**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO**

**EFEITOS DAS RELAÇÕES DQO/SO_4^{-2} E DAS VARIAÇÕES
PROGRESSIVAS DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATOS NO
DESEMPENHO DE REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE
LEITO FIXO (RAHLF)**

RICARDO CAMILO GALAVOTI

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Civil - Área
Hidráulica e Saneamento

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO ZAIAT

**SÃO CARLOS - SP
2003**

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Tecnólogo **RICARDO CAMILO GALAVOTI**

Dissertação defendida e julgada em 31-03-2003 perante a Comissão Julgadora:

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

Prof.ª. Dra. **DEJANIRA DE FRANCESCHI DE ANGELIS**
(UNESP/Campus de Rio Claro) Aprovado

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

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

A Deus, Supremo Criador

(Salmo 113:1,2)

À minha esposa Wilza,

Às minhas filhas, Camila e Ana Carolina

Aos meus pais, Vicente e Lourdes

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, ao Senhor Deus, Supremo Autor de toda a Criação, pelo dom da vida e pelas realizações concedidas.

Ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat pela amizade, orientação, incentivo e confiança durante o decorrer deste trabalho.

À Prof^a Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis e Prof^{or} Dr. Edson Luis Silva, pelos comentários, sugestões e direcionamento durante a defesa desta dissertação.

À minha esposa Wilza, pelo auxílio indispensável, por seu amor e dedicação.

Às minhas filhas, Camila e Ana Carolina, pela oportunidade de aprender a amá-las como o Senhor Deus nos ama a todos.

A meus pais, Vicente e Lourdes, por tudo o que representam para mim.

Ao amigo, colega e irmão do coração, Gérson Pavanelli.

Ao Prof. Benedito Rodrigues, Prof. Dr. Nahor Neves de Souza Jr., e Dr. Aliomar Gabriel Silva, pela amizade e apoio.

À Rosemeire, da BAE/UNICAMP, pelo valioso auxílio na busca de artigos.

A todos os colegas e amigos do grupo de trabalho de anaeróbios, pela convivência no laboratório e pelo companheirismo na execução deste trabalho, representados por: Arnaldo Sarti, Ariovaldo José da Silva, Douglas José da Silva, Rogers Ribeiro, Sávia Gavazza dos Santos, Selma Aparecida Cubas, Sonia V. W. Borges de Oliveira, Valmir de Moraes, André Luis de Oliveira, Marilu Parsekian, Gunther Brucha, Mércia Domingues de Souza, Tatiana Porto, Neyson Mendonça, entre outros.

Às Biólogas Maria Bernardete Varesche e Eloisa Pozzi Gianotti pelo auxílio nas análises microbiológicas, e à Química Maria Ângela Talarico Adorno e Profa. Elizabeth Moraes pelo auxílio nas análises cromatográficas e interpretação de resultados.

Aos funcionários do Laboratório de Saneamento da EESC, Paulo Fragiácomo, Maria Aparecida Peres Viudes e Julio Cesar Trofino, pelo auxílio durante a execução das análises.

A todos os funcionários, professores e colegas do SHS/EESC/USP, e em especial, às secretárias Sá, Pavi e Rosemeire, pela atenção dispensada.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

À FAPESP, pelo apoio financeiro na realização do experimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	03
3. REVISÃO DE LITERATURA	04
3.1. EFEITOS E CARACTERÍSTICAS DA POLUIÇÃO DAS ÁGUAS POR SULFATO	04
3.2. REDUÇÃO DE SULFATO E SUAS RELAÇÕES COM A FORMAÇÃO DE SULFETO, H ₂ S E ENXOFRE EM SISTEMAS ANAERÓBIOS	10
3.2.1. Redução de sulfato em bioreatores metanogênicos - toxicidade do sulfeto	14
3.2.2. Redução termofílica de sulfato em reatores acidogênicos de lodo granular e capacidade de remoção de enxofre	18
3.2.3. Redução de sulfato na fase de acidificação	19
3.2.4. Redução de sulfato e remoção de enxofre do H ₂ S	21
3.2.5. Potencial da produção de gás para a remoção ("stripping") do H ₂ S " <i>in situ</i> "	22
3.3. CONCENTRAÇÃO DE SULFATO E RELAÇÕES DQO/SULFATO	24
3.4. ASPECTOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA REDUÇÃO DE SULFATO - ÊNFASE EM REATORES DE LEITO FIXO.....	38
3.4.1. Transferência de massa em sistemas biológicos heterogêneos (líquido-sólido)	38
3.4.2. Efeito da resistência externa à transferência de massa	40
3.5. INTEGRAÇÃO ENTRE OS CICLOS DO ENXOFRE E DO NITROGÊNIO	41
3.6. MICROBIOLOGIA E ECOLOGIA MICROBIANA: ÊNFASE EM REDUÇÃO DE SULFATO E REATORES DE LEITO FIXO E ALTA TAXA	49
3.6.1. Competição entre microrganismos redutores de sulfato (MRS), microrganismos metanogênicos (MM) e microrganismos acetogênicos (MA)	52
3.7. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES METABÓLICAS DOS	

MICRORGANISMOS REDUTORES DE SULFATO - MRS	60
3.7.1. Competição dos MRS por substratos sintróficos	67
3.7.2. Competição dos MRS por substratos metanogênicos	68
3.7.2.1. Competição por hidrogênio	68
3.7.2.2. Competição pelo acetato	69
3.8. IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA EM PROCESSOS DE TRATAMENTO: ÊNFASE EM SISTEMAS COM REDUÇÃO DE SULFATO.....	70
3.9. ANÁLISE DE BIOREACTORES: ÊNFASE EM SISTEMAS DE LEITO FIXO E DE ALTA TAXA	74
3.9.1. Considerações gerais	74
3.9.2. Desenvolvimento do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)	79
3.9.3. Recentes desenvolvimentos em reatores e tecnologias de processo para redução de sulfato	82
3.9.3.1. Suspensão da redução de sulfato	83
3.9.3.2. Redução de sulfato em bioreatores sulfetogênicos	83
3.9.3.3. Tratamento de Alta Taxa	86
4. MATERIAIS E MÉTODOS	90
4.1. DESCRIÇÃO DO REATOR E INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS.....	90
4.2. PREENCHIMENTO DO REATOR E REATIVAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA.....	94
4.3. ASPECTOS GERAIS DO EXPERIMENTO.....	96
4.4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	98
4.5. PRODUÇÃO E COMPOSIÇÃO DO GÁS	98
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	100
5.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	100
5.2. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO REATOR	101
5.3. ANÁLISE DAS FASES EXPERIMENTAIS	108
5.3.1. FASE 1 (28 mg/L de sulfato e configuração do reator original)	108
5.3.2. FASE 2 (1000 mg/L de sulfato e configuração original do reator)	111
5.3.2.1. Relação DQO/Sulfato	113
5.3.2.2. Relação entre a eficiência de remoção de sulfato e a eficiência de remoção de	

matéria orgânica (DQO) na Fase 2	114
5.3.3. FASE 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração do reator compartimentada)	117
5.3.3.1. Relação entre a eficiência de remoção de sulfato e de matéria orgânica na Fase 3.....	121
5.3.4. FASE 4 (2000 mg/L de sulfato e configuração do reator compartimentada).....	124
5.3.4.1. Relação entre a eficiência de remoção de sulfato e de matéria orgânica na Fase 4.....	125
5.4. ANÁLISE COMPARATIVA DE CARGAS	129
5.4.1. Fase 1 (28 mg/L de sulfato e configuração original)	129
5.4.1.1. Cargas Orgânicas Aplicadas x CO Removidas para toda a Fase 1	129
5.4.1.2. Cargas Orgânicas Aplicadas x CO Removidas para o período de estabilização (eda) da Fase 1	132
5.4.1.3. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas de Sulfato Aplicadas	133
5.4.2. Fase 2 (1000 mg/L de sulfato e configuração original)	134
5.4.2.1. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas Orgânicas Removidas	134
5.4.2.2. Cargas de Sulfato Aplicadas x Cargas de Sulfato Removidas	135
5.4.2.3. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas de Sulfato Aplicadas	137
5.4.2.4. Cargas Orgânicas Removidas x Cargas de Sulfato Removidas	138
5.4.3. Análise Conjunta das Cargas - Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada)	139
5.4.3.1. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas Orgânicas Removidas	139
5.4.3.2. Análise Conjunta das Sub-Fases 3.1 e 3.2	141
5.4.3.3. Cargas de Sulfato Aplicadas x Cargas de Sulfato Removidas	142
5.4.3.4. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas de Sulfato Aplicadas	144
5.4.3.5. Cargas Orgânicas Removidas x Cargas de Sulfato Removidas	144
5.4.4. Análise Conjunta das Cargas - Fase 4 (2000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada)	146
5.4.4.1. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas Orgânicas Removidas	146
5.4.4.2. Cargas de Sulfato Aplicadas x Cargas de Sulfato Removidas	148
5.4.4.3. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas de Sulfato Aplicadas	149
5.4.4.4. Cargas Orgânicas Removidas x Cargas de Sulfato Removidas	150
5.4.5. Apresentação Conjunta das Cargas - Fases 1 a 4	151
5.4.5.1. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas de Sulfato Aplicadas	151
5.4.6. Apresentação Conjunta das Cargas - Fases 1 a 4 - Períodos de Pseudo-	

