, n.1, p.192-195.

DAGUE R. R., McKINNEY, r.e., AND Pfeffer, J. T. (1966). Anaerobic Activated Sludge. *Journal Water Pollut. Control Fed.*, 38 (2).

DAGUE R. R., HABBEN C. E. AND PIDAPARTI, S. R. (1992) Initial Studies on the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. *Water Science and Technology*, v.26, n.9-11, 2429-2432.

DILALLO, R. e ALBERTSON, O.E. (1961) Volatile Acids by Direct Tritation. *Journal WPCF*, v.33, p. 356-365.

DROSTE R.L. AND MASSÉ D.I. (1995). Anaerobic Treatment in Sequencing Batch Reactors. *Int. Symp. on Technol. Transfer, Salvador - BA, Brasil*, p. 353-363.

FAN, L.S. (1989). *Gás-Liquid-Solid Fluidization Engineering*. New York, Butterworths Publishers.

FYNN, G.H.; WHITMORE, T.N. (1984). Retention of methanogens in colonized reticulated polyurethane foam biomass support particle. *Biotechnology Letters*, v.6, n.21, p.81-86.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. (1999). Fundamentos do Tratamento Anaeróbios. In: Campos, J.R. (org.) *Tratamento de esgotos sanitários por processos anaeróbios e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro, PROSAB. Cap. 2, p. 29-52.

GIZGEN, H.J.; SCHOENMAKERS, T.J.M., CAERTELING, C.G.M., VOGELS, G.D. (1988). Anaerobic Degradation of papermill sludge in a two-phase digester containing rumen microorganisms and foam polyurethane. *Biotechnology Letters*, v. 10, n. 1, p. 61-66.

HALLOPETER, J.A. AND DAGUE R.R. (1994) Anaerobic Sequencing Batch Reactor Treatment of Landfill Leachate, p. 1-22.

HIRL, P.; IRVINE, R.L. (1996) 51th Reductive Dechlorination of Perchloroethylene (PCE) Using Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactors (AnSBBR) Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, p.289-295.

HULSHOFF POL, L.W.; DE ZEEUW, W.J.; VELZEBOER, C.T.m.; AND LETTINGA, G. (1983) Granulation in USBR-reactors. Water Science and Technology (G.B), v. 15, p.291.

HUYSMAN, P.; VAN MEENEM, P.; VAN ASSCHE, P.; VERSTRAETE, W. (1983). Factors affecting the colonization of non porous and porous packing material in model up-flow methane reactors. Biotechnology Letters, v. 5, p. 643-648.

KATO, M.T.; ANDRADE NETO, C.O.; CHERNICHARO, C.A.L.; FORESTI, E.; CYBIS, L.F. (1999). *Configurações de reatores anaeróbios*. In: campos, J.R. (org.) Tratamento de esgotos sanitários por processos anaeróbios e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro, PROSAB. Cap. 3, p. 53-59.

LETTINGA G.; van Velsen, A.F.M.; Zeeuw, W.; Hobma, S.W. (1979). Feasibility of the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process. National Conference on Environmental Engineering, ASCE, New York, p.35.

LETTINGA G. (1995). Anaerobic Digestion and Wastewater Treatment systems. Antonie van Leeuwenhoek, v.67, p.3-28.

MASSÉ, D.I.; PATNI, N.K.; DROSTE, R.L.; AND KENNEDY, K.J. (1996) Operation strategies for psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactors. Can. J. Civ., v.23, p.1285-1294.

MORAES, E. M., E. FORESTI, M. ZAIAT, AND M. A. T. ADORNO. 2001. Determinação de Ácidos Voláteis por Cromatografia Gasosa em Efluentes de Reatores Anaeróbios. In Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios - Aspectos Metodológicos, editado por Chernicharo, C. A. L, 35-42. Belo Horizonte: FINEP - PROSAB.