Estabilidade	153
5.4.7. Análise das Relações DQO/Sulfato nos períodos de pseudo-estabilidade em cada Fase	156
5.5. Variação espacial dos parâmetros de monitoramento do RAHLF	159
5.5.1. Variação espacial na Fase 3	162
5.6. ANÁLISE DE PH	170
5.7. ANÁLISE DE ALCALINIDADE PARCIAL	175
5.8. ANÁLISE DE ALCALINIDADE INTERMEDIÁRIA	181
5.9. ANÁLISE DA ALCALINIDADE TOTAL	186
5.10. ANÁLISE DE ÁCIDOS VOLÁTEIS TOTAIS (AVT)	189
5.11. RELAÇÃO ENTRE A ALCALINIDADE INTERMEDIÁRIA E ALCALINIDADE PARCIAL (AI/AP).....	194
5.12. ANÁLISE DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS	198
5.13. ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE METANO (CH ₄) E DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	201
5.14. ANÁLISE MICROBIOLÓGICA	212
6. CONCLUSÕES	217
7. SUGESTÕES	221
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	222

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Sequências Metabólicas e Grupos Microbianos envolvidos na digestão Anaeróbia (adaptado de SPEECE, 1996)	8
Figura 3.2 - Sequências Metabólicas e Grupos Microbianos envolvidos na digestão anaeróbia, com redução de sulfato (adaptado de SPEECE, 1996).....	9
Figura 3.3 - Integração dos Ciclos do Enxofre e Nitrogênio (LENS & KUENEN, 2001 b).....	48
Figura 3.4 - Ciclo do Enxofre (LENS & KUENEN, 2001 b).....	49
Figura 4.1 - Configuração original do RAHLF desenvolvida por ZAIAT <i>et al.</i> (1996)..	91
Figura 4.2 - Configuração do RAHLF modificada a partir da configuração original desenvolvida por ZAIAT <i>et al.</i> (1996), e utilizada nas Fases 1, 2 e 3 (primeira parte) deste trabalho, mostrando os três pontos de saída de gases....	92
Figura 4.3 - Configuração do RAHLF modificada a partir da configuração original desenvolvida por ZAIAT <i>et al.</i> (1996), e utilizada nas Fases 1, 2, 3 (segunda parte) e Fase 4 deste trabalho, mostrando o sistema de medida da produção de gases.....	92
Figura 4.4 - Configuração do RAHLF modificada a partir da configuração original desenvolvida por ZAIAT <i>et al.</i> (1996), e utilizada na segunda parte da Fase 3 e durante a Fase 4 deste trabalho.....	92
Figura 4.5- Representação esquemática dos orifícios radiais dos discos de náilon utilizados na compartimentação do reator.....	93
Figura 4.6 - Esquema de posicionamento das barras longas de roscas sem fim intertravadas aos discos de náilon perfurados do dispositivo de compartimentação do reator.....	94
Figura 5.1- Variação temporal das concentrações de DQO afluente e efluente nas Fases 1 a 4 (período experimental completo).....	101
Figura 5.2 - Variação temporal da eficiência de remoção da DQO nas Fases 1 a 4.....	102
Figura 5.3 - Variação percentual da eficiência de remoção de sulfato.....	104
Figura 5.4 - Variação temporal das cargas de sulfato removidas em função das cargas de sulfato aplicadas nas Fases 1 a 4.....	104
Figura 5.5 - Variação temporal da concentração de sulfato no período experimental completo.....	105
Figura 5.6 - Comparação da variação temporal da eficiência de remoção de DQO e de sulfato ao longo do período experimental completo.....	105
Figura 5.7 - Variação temporal da eficiência de remoção de DQO nos períodos de pseudo-estabilidade de cada fase.....	106
Figura 5.8 - Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e removidas no período experimental completo.....	106
Figura 5.9 - Variação temporal das cargas orgânicas removidas em função das cargas orgânicas aplicadas nos períodos de pseudo-estabilidade em cada fase de operação.....	107

Figura 5.10 - Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e removidas na Fase 1.....	130
Figura 5.11 - Variação das cargas de sulfato médias nas Fases 1 a 4.....	131
Figura 5.12 - Variação das cargas orgânicas médias nas Fases 1 a 4.....	131
Figura 5.13 - Variação temporal das cargas orgânicas e cargas de sulfato na Fase 1.....	133
Figura 5.14 - Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e removidas na Fase 2.....	135
Figura 5.15 - Variação temporal das cargas de sulfato aplicadas e removidas na Fase 2.....	137
Figura 5.16 - Variação temporal das cargas orgânicas e cargas de sulfato aplicadas na Fase 2.....	138
Figura 5.17 - Variação temporal das cargas orgânicas e cargas de sulfato aplicadas e removidas na Fase 2.....	139
Figura 5.18 - Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e removidas na Fase 3.....	140
Figura 5.19 - Variação temporal das cargas de sulfato aplicadas e removidas na Fase 3.....	143
Figura 5.20 - Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas na Fase 3.....	144
Figura 5.21 - Variação temporal das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas na Fase 3.....	146
Figura 5.22 - Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e removidas na Fase 4.....	148
Figura 5.23 - Variação temporal das cargas de sulfato aplicadas e removidas na Fase 4.....	149
Figura 5.24 - Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas na Fase 4.....	150
Figura 5.25 - Variação temporal das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas na Fase 4.....	151
Figura 5.26 - Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas para o período experimental completo.....	152
Figura 5.27 - Variação temporal das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas para o período experimental completo.....	152
Figura 5.28 - Variação temporal das cargas de sulfato removidas em função das cargas de sulfato aplicadas para os períodos de (pseudo) estabilidade de cada fase de operação.....	153
Figura 5.29 - Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas nos períodos de (pseudo) estabilidade de cada fase de operação.....	153
Figura 5.30 - Variação temporal das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas nos períodos de (pseudo) estabilização de cada fase de operação.....	154
Figura 5.31 - Variação temporal das relações DQO/Sulfato em função da DQO afluente, atingidas em cada dia dos períodos de pseudo-estabilidade	

das Fases 1 a 4.....	157
Figura 5.32 - Variações temporais das relações DQO/Sulfato em função da DQO afluente, atingidas em cada dia dos períodos de pseudo-estabilidade das Fases 2 a 4.....	157
Figura 5.33- Variação espacial (perfil) da concentração de DQO para a Fase 1 (28 mg/L de sulfato e configuração original - Relação DQO/Sulfato = 87)...	160
Figura 5.34 - Representação gráfica da variação espacial da eficiência de remoção de DQO na Fase 1 (28 mg/L de sulfato e configuração original - Relação DQO/Sulfato = 87).....	161
Figura 5.35 - Representação gráfica da variação espacial da concentração de DQO para a Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimenta- da - Relação DQO/Sulfato = 2,4).....	163
Figura 5.36 - Representação gráfica da variação espacial da eficiência de remoção de DQO para a Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = 2,4).....	163
Figura 5.37- Variação espacial da concentração de sulfato na Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = = 2,4).....	165
Figura 5.38 - Variação espacial dos valores de eficiência de redução de sulfato para a Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = 2,4).....	165
Figura 5.39 - Variação espacial da concentração de sulfato na Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = = 2,4).....	166
Figura 5.40 - Variação espacial dos valores de pH na Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = 2,4).....	166
Figura 5.41 - Variação temporal do pH afluente e efluente para as Fases 1 a 4.....	170
Figura 5.42 - Variação temporal do pH afluente e efluente na Fase 1.....	170
Figura 5.43 - Variação temporal do pH afluente e efluente na Fase 2.....	171
Figura 5.44 - Variação temporal do pH afluente e efluente na Fase 3.....	171
Figura 5.45 - Variação temporal do pH afluente e efluente na Fase 4.....	172
Figura 5.46 - Variação temporal da alcalinidade parcial afluente e efluente para as Fases 1 a 4.....	175
Figura 5.47 - Variação temporal da alcalinidade parcial afluente e efluente-Fase1	176
Figura 5.48 - Variação temporal da alcalinidade parcial afluente e efluente-Fase 2	176
Figura 5.49 - Variação temporal da alcalinidade parcial afluente e efluente-Fase 3	177
Figura 5.50 - Variação temporal da alcalinidade parcial afluente e efluente-Fase 4	177
Figura 5.51 - Variação temporal da alcalinidade intermediária afluente e efluente nas Fases 1 a 4.....	181
Figura 5.52 - Variação temporal da alcalinidade intermediária afluente e efluente na Fase 1.....	182
Figura 5.53 - Variação temporal da alcalinidade intermediária afluente e efluente na Fase 2.....	182
Figura 5.54 - Variação temporal da alcalinidade intermediária afluente e efluente na Fase 3.....	183

Figura 5.55 - Variação temporal da alcalinidade intermediária afluyente e efluente na Fase 4.....	183
Figura 5.56 - Variação temporal da alcalinidade total afluyente e efluente nas Fases 1 a 4.....	186
Figura 5.57 - Variação temporal da alcalinidade total afluyente e efluente na Fase 1....	186
Figura 5.58 - Variação temporal da alcalinidade total afluyente e efluente na Fase 2....	187
Figura 5.59 - Variação temporal da alcalinidade total afluyente e efluente na Fase 3.....	187
Figura 5.60 - Variação temporal da alcalinidade total afluyente e efluente na Fase 4....	187
Figura 5.61 - Variação temporal dos ácidos voláteis totais no afluyente e efluente nas Fases 1 a 4.....	190
Figura 5.62 - Variação temporal dos ácidos voláteis totais no afluyente e efluente na Fase 1.....	190
Figura 5.63 - Variação temporal dos ácidos voláteis totais no afluyente e efluente na Fase 2.....	191
Figura 5.64 - Variação temporal dos ácidos voláteis totais no afluyente e efluente na Fase 3.....	191
Figura 5.65 - Variação temporal dos ácidos voláteis totais no afluyente e efluente na Fase 4.....	191
Figura 5.66 - Relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) para o período experimental completo (Fases 1 a 4).....	194
Figura 5.67 - Relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) para a Fase 1.....	195
Figura 5.68 - Relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) para a Fase 2.....	195
Figura 5.69 - Relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) para a Fase 3.....	196
Figura 5.70 - Relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) para a Fase 4.....	196
Figura 5.71 - Variação temporal dos sólidos suspensos totais no afluyente e efluente do reator ao longo de todo o período experimental.....	199
Figura 5.72 - Variação temporal dos sólidos suspensos voláteis no afluyente e efluente do reator ao longo de todo o período experimental.....	199
Figura 5.73 - Variação temporal dos sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis no efluente do reator ao longo de todo o período experimental.....	200
Figura 5.74 - Variação temporal da concentração de CH ₄ e CO ₂ para o período experimental completo.....	202
Figura 5.75 - Variação temporal da área percentual de CH ₄ e CO ₂ para o período experimental completo.....	202
Figura 5.76 - Variação temporal da concentração de CH ₄ e CO ₂ na Fase 1.....	203
Figura 5.77 - Variação temporal da área percentual de CH ₄ e CO ₂ na Fase 1.....	203
Figura 5.78 - Variação temporal da concentração de CH ₄ e CO ₂ na Fase 2.....	204
Figura 5.79 - Variação temporal da área percentual de CH ₄ e CO ₂ na Fase 2.....	204
Figura 5.80 - Variação temporal da concentração de CH ₄ e CO ₂ na Fase 3.....	205

Figura 5.81 - Variação temporal da área percentual de CH ₄ e CO ₂ na Fase 3	205
Figura 5.82 - Variação temporal da concentração de CH ₄ e CO ₂ na Fase 4.....	206
Figura 5.83 - Variação temporal da área percentual de CH ₄ e CO ₂ na Fase 4.....	206
Figura 5.84 - Variação temporal da concentração de CH ₄ e CO ₂ para a 1 ^a saída de gases do reator.....	207
Figura 5.85 - Variação temporal da área percentual de CH ₄ e CO ₂ para a 1 ^a saída de gases do reator.....	207
Figura 5.86 - Variação temporal da concentração de CH ₄ e CO ₂ para a 2 ^a saída de gases do reator.....	208
Figura 5.87 - Variação temporal da área percentual de CH ₄ e CO ₂ para a 2 ^a saída de gases do reator.....	208
Figura 5.88 - Variação temporal da concentração de CH ₄ e CO ₂ para a 3 ^a saída de gases do reator.....	209
Figura 5.89 - Variação temporal da área percentual de CH ₄ e CO ₂ para a 3 ^a saída de gases do reator.....	209
Figura 5.90 - Observações morfológicas sob microscopia ótica comum referentes à concentração afluyente de sulfato de 28 mg/L (Final da Fase 1).....	214
Figura 5.91 - Observações morfológicas sob microscopia ótica comum referentes à concentração afluyente de sulfato de 1000 mg/L (final da Fase 2).....	214
Figura 5.92 - Observações morfológicas sob microscopia ótica referentes à concentração afluyente de sulfato de 1000 mg/L (final da Fase 2)	215
Figura 5.93 - Observações morfológicas sob microscopia ótica referentes à concentração afluyente de sulfato de 1000 mg/L (final da Fase 3).....	215
Figura 5.94 - Observações morfológicas sob microscopia ótica referentes à concentração afluyente de sulfato de 1000 mg/L (final da Fase 3).....	216
Figura 5.95 - Observações morfológicas sob microscopia ótica referentes à concentração afluyente de sulfato de 1000 mg/L (final da Fase 3).....	216

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Efeitos da presença de sulfato em reatores anaeróbios	5
Tabela 3.2 - Medidas para redução da concentração de sulfeto no reator.....	17
Tabela 3.3 - Resumo das relações DQO/Sulfato estudadas por autores diversos	29
Tabela 3.4 - Constantes cinéticas dos microrganismos metanogênicos e sulfetogênicos acetotróficos.....	59
Tabela 4.1- Característica do sistema experimental e do material suporte.....	95
Tabela 4.2 - Composição do Substrato Sintético.....	97
Tabela 4.3 - Parâmetros de monitoramento do reator, com suas respectivas frequências de análises e pontos de amostragem	99
Tabela 5.1 - Concentrações médias de DQO efluente, com desvio padrão(DP), para DQO afluente de 2435 ± 632 mg/L, e nos períodos de estabilização em cada fase, com n de observações (N)	102
Tabela 5.2 - Valores de Eficiência Média de Remoção de DQO, com desvio padrão (DP)	103
Tabela 5.3 - Variação média das cargas orgânicas e cargas de sulfato nas Fases 1 a 4.....	130
Tabela 5.4- Variação média das cargas orgânicas removidas em função das cargas orgânicas aplicadas no período de (pseudo) estabilização de cada fase de operação.....	155
Tabela 5.5 - Variação média das cargas de sulfato removidas em função das cargas de sulfato aplicadas no período de (pseudo) estabilização de cada fase de operação.....	155
Tabela 5.6 - Variação média das cargas orgânicas aplicadas em função das cargas de sulfato aplicadas no período de (pseudo) estabilização de cada fase de operação.....	155
Tabela 5.7 - Variação média das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas no período de (pseudo) estabilização de cada fase de operação.....	156
Tabela 5.8 - Relações DQO/SO_4^{-2} atingidas nos períodos de pseudo-estabilidade das Fases 1 a 4.....	158
Tabela 5.9 - Resumo dos valores médios, máximos e mínimos para as relações DQO/Sulfato atingidas nos períodos de estabilização das Fases 1 a 4.....	159
Tabela 5.10 - Variação espacial da concentração de DQO na Fase 1.....	160
Tabela 5.11 - Variação espacial da concentração de DQO e sua eficiência de remoção na Fase 3.....	164
Tabela 5.12 - Conjunto de dados da variação espacial obtida para a Fase 3.....	164
Tabela 5.13 - Valores médios e desvio-padrão para pH afluente e efluente nas Fases 1 a 4.....	172
Tabela 5.14 - Valores médios e desvio-padrão para alcalinidade parcial afluente (AP AFL) e efluente (AP EFL) nas Fases 1 a 4.....	178

Tabela 5.15 - Valores médios e desvio-padrão para alcalinidade intermediária afluente (AI AFL) e efluente (AI EFL) nas Fases 1 a 4.....	184
Tabela 5.16 - Valores médios e desvio-padrão para alcalinidade total afluente (AT AFL) e efluente (AT EFL) nas Fases 1 a 4.....	188
Tabela 5.17 - Valores médios e desvio-padrão para ácidos voláteis totais no afluente (AVT AFL) e efluente (AVT EFL) nas Fases 1 a 4.....	192
Tabela 5.18 - Valores médios e desvio-padrão para ácidos voláteis totais no afluente (AVT AFL) e efluente (AVT EFL) nas Fases 1 a 4.....	197
Tabela 5.19 - Concentrações médias afluentes e efluentes de SST e SSV.....	200
Tabela 5.20 - Concentrações e áreas percentuais de CH ₄ e CO ₂ ao longo do período experimental completo, e para cada fase de operação do reator.....	210
Tabela 5.21 - Concentrações médias e áreas médias percentuais de metano e dióxido de carbono no biogás para cada saída de gases do reator.....	211
Tabela 5.22 - Morfologias dos microrganismos presentes na espuma de poliuretano ao longo dos experimentos com diferentes concentrações de sulfato.....	212