NOVAES, R.F.V. (1986). Microbiology of Anaerobic Digestion. Water Science and Technology, v. 18, n. 12, p. 1-14.

RATUSZNEI S.M., RODRIGUES, J.A.D., CAMARGO E.M.F., ZAIAT M. AND BORZANI, W. (2000). Feasibility of a Stirred Anaerobic Sequencing Batch Reactor Containing Immobilized Biomass for Wastewater Treatment. *Bioresource Technology*, v.75, n. 2, p.127-132.

REYES III F.L. AND DAGUE R.R. (1995). Effects of Initial Seed Concentration on the Startup of the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. In: 50th Purdue Ind. Waste Conference Proceedings, Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, p. 449-459.

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 (EESC) / Universidade de São Paulo (USP).

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986) Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. *Journal WPCF*, 58: 406-411.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (2001) Biotecnologia Industrial. Ed. Edgard Blucher Ltda, V.II.

SCHMIT, C.; DAGUE, R.R. (1993) Anaerobic Sequencing Batch Reactor Treatment of Swine Waste AT 20°C, 25°C, and 35°C. 48th Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan 48118. pp.541-549.

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*, 78, p. 231-238.

SILVA, A. J. (2002) Evaluation of support materials for the immobilization of sulphate-reducing bacteria and methanogenic archaea. VII Taller Y Simposio Latinoamericano Sobre Digestion Anaerobia. Mérida, Yucatán-Mexico.

SPEECE, R.E (1983) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters Treatment. Environmental Science and Technology*, 17: 416A-417A.

SPEECE, R.E (1996) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press, Nashville, Tennessee, USA.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1998). 19th Edn, American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA.

SUNG S. AND DAGUE R.R. (1992). Fundamental Principles of the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. 47th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette.

SUNG S. AND DAGUE R.R. (1995). Laboratory Studies on the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. *Water. Environment. Research*, 67(3), 294-301.

TOMMASO G.; VARESCHE, M. B. A.; ZAIAT, M.; VAZOLLER, R. F.; AND FORESTI, E. (2002). Morphological Observation and Microbial Population Dynamics in Anaerobic Polyurethane Foam Biofilm Degrading Gelatin. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, n. 3, v. 19, p.287-292.

TIMUR, H. AND ÖZTURK, I. (1999) Anaerobic Sequencing Batch Reactor Treatment of Landfill Leachate. *Water Research*, v. 33, n.15, p.3225-3230.

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.45, n.4, p.543-538.

VARRIER, D. (1988). Adhesion of anaerobic bacteria to inert supports and development of methanogenic biofilms. 5th International Symposium on Anaerobic Digestion, Bologna. *Advances in water Pollution Control*, v.5, p. 61-72.

WESTRIN, B.A.; AXELSSON, A. (1991) Diffusion in Gel Containing Immobilized Cells: A Critical Review. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 38, p. 439-446

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, n.2, p. 33-42.

ZAIAT, M. (1996) Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias. São Carlos, SP. Tese - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) / Universidade de São Paulo (USP).

ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. (1996). Cell Wash-out and External Mass Transfer Resistance in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor. *Water Research*, v.30, n.10, p.2435-3439.

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; CAMARGO, E.F.M.; BORZANI, W. (2001). Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. *Appl Microbiol Biotechnol*, v.55, p.29-35.

ZANG, X.; BISHOP, P.L.; KINKLE, B.K. (1998). Comparison of extraction methods for quantifying extracellular polymers in biofilms. *Water Science and Technology*, v.39, p. 211-218.

ZHANG R., YIN Y., SUNG S. AND DAGUE R.R. (1996). Anaerobic Treatment of Swine Waste by the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. In: 51st Purdue Ind. Waste Conference Proceedings, Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, pp. 315-320.

ZHU, JIANRONG; HU JICUI; GU XIASHENG (1997). The bacterial numeration and na observation of a new syntrophic association for granular sludge. *Water Science & Technology* Vol. 36 n.6-7 p.133-140.