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABES	ácido bromoetano sulfônico
ABR	Anaerobic Baffled Reactor
AFL	afluente
AI	alcalinidade intermediária
AI/AP	relação alcalinidade intermediária/ alcalinidade parcial
AP	alcalinidade parcial
AP AFL	alcalinidade parcial afluente
AP EFL	alcalinidade parcial efluente
AI AFL	alcalinidade intermediária afluente
AI EFL	alcalinidade intermediária efluente
AI EFL/AI AFL	relação alcalinidade intermediária efluente/alcalinidade intermediária afluente
AT AFL	alcalinidade total afluente
AT EFL	alcalinidade total efluente
AVT AFL	ácidos voláteis no afluente
AVT EFL	ácidos voláteis no efluente
AGV	ácidos graxos voláteis
AM	<i>Archaea</i> metanogênica
AME	atividade metanogênica específica
AT	alcalinidade total
AVT	ácidos voláteis totais
BRS	bactéria redutora de sulfato
COD	chemical oxygen demand
COD/SO ₄ ⁻²	COD to Sulfate ratio
CSTR	completely mixed continuous stirred-tank reactor
DP	desvio padrão
DNA	ácido desoxirribonucleico
DQO	demanda química de oxigênio
DQO/L.d ⁻¹	DQO por litro por dia
DQO/SO ₄ ⁻²	relação DQO/Sulfato
DQO/Sulfato	relação DQO/Sulfato
EDA	equilíbrio dinâmico aparente
EGSB	Expanded Granular Sludge Bed Reactor
EFL	efluente
FISH	Fluorescence In Situ Hybridization
FSBR	Falling Sludge Bed Reactor
HAc	ácido acético
HAIB	Horizontal-Flow Immobilized Biomass Reactor
HAIS	Horizontal-flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor
LUASB	Lighted Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor

L/D	relação comprimento: diâmetro (m/m)
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MHA	microrganismo homoacetogênico
MM	methanogenic microorganism
MM	microrganismo metanogênico
MPM	microrganismo produtor de metano
MA	microrganismo acetogênico
MMA	microrganismo metanogênico acetotrófico
MMH	microrganismo metanogênico hidrogenotrófico
MMTA	microrganismo metanogênico termofílico acetotrófico
MRS	microrganismo redutor de sulfato hidrogenotrófico
MRSA	microrganismo redutor de sulfato acetotrófico
MRSH	microrganismo redutor de sulfato hidrogenotrófico
N	número de observações
N.D.	não detectado
NMP	número mais provável
NTK	Nitrogênio Total Kjeldhal
OD	oxigênio dissolvido
ORP	potencial de oxirredução
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Poli- β -hidroxibutirato
RAHLF	Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo
RAH	Reator Anaeróbio Híbrido
RFLR	Reverse Fluidized Loop Reactor
RES	redução específica de substrato
Rey	número de Reynolds
rRNA	ácido ribonucleico
SRM	sulfate reduction microorganism
SST	sólidos suspensos totais
SSV	sólidos suspensos voláteis
SST AFL	sólidos suspensos totais no afluente
SST EFL	sólidos suspensos totais no efluente
SSV AFL	sólidos suspensos voláteis no afluente
SSV EFL	sólidos suspensos voláteis no efluente
Sulfato-S	sulfato presente sob a forma de enxofre
T	tempo
TDH	tempo de detenção hidráulica
TCO	taxa de carregamento orgânico
TCS	taca de carregamento de sulfato
TCV	taxa de carregamento volumétrico
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor - Reator Anaeróbio de Manta de Lodo
USSB	Upflow Staged Sludge Bed Reactor
VFA	volatile fatty acid

LISTA DE SÍMBOLOS

cm.s^{-1}	centímetro por segundo
D	diâmetro
e^{-}	elétron
g	grama
kg	quilograma
g/g	grama por grama
g/L	grama por litro
mg/L	miligrama por litro
gDQO/L.d^{-1}	grama de DQO por litro por dia
$\text{gSO}_4^{-2}/\text{L.d}^{-1}$	grama de sulfato por litro por dia
$\text{mgSO}_4^{-2}/\text{L.h}^{-1}$	miligrama de sulfato por litro por hora
mgDQO/L.h^{-1}	miligrama de DQO por litro por hora
gS/L	grama de sulfato na forma de enxofre por litro
mgS/L	miligrama de enxofre por litro
$\text{gNO}_3^{-}\text{-N/L.d}^{-1}$	gramas de nitrogênio como nitrato por litro por dia
L/d	litro/dia
l/l.dia^{-1}	litro por litro por dia
$\text{L/mgSSV}^{-1}.\text{L}^{-1}$	litro por miligrama de sólidos suspensos voláteis por litro
Kg/m^3	quilograma por metro cúbico
KgDQO/m^3	quilograma de DQO por metro cúbico
$\text{KgDQO/m}^3.\text{d}^{-1}$	quilograma de DQO por metro cúbico por dia
kJ/mol	variação da energia-livre padrão em kilojoules por mol
m^2	metro quadrado
m^3	metro cúbico
m^3/h	metro cúbico por hora
m^3/seg	metro cúbico por segundo
mV	milivolt
m/h	metro/hora
m/seg	metro por segundo
m/seg^2	metro por segundo ao quadrado
mM	milimolar
mMol	milimol
mg/dia	miligrama por dia
mg/L.h^{-1}	miligrama por litro por hora
$\text{mgCaCO}_3/\text{L}^{-1}$	miligrama de carbonato de cálcio por litro
mL/h	mililitro por hora
mm	milímetro
°C	graus Celsius
Q	vazão

Q_t	vazão de trabalho
Q_o	vazão por orifício
e	porosidade de leito
$\varnothing$	diâmetro
ΔG°	variação da energia-livre padrão
Al	Alumínio
B-12	vitamina B-12
Ca^{+2}	íon Cálcio
$CaCO_3$	Carbonato de Cálcio
$C_6H_{12}O_6$	Glicose
CH_3COOH	Ácido Acético
HCO_3^-	íon Bicarbonato
Co	Cobalto
Cu	Cobre
CH_4	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
$[CH_4]$	concentração de Metano
$[CO_2]$	concentração de Dióxido de Carbono
C-S	interação carbono-enxofre
C-N	interação carbono-nitrogênio
H_2	Hidrogênio
H^+	Hidrogênio iônico
HS^-	íon Bissulfeto
H_2O	água
R1	reator 1
R2	reator 2
R3	reator 3
S	Enxofre
SO_4^{-2}	íon Sulfato
$SO_4^{-2}/L.d^{-1}$	quantidade de sulfato por litro por dia
$SO_4^{-2}-S$	relação Sulfato/Enxofre
$S-SO_4^{-2}$	Enxofre presente como íon Sulfato
S^{-2}	íon Sulfeto
$S_2O_3^{-2}$	íon Tiossulfato
S^0	Enxofre metálico
SH orgânico	Enxofre orgânico
N-S	interação Nitrogênio-Enxofre
Na_2SO_4	Sulfato de Sódio
N_2	Nitrogênio gasoso
NH_2 orgânico	Nitrogênio orgânico
NO_2^-	Nitrogênio Nitrito
NO_3^-	Nitrogênio Nitrato
NH_4^+	Nitrogênio Amoniacal

O ₂	Oxigênio
Fe	Ferro
FeS	Sulfato Ferroso
MoO ₄ ⁻²	íon Molibdato
MgSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato de Magnésio heptahidratado
Ni	Níquel
pH	potencial hidrogeniônico
pK _a	produto da constante de ionização de ácido
HS ⁻	íon Bissulfeto
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
H ₂ S (g)	Sulfeto de Hidrogênio em forma gasosa
H ₂ S (l)	Sulfeto de Hidrogênio em forma líquida (dissociado)
Zn	Zinco
a	coeficiente de absorção de gás
ν	viscosidade cinemática da água
√	raiz quadrada
p	número pi
↓	diâmetro
C _d	coeficiente de descarga
? _c	tempo de retenção celular
? _h	tempo de detenção hidráulica
? _c /? _h	razão tempo de retenção celular/ tempo de detenção hidráulica
g	aceleração da gravidade
h	altura
K ₁ ^{app}	constante cinética aparente de 1 ^a ordem, [T] ⁻¹
K _s	constante de saturação de substrato, [M].[L] ⁻³
K _m	constante de Michaelis-Menten
S _o	área por orifício
U1	reator 1
U2	reator 2
V _{máx}	velocidade inicial máxima, segundo a expressão de Michaelis-Menten
V _u	volume útil do reator, [L] ³
V _{up}	velocidade ascensional, [L].[T] ⁻¹
V _s	velocidade superficial de líquido, [L].[T] ⁻¹
V _T	volume total do reator, [L] ³
V _o	velocidade de líquido por orifício
μ _{máx}	taxa máxima de crescimento, [T] ⁻¹
μM	micromolar
μmol.min ⁻¹ .g proteína ⁻¹	micromol por minuto por grama de proteína

RESUMO

GALAVOTI, R.C. (2003) *Efeitos das Relações DQO/SO₄⁻² e das Variações Progressivas da Concentração de Sulfatos no Desempenho de Reator Anaeróbico Horizontal de Leito Fixo (R.A.H.L.F.)*. São Carlos, 2003. 265 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Os efeitos das relações DQO/Sulfato e das variações progressivas da concentração de sulfato sobre o desempenho de um Reator Anaeróbico Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada, tratando substrato sintético submetido a aumentos na concentração de sulfato afluyente, foram investigados. O substrato sintético foi composto por glicose, acetato de amônio, bicarbonato de sódio e soluções nutricionais de sais e metais traços. O reator foi preenchido com matrizes cúbicas de espuma de poliuretano para imobilização da biomassa. A demanda química de oxigênio (DQO) no afluyente foi de cerca de 24356632 mg/L ao longo dos experimentos, enquanto a concentração de sulfato afluyente foi progressivamente aumentada de 28 para 1000 e 2000 mg/L, resultando em relações DQO/Sulfato de 87, 2,4 e 1,22, respectivamente, nas quatro etapas experimentais avaliadas. Sob relação DQO/Sulfato de 87 houve indicações de sintrofismo entre microrganismos metanogênicos (MM) e microrganismos redutores de sulfato (MRS). Na relação DQO/Sulfato de 2,4 houve predomínio da redução de sulfato, e portanto dos MRS, enquanto na relação DQO/Sulfato de 1,22 houve limitação da redução de sulfato, indicando provável predomínio de MM sobre MRS, devida a limitações de biomassa ou de matéria orgânica disponível, ou de transferência de massa para o sulfato. Entretanto, metanogênese e redução de sulfato não foram processos excludentes. De maneira a melhorar a separação líquido-gás, uma nova configuração segmentada foi internamente testada no reator, de modo que o mesmo fosse capaz de atingir e manter o estado de equilíbrio dinâmico aparente.

Palavras-chave: Processos anaeróbios; tratamento de águas residuárias; relação DQO/SO₄⁻², reator anaeróbico horizontal de leito fixo (RAHLF); redução de sulfato; sulfato.

ABSTRACT

The effects of the COD to sulfate ratio and of the progressive variations of sulfate concentrations on the performance of a bench-scale Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor treating a synthetic substrate under increasing sulfate concentrations was investigated. The synthetic substrate was composed of glucose, ammonium acetate, sodium bicarbonate and trace metal nutritional solution. The reactor was filled with polyurethane foam cubic matrices for biomass immobilization. Influent chemical oxygen demand (COD) was kept almost constant along the experiments (2453 ± 632 mg/L) while the influent sulfate concentration was increased from 28 to 1000 and 2000 mg/L, resulting in COD/SO₄⁻² ratios of 87; 2,4; and 1,22, respectively, in the four experimental phases assayed. Under COD/SO₄⁻² ratio of 87, there was indication of syntrophism between methanogenic microorganisms (MM) and sulfate-reducing microorganisms (SRM). Under COD/SO₄⁻² ratio of 2,4, there was a sulfate reduction predominance and therefore, of SRM, while under COD/SO₄⁻² of 1,22, there was a sulfate reduction limitation, that probably indicates a MM predominance over SRM, due to biomass limitation, or available organic matter limitation, or sulfate mass transfer limitation. Meanwhile, there was no exclusion between methanogenesis and sulfate reduction processes.

In order to improve better liquid-gas separation, a new staged configuration was tested inside the reactor, so that it was able to reach and to maintain the dynamic steady-state equilibrium.

Keywords: Anaerobic processes; wastewater treatment; COD/SO₄⁻² ratio; HAIS reactor; sulfate reduction; sulfate.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com LENS *et al.* (1998), vários processos químicos e físico-químicos são aplicáveis à remoção de sulfatos das águas naturais (água do mar, águas subterrâneas), tratamento de águas para refrigeração e águas residuárias (extração de lixívias). Eles incluem osmose reversa, eletrodialise ou nanofiltração (BILSTAD, 1992), os quais são processos dispendiosos e que podem sofrer contaminação por impurezas, requerendo um pós-tratamento da salmoura. Assim sendo, diversos processos anaeróbios têm sido utilizados para o tratamento de despejos, tanto industriais como sanitários. Águas residuárias ricas em sulfato e outros compostos à base de enxofre são geradas em vários processos industriais, tais como, aqueles que utilizam sulfato ou matérias-primas contendo alto teor de sulfato. Desta forma, para águas residuárias altamente concentradas, a remoção biológica do sulfato pode ser alternativa economicamente viável, substituindo os métodos físico-químicos dispendiosos, e por vezes complexos.

A remoção biológica do sulfato consiste de dois estágios, com a redução dessimilatória a sulfeto no primeiro estágio, com posterior oxidação biológica do sulfeto a enxofre elementar. Este processo combinado tem sido aplicado para dessulfurizar resíduos de ácido sulfúrico, de minerações, e outras águas residuárias industriais ricas em sulfatos, podendo ser também integrado a processos de remoção de metais pesados, a processos de biolixiviação de solos contaminados e à dessulfurização de resíduos gasosos.

O sucesso das novas tecnologias anaeróbias de alta taxa têm encorajado pesquisadores da área ambiental a estender sua aplicação ao tratamento de águas residuárias de constituições mais complexas, tais como aquelas geradas nos processos de

fabricação de papel e na conversão de carvão, bem como indústrias químicas, segundo CADAVID (1997). Reatores anaeróbios ascendentes de manta de lodo e filtros anaeróbios são exemplos de unidades de tratamento bem sucedidas, as quais fazem uso do conceito da imobilização de biomassa. Como consequência, estes reatores fornecem condições à operação sob altos tempos de retenção celular, ainda que sob pequenos tempos de detenção hidráulica (ZAIAT *et al.*, 1997 b). Baseado nestes fundamentos, uma nova configuração de bioreator anaeróbio de leito fixo com alta capacidade de retenção de biomassa foi proposta por ZAIAT *et al.* (1994).

O Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo – RAHLF, que contém matrizes de espuma de poliuretano como suporte de crescimento de biomassa, foi inicialmente ensaiado para o tratamento de águas residuárias de indústria de papel, de acordo com FORESTI *et al.* (1995). As características hidrodinâmicas desta nova configuração de reator indicam que este pode ser projetado e operado com a finalidade de se prevenir a inibição de atividade de microrganismos pelo substrato e produtos intermediários. Por esta razão, esperava-se que os reatores RAHLF fossem aplicáveis ao tratamento de águas residuárias contendo altos teores de sulfato (CADAVID, 1997).

Desde 1990, um programa de pesquisa sobre os efeitos da presença de altas concentrações de sulfato no afluente de reatores anaeróbios foi iniciado no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC (Escola de Engenharia de São Carlos) da USP – Universidade de São Paulo, sendo que CADAVID (1997) realizou estudo no qual um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) de bancada, foi submetido a aumentos progressivos da concentração afluente de sulfato, utilizando o mesmo substrato reportado por CALLADO (1992). O presente trabalho dá seguimento às pesquisas efetuadas por CADAVID (1997) sem utilizar-se porém, da adição de metanol como substrato, e verificando o desempenho do RAHLF para concentrações de

sulfato afluentes bem mais altas (1000 e 2000 mg/L) que as utilizadas por CADAVID (1997) e, conseqüentemente, relações DQO/Sulfatos menores (2,4 e 1,22, respectivamente).

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram:

2.1. Avaliação do desempenho global do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada, no tratamento de águas residuárias sintéticas contendo altas concentrações afluentes de sulfato (1000 e 2000 mg/L);

2.2. Verificação dos efeitos das relações DQO/Sulfatos decrescentes (2,4 e 1,22) sobre o desempenho global do reator, e suas correlações com os parâmetros de monitoramento de desempenho utilizados;

2.3. Exame simplificado de culturas anaeróbias mistas presentes no leito fixo de espuma de poliuretano do RAHLF sob altas concentrações de sulfato.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. EFEITOS E CARACTERÍSTICAS DA POLUIÇÃO DAS ÁGUAS POR SULFATO

Sulfatos são uma importante reserva de enxofre no Planeta Terra. Estão presentes nos mares e oceanos, numa quantidade total de sulfato presente em a Natureza que remonta a aproximadamente:

1. Sais insolúveis : $1,3 \times 10^9$ megatons (como sulfato-S)
2. Sais dissolvidos : $5,0 \times 10^9$ megatons (como sulfato-S)

Águas subterrâneas ricas em sulfito são geradas pela percolação de águas pluviais sobre reservatórios sólidos de sulfatos, transportando esses sais para as camadas mais profundas do solo (LENS *et al.*, 1998).

Em esgotos sanitários, a concentração média de sulfato é de 50 mg/L (METCALF & EDDY, 1991). Além disso, estão presentes em diversos efluentes industriais, tais como (COLLERAN *et al.*, 1994):

- Papel e celulose
- Fermentação de melaço
- Refinarias de óleos comestíveis
- Indústrias que se utilizam de ácido sulfúrico
- Fermentação ou processamento industrial de alimentos marinhos
- Curtumes
- Papel reciclado (compostos de enxofre reduzidos como sulfetos)
- Papel sulfite (utiliza sulfito)
- Branqueamento de papel (utiliza tiosulfato)
- Fixadores de fotografia (utiliza tiosulfato)

As maiores concentrações de sulfatos nas águas residuárias encontram-se na produção industrial de ácidos graxos. São as águas oriundas de refinarias de óleos comestíveis, com teores de até 40 a 50 g/L, e apresentando relações DQO/Sulfato menores do que 1,0. Indústrias produtoras de álcool à base de melaço de cana de açúcar apresentam concentrações de DQO e sulfatos de, respectivamente, 50,6 g/L e 2,9 g/L,

estabelecendo portanto uma relação DQO/Sulfato igual a 17,4. Já as indústrias de papel e papelão apresentam efluentes com concentrações de sulfato típicas entre 1,0 e 2,0 g/L (COLLERAN *et al.*, 1994). HULSHOFF-POL *et al.* (1996) listaram alguns dos principais efeitos da presença de sulfato em reatores anaeróbios, os quais estão descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Efeitos da presença de sulfato em reatores anaeróbios.

Fonte: HULSHOFF-POL *et al.* (1996)

VANTAGENS	DESVANTAGENS
<ul style="list-style-type: none"> • Remoção de compostos de enxofre oxidados (sulfato, sulfito e tiosulfato) • Remoção de metais pesados • Precipitação de sulfetos metálicos (por exemplo, FeS), que são bons precursores para a granulação de lodo 	<ul style="list-style-type: none"> • Diminuição da produção de metano • Qualidade pobre do biogás • Problemas de odor • Diminui eficiência de remoção de DQO • Necessidade de remoção de H₂S • Prejuízos ao sistema de pós-tratamento aeróbio (por exemplo, problemas no lodo e proliferação de algas em lagoas de estabilização) • Toxicidade potencial

A redução de 1,5 g de sulfato requer a oxidação de 1,0 g de DQO, resultando num decréscimo de 0,233 m³ na produção de metano para cada quilograma de sulfato reduzido durante o tratamento anaeróbio (COLLERAN *et al.*, 1994)

A adição de bário solúvel como BaCO₃ ou BaS, constitui um dos processos de tratamento, pelo qual se promove a remoção do sulfato por precipitação como BaSO₄, porém, devido à toxicidade do bário ao organismo humano, é exigido um rígido controle do efluente, requerendo igualmente a necessidade de pós-tratamento, além de adequada disposição final dos resíduos gerados (LENS *et al.*, 1998).

Segundo LENS *et al.* (1998), emissões de sulfato não são uma ameaça direta para o meio ambiente, pois o sulfato como tal é um composto não-tóxico, não-volátil e quimicamente inerte (KARHADKAR *et al.*, 1987; SHIN *et al.*, 1995). As restrições correntes acerca das emissões de sulfato na legislação ambiental dirigem-se principalmente à redução do conteúdo de sais nas águas superficiais e/ou à minimizar a condensação de ácidos em despejos (HAO *et al.*, 1996; SMET *et al.*, 1996).

No Brasil, a Legislação Federal de Controle da Poluição Ambiental, através da Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986, no artigo 4, item "m", prescreve um limite máximo de 250 mg/L para o sulfato (como SO₄⁻²) e de 0,002 mg/L para o sulfeto (como S).

Entretanto, altas concentrações de sulfato podem desbalancear o ciclo natural do enxofre. Em ambientes anaeróbios ricos em compostos de enxofre oxidados, a redução de sulfatos ocorre (em adição à metanogênese) como um passo final no processo anaeróbio de mineralização. Por conseguinte, as rotas e taxas de biodegradação podem ser alteradas consideravelmente.

O sulfato é um componente comum a diversas águas residuárias industriais, incluindo aquelas advindas da produção de papel e celulose, produção de óleos

comestíveis, fermentação de melaços e de curtumes (SHIN *et al.*, 1996). Sua presença ou de outros compostos oxidados de enxofre nestas águas residuárias permite a atividade e o crescimento dos microorganismos redutores de sulfato (MRS), durante o tratamento anaeróbio. Estes microorganismos podem associar a oxidação de compostos orgânicos ou inorgânicos reduzidos, à redução de sulfato para sulfeto, com objetivos bioenergéticos. Sua atividade em reatores anaeróbios resulta em: diminuição do rendimento de metano; inibição potencial pelo sulfeto de hidrogênio (H_2S) de grupos tróficos acetogênicos e metanogênicos; precipitação de metais traços requeridos; e problemas de odor e corrosão (STEPHENSON *et al.*, 1994; COLLERAN *et al.*, 1998).

Processos completamente sulfetogênicos têm sido desenvolvidos recentemente, nos quais toda a matéria orgânica pode ser totalmente oxidada pelos MRS. Estes processos são de interesse na remoção de compostos oxidados de enxofre para uma ampla gama de águas residuárias, a saber: águas acidificadas resultantes da drenagem em processos de extração de metais; outros efluentes industriais; na remoção simultânea de metais e na dessulfurização de gases descartados (LENS *et al.*, 1998).

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam respectivamente, as seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia em ausência e presença de sulfato.

Figura 3.1 - Sequências Metabólicas e Grupos Microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (adaptado de SPEECE, 1996).

Figura 3.2 - Sequências Metabólicas e Grupos Microbianos envolvidos na digestão anaeróbia, com redução de sulfato (adaptado de SPEECE, 1996).

3.2. REDUÇÃO DE SULFATO E SUAS RELAÇÕES COM A FORMAÇÃO DE SULFETO, H₂S E ENXOFRE EM SISTEMAS ANAERÓBIOS

De acordo com CADAVID (1997), a redução do sulfato pode causar variados problemas nos processos de tratamento anaeróbio. O biogás produzido contém, normalmente, altos teores de H₂S, um gás altamente tóxico, malcheiroso e corrosivo, cuja remoção do biogás é bastante dispendiosa. A formação de sulfeto pode, também, induzir a precipitação de metais não alcalinos, e reduzir a sua disponibilidade para os microrganismos, resultando em quedas na produção do biogás (ISA *et al.*, 1986 a). Além disso, os sulfetos são fortemente inibidores da metanogênese e exercem alta demanda de oxigênio no efluente.

Segundo DELGADO *et al.* (1999), a presença de H₂S em águas residuárias é devida geralmente à redução anaeróbia de sulfato por microrganismos redutores de sulfato (MRS) dos gêneros *Desulfovibrio* e *Desulphotomaculum*. O processo pode ser descrito pela equação 3.1.

Esta reação não ocorre se estiver presente na água o oxigênio dissolvido (O.D.) ou outro aceptor de elétrons termodinamicamente mais favorecido, como no caso do nitrato (NO₃⁻).

A taxa de geração de sulfetos depende de diversos fatores: pH, temperatura, nutrientes, tempo de contato, presença de biofilme na superfície do tubo, ausência de inibidores à redução de sulfatos e o potencial de oxidação - redução (ORP).

A produção de sulfetos é o maior problema associado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias ricas em sulfato. O sulfeto produzido em um reator anaeróbio é distribuído entre S⁻², HS⁻ e H₂S em solução, H₂S no biogás e sulfetos metálicos

insolúveis de acordo com o equilíbrio químico e físico. O sulfeto em solução é um ácido fraco e se dissocia como descrito nas equações 3.2 e 3.3.

Em pH neutro, somente a dissociação inicial do H_2S é importante.

O valor de pK_a para o primeiro equilíbrio de dissociação do H_2S é de 6,9 à temperatura de 30° C (LIDE , 1993). Consequentemente, pequenas variações de pH na faixa entre $\text{pH} = 6,0$ e $\text{pH} = 8,0$ podem afetar significativamente a concentração de H_2S . O equilíbrio entre o H_2S em solução e o H_2S na fase gasosa é governado pela Lei de Henry (Equação 3.4).

O coeficiente de absorção α do H_2S está em torno de 1,99 à temperatura de 30°C (WILHELM *et al.*, 1977). Portanto, o “stripping” do H_2S pelo biogás produzido pode diminuir significativamente a concentração de H_2S na fase líquida.

A produção de sulfeto pode causar os seguintes problemas técnicos ao processo anaeróbio:

O sulfeto é tóxico aos microrganismos produtores de metano (MPM), microorganismos acetogênicos (MA) e microrganismos redutores de sulfato (MRS). Sob condições anaeróbias, é altamente reativo, corrosivo e tóxico para microrganismos, plantas, animais, e para o homem (WIDDEL, 1988).

No caso do tratamento anaeróbio dos despejos, parte dos compostos orgânicos existentes nas águas residuárias é usada pelos MRS preferencialmente em relação aos MPM, e por isso não sofrem conversão a metano. Isto resulta num baixo rendimento na produção de metano por unidade de despejo orgânico e, consequentemente, afeta de modo negativo o balanço energético global do processo. Além disso, a qualidade do

biogás é reduzida, bem como parte do sulfeto produzido termina como H_2S no biogás. A remoção de H_2S do biogás é, portanto, usualmente necessária.

O sulfeto produzido tem um mau cheiro e pode causar problemas de corrosão em tubulações, máquinas e caldeiras (HAMILTON, 1985; SMET *et al.*, 1998). Assim, os custos de manutenção das instalações elevam-se e investimentos extras serão necessários para evitar tais problemas.

Parte do sulfeto está presente no efluente do reator anaeróbio. Isto resulta numa diminuição da eficiência global de tratamento do sistema, com o sulfeto contribuindo também para a DQO das águas residuárias (são requeridos dois mols de oxigênio por mol de sulfeto, para a oxidação completa a sulfato). Além do mais, o sulfeto pode prejudicar a eficiência do sistema de pós-tratamento aeróbio, causando, por exemplo, a florescência de algas em lagoas, ou o intumescimento (bulking) do lodo ativado. Deste modo, pode ser necessário um sistema extra de pós-tratamento com a finalidade de remover o sulfeto das águas residuárias.

De acordo com FORESTI (1994), experiências com a estimulação no processo da metanogênese demonstraram que são requeridos os seguintes nutrientes: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina, vitamina B-12, sulfeto. Os microrganismos metanogênicos (MM) apresentam um bom crescimento sob concentrações de sulfeto dissolvido de 11,5 mg/L (CADAVID, 1997), sendo o sulfeto uma das fontes de enxofre diretamente assimiláveis pelos mesmos.

OUDE-ELFERINK *et al.* (1994) afirmaram que a presença de H_2S em digestores anaeróbios resulta da ação de microrganismos redutores de sulfato (MRS) que utilizam sulfato comoceptor final de elétrons, e competem com microrganismos acetogênicos e metanogênicos por diversos substratos-chave na digestão anaeróbia, incluindo propionato, butirato, etanol, acetato e H_2/CO_2 .

A ocorrência da redução de sulfato durante o tratamento anaeróbio de águas residuárias é geralmente indesejável devido à redução no rendimento da produção de metano e problemas de corrosão, odores desagradáveis e toxidez causada pelo H_2S . Esta toxidez pode causar severos distúrbios no processo (KOSTER *et al.*, 1986; HILTON & OLESZKIEWICZ, 1988).

O alto conteúdo de enxofre presente nos efluentes de indústrias de papel e celulose pode sugerir que o tratamento anaeróbio não seria uma opção apropriada para tal, devido ao potencial de produção do sulfeto de hidrogênio (H_2S), segundo LETTINGA *et al.* (1991). Entretanto, o trabalho reportado por HAMM *et al.* (1991) sugeriu que a toxicidade do H_2S era menos importante do que o efeito de altas concentrações de Ca^{+2} e SO_4^{-2} .

A remoção do sulfeto em reatores também pode ser obtida pelas sulfobactérias incolores, as quais convertem íons sulfeto a enxofre elementar (BUISMAN *et al.*, 1991). Pelo uso de reatores de biofilme, foram obtidas eficiências de remoções acima de 90%, sob tempos de retenção hidráulica tão baixos como de 19 min. CHEN & HORAN (1998) relataram acerca do uso de uma configuração de duplo estágio anaeróbio/aeróbio para a remoção de DQO e sulfato de águas residuárias geradas em uma planta integrada de papel para jornal, sendo que os valores de remoção de DQO e enxofre foram de, respectivamente, 66% e 73%. No geral, a digestão anaeróbia é desenvolvida em temperaturas mesofílicas (35 a 37° C). Porém, o uso de faixas de temperatura termofílicas é digno de ser considerado (RINTALA *et al.*, 1991) já que podem proporcionar maiores velocidades de reação e maiores taxas de produção de gás.

PICOT *et al.* (2001), relatando acerca do uso de coberturas biológicas de turfa em lagoas anaeróbias, tratando águas residuárias com teores de sulfato relativamente altos (mínimo de 98 e máximo de 320 mg/l), originários principalmente de fontes

domésticas, com a finalidade de controlar o odor resultante de emissões de H_2S , afirmaram que a intensidade da redução de sulfato depende principalmente do potencial redox, embora outros parâmetros, tais como temperatura e pH tenham também uma significativa influência (DELGADO *et al.*, 1999).

Além disso, as propriedades físico-químicas da turfa permitiram a remoção dos compostos odoríferos, bem como, a fixação de biomassa por *Thiobacillus*, uma bactéria oxidadora de enxofre. A oxidação biológica dos compostos de enxofre presentes na água bruta a sulfatos mostrou-se ser um importante mecanismo na filtração através da turfa. A eficiência obtida na remoção foi devida em sua maior parte à oxidação biológica por microrganismos inerentes ao meio, conforme já verificado por FURUSAWA *et al.* (1984), utilizando turfa irradiada com raios gama, constatando que entre 37 a 60% do enxofre total acumulado na turfa estava sob a forma de sulfato, sendo que seu percentual exato dependia da carga de H_2S . As condições de pH favoráveis ao desenvolvimento de uma grande população de bactérias situavam-se na faixa entre 6,2 e 7,0.

HAMMACK *et al.* (1994) reportaram que, no tratamento de águas residuárias de mineração através de um sistema biogênico e de calcário, o sulfeto de hidrogênio produzido biologicamente foi conduzido a um reator no qual o H_2S e os metais (Fe, Zn, Cu e Al) estavam em contato. Mais de 99,99% dos metais foram precipitados como sulfetos, conforme indicaram as análises de espécies metálicas e espécies de enxofre obtidas dos precipitados formados no reator.

3.2.1. Redução de sulfato em bioreatores metanogênicos - Toxicidade do sulfeto

De acordo com HULSHOFF-POL *et al.* (2001), o sulfeto, produzido pelas BRS e por fermentação de aminoácidos contendo enxofre, tem se demonstrado ser inibidor da

digestão anaeróbia (KARHADKAR *et al.*, 1987; HILTON & OLESZKIEWICZ, 1988; OUDE ELFERINK *et al.*, 1994). Seu acúmulo pode resultar numa inibição severa do processo de tratamento, e pode mesmo causar uma falência total do processo.

O efeito inibidor do sulfeto é presumível ser causado pelo H_2S não ionizado, porque somente moléculas neutras podem se difundir através da membrana celular. O H_2S pode interferir com o metabolismo assimilatório do enxofre, enquanto possivelmente também possa afetar o pH intracelular. Baixos valores de pH e baixas temperaturas aumentam a toxicidade bem como favorecem a formação de sulfeto não-ionizado.

Muito do que está contido na literatura publicada sobre a toxicidade do sulfeto, não leva em conta o pH e a adaptação, o que torna difícil as conclusões genéricas sobre os níveis de toxicidade. Desde que o sulfeto reage prontamente com a maior parte dos metais pesados para formar sulfetos metálicos insolúveis, a toxicidade do sulfeto está relacionada também com as concentrações de metais no lodo.

Comentam HULSHOFF-POL *et al.* (2001) acerca de estudos tanto sob condições mesofílicas como termofílicas, os quais mostraram que o lodo granular é menos inibido pelo H_2S do que lodos suspensos, em pH baixo ou neutro, ao passo que a inibição é muito similar em altos valores de pH (VISSER, 1995).

Em lodos suspensos, a inibição é determinada pela concentração de H_2S tanto em valores baixos como altos de pH (MCCARTNEY & OLESZKIEWICZ, 1993), e uma inibição de 50% das bactérias metanogênicas foi atingida em concentrações de H_2S na faixa entre 50 a 130 mg/L. Foi atingida uma inibição de 50% das bactérias metanogênicas em lodos granulares em concentrações de H_2S não-ionizado de 250 e 90 mg/L, em valores de pH de 6,4 a 7,2 e 7,8 a 8,0, respectivamente (KOSTER *et al.*, 1986). A inibição das *archaea* metanogênicas (AM) é maior do que a inibição de MRS

em valores de pH acima de 7,8. Numa faixa de pH mais baixa ($\text{pH} < 7,0$), não há muita diferença no grau de inibição (KOSTER *et al.*, 1986). Entretanto, esses dados têm sido obtidos em ensaios de batelada, os quais não são representativos para sistemas sob alimentação contínua.

As AM (*archaea* metanogênicas) são mais sensíveis do que os microrganismos fermentativos e acetogênicos à inibição pelo H_2S tanto em lodo suspenso (OLESZKIEWICZ *et al.*, 1989), como granular (SHIN *et al.*, 1995), com exceção do consórcio sintrófico para degradação do propionato, o qual é mais sensível.

Em um reator de leito fixo e redutor de sulfato tratando uma mistura de acetato e sulfato, a falência do processo ocorreu já em concentrações de H_2S acima de 50 mg/L (STUCKI *et al.*, 1993). Isto sugere uma susceptibilidade ainda maior dos microrganismos redutores de sulfato acetotróficos (MRSA).

Na faixa de pH entre 7,5 a 9,0, a inibição das MRSA pelo sulfeto é determinada pela concentração de sulfeto total mais do que pela concentração de H_2S , tanto em lodo floculento (OLESZKIEWICZ *et al.*, 1989), como em lodo granular (KOSTER *et al.*, 1986; VISSER, 1995). Além do pH, também a relação DQO/Sulfato influencia a susceptibilidade do lodo à toxicidade ao sulfeto, devido ao desenvolvimento de diferentes populações de bactérias (MCCARTNEY & OLESZKIEWICZ, 1991).

Na prática, o tratamento anaeróbio sempre é bem sucedido para águas residuárias em relações DQO/Sulfatos maiores que 10. Para tais águas residuárias a concentração de H_2S no reator anaeróbio jamais excederá o valor crítico presumido de 150 mg/L, devido ao efeito "stripping" da produção de biogás (RINZEMA & LETTINGA, 1988).

Sob relações DQO/sulfato menores que 10, têm sido reportadas falências nos reatores anaeróbios, enquanto em outros casos o processo se desenvolve com sucesso

quando precauções são tomadas a fim de prevenir a toxicidade do sulfeto. A Tabela 3.2 apresenta medidas para redução da concentração de sulfeto no reator, as quais permitem a integração de metanogênese e redução de sulfato.

Tabela 3.2 - Medidas para redução da concentração de sulfeto no reator.

Fonte: HULSHOFF-POL *et al.* (2001).

MEDIDA	PROCEDIMENTOS
A) Diluição da concentração Afluente de H ₂ S	A1 - Águas de processo isentas de sulfato A2 - Recirculação do efluente após um procedimento de Remoção do sulfeto por: A2.1) "Stripping" do sulfeto A2.2) Precipitação de sulfeto A2.3) Oxidação biológica do sulfeto a enxofre elementar Com oxigênio, nitrato ou luz solar. A2.4) Oxidação química a enxofre elementar A3 - Sulfato férrico, quelado. A4 - Sulfato férrico, reator de membrana extratora.
B) Diminuição da concentração de H ₂ S não-ionizada	B1 - Elevação do pH do reator B2 - Elevação da temperatura do reator B3 - Precipitação do sulfeto, por exemplo, com sais de ferro B4 - "Stripping" de líquido do reator utilizando: B4.1) Alto grau de mistura interna no reator B4.2) Recirculação do biogás após lavagem do mesmo B5 - Outro gás de "stripping" (por exemplo, N ₂ ou ar)
C) Separação da produção de H ₂ S e metanogênese	C1 - Digestão anaeróbia em 2 estágios C2 - Reator USSB (Upflow Staged Sludge Bed Reactor)
D) Inibição Seletiva de BRS	D1 - Análogos de sulfato (por exemplo: MoO ₄ ⁻²) D2 - Elementos de transição (por exemplo: Cu, Co, Zn ou Ni) D3 - Antibióticos

VIJAYARAGHAVAN & MURTHY (1997) relataram acerca da toxicidade do sulfeto como sendo um problema comum no tratamento anaeróbio de resíduos industriais (SCHELEGEL, 1964; KHAN & TROTTIER, 1978). Segundo os Autores, esta toxicidade pode ser devida ao fato de que a molécula neutra pode passar através da membrana celular mais facilmente do que a molécula carregada, através do processo de difusão ordinária. A toxicidade do sulfeto depende primariamente da concentração de H₂S livre (BAYLEY & OLLIS, 1977; SARNER, 1990). Concentrações de sulfeto solúvel variando entre 50 a 100 mg/L podem ser toleradas em um sistema de tratamento

anaeróbio sendo necessária pouco ou nenhuma adaptação. Sob operação contínua e alguma adaptação, podem ser toleradas concentrações de sulfetos solúveis acima de 200 mg/L, com nenhum efeito de inibição significativo no tratamento anaeróbio (SPEECE & PARKIN, 1983).

3.2.2. Redução termofílica de sulfato em reatores acidogênicos de lodo granular e capacidade de remoção de enxofre

LENS *et al.* (2001 a) investigaram o efeito de velocidade superficial de escoamento ascendente (V_{up}) na acidificação, redução de sulfato e capacidade de remoção de enxofre de um reator de manta de lodo granular de escoamento ascendente termofílico (55° C) e acidificante (pH 6,0). O desempenho, a produção de metabólitos e a remoção de sulfato de um reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) foram comparados ao de um reator anaeróbio de lodo granular e leito expandido (EGSB), sob várias relações DQO/Sulfato. Por meio de experimentos em batelada, também foram caracterizadas as propriedades metabólicas do lodo desenvolvido em ambos os tipos de reatores.

O estudo mostrou que a redução de sulfato ocorre em reatores de lodo granular durante a acidificação do amido e sacarose, a 55° C e pH 6,0. Isto confirma que os MRS podem metabolizar e crescer sob condições termofílicas (55° C) e acidogênicas (pH 6,0), como demonstrado por SIPMA *et al.* (1999). Além disso foi revelado que, independentemente da velocidade ascensional de líquido, a redução de sulfato foi o processo mais frágil entre todos os demais, limitando a máxima TCO aplicável aos reatores acidificantes de lodo granular, a menos de 40g DQO/L.d¹. Se a redução de sulfato, e portanto a remoção de enxofre não é o objetivo do tratamento, TCO's mais

altas ainda podem ser aplicadas a estes reatores. Neste último caso, as características granulares do lodo tornam-se o fator limitante.

3.2.3. Redução de Sulfato na fase de acidificação

É conhecido o papel chave do hidrogênio como doador de elétrons na redução de sulfato (WIDDEL, 1988). O hidrogênio mostrou-se ser o único substrato para a redução de sulfato, ao se tratar sacarose tanto sob condições anaeróbias mesofílicas (MIZUNO, TAKAGI & NOIKE, 1998) e termofílicas (SIPMA *et al.*, 1999).

No estudo de LENS *et al.* (2001), os MRS hidrogenotróficos desempenharam um papel chave, como indicado pela redução de sulfato e pela concentração de H_2 na fase gasosa de ambos os reatores (UASB e EGSB). Pelo fato do lactato constituir 30% da DQO afluente, é improvável que o hidrogênio tenha sido o único substrato na redução de sulfato, porque muitos MRS também metabolizam e crescem em lactato (WIDDEL, 1988). A natureza complexa e parcialmente não identificada do amido usado no referido estudo, não permitiu executar balanços adequados para os processos de produção e consumo de hidrogênio, de maneira que os tipos metabólicos dos MRS não puderam ser determinados.

A redução de sulfato no reator UASB diminuiu gradualmente de 100% para 40% durante o período de funcionamento do reator. Em contraste, os MRS presentes no reator EGSB foram muito mais severamente inibidas após o aumento da TCO para 40g DQO/L.d⁻¹, recuperando-se, porém, muito mais rapidamente em comparação com o reator UASB.

Desde que ambos os reatores foram inoculados com o mesmo lodo e alimentados com os mesmos substratos, é altamente improvável que espécies diferentes de MRS

estivessem presentes no reator UASB e no EGSB. O declínio gradual da redução de sulfato no reator UASB poderia estar relacionado à toxicidade crônica do H_2S presente. Nenhuma inibição aguda significativa durante a degradação do amido ou da sacarose foi observada sob concentrações de H_2S livre maiores que 180mg/L. Isto está de acordo com SIPMA *et al.* (1999), que observaram a não-ocorrência de inibição na degradação da sacarose sob concentrações de H_2S livre superiores a 300mg/L, em um reator UASB termofílico operando sob condições de carga e de operação similares.

Entretanto, a presença constante de H_2S livre, juntamente com o grande excesso de equivalentes redutores, deve haver contribuído como um fator de estresse crônico às populações bacterianas presentes no reator UASB, resultando em um declínio gradual da atividade dos MRS. No reator EGSB, a remoção de acetato pelas *archaea* metanogênicas (AM) acetoclásticas levou a baixas concentrações de acetato e H_2S . Portanto, condições menos severas prevaleceram, resultando em uma eficiência de redução de sulfato acima de 100% neste sistema.

Também no reator EGSB, uma população ativa de MRS desenvolveu-se. Isto contrastou com as observações sob condições mesofílicas, em que as MRS aderem fracamente ao lodo granular alimentado com ácidos graxos voláteis (AGV's), constatando-se, além disso, terem sido removidas seletivamente por lavagem, sob um incremento da velocidade ascensional (V_{up}) no reator mesofílico alimentado com ácidos graxos voláteis (AGV's), de 1m/h para 6m/h.

Foi demonstrado que os MRS crescem em uma pequena camada na periferia tanto de grânulos mesofílicos como termofílicos. Isto os faz mais susceptíveis de serem descartados quando os grânulos coalescem. Sob velocidades ascensionais (V_{up}) mais altas e, portanto, condições de maior turbulência do reator EGSB, a coalescência entre os grãos ocorre mais frequentemente em comparação com o reator UASB. Tal fato parece

diminuir os MRS presentes ou mesmo dispersos no reator. A posição dos MRS no interior do lodo do reator EGSB justificaria, segundo o autor, mais estudos utilizando técnicas específicas de detecção de MRS, como exemplo, sondas de rRNA.

3.2.4. Redução de sulfato e remoção de enxofre do H_2S

No estudo de LENS *et al.* (2001 a), a eficiência na redução de sulfato flutuou inicialmente entre 90 e 100% no reator UASB, mas uma vez atingida uma TCO de 40g/L.d^{-1} (DQO) no período entre o 42º e 52º dia de operação a eficiência na redução de sulfato decaiu para 74%; permaneceu em torno desse valor quando a TCO foi reduzida para 35g/L.d^{-1} (DQO), e decresceu para menos de 50% quando operando sob uma relação DQO/Sulfato de 8 (oito). A eficiência da redução de sulfato para o reator EGSB foi de cerca de 100% até o 43º dia, mas ao atingir a TCO de 40g/L.d^{-1} (DQO), a eficiência da redução de sulfato caiu rapidamente para 34%. Esta eficiência retornou para 95-100% quando a TCO retornou para o valor de 35g/L.d^{-1} (DQO), e permaneceu em 100%, ao se operar o sistema com uma alimentação apresentando relação DQO/Sulfato igual a 8 (oito).

A redução de sulfato foi acompanhada pela produção de H_2S dissolvido. Pode ser observado que, na faixa de pH entre 5,8 a 6,2 aplicada ao reator, cerca de 90 a 95% do sulfeto total estava presente sob a forma de H_2S (não dissociada e mais tóxica).

A concentração de sulfeto no efluente do reator UASB elevou-se gradualmente de 52mg/L até o 11º dia, para quase 121mg/L no período entre o 35º e o 43º dia. A partir do 75º dia em diante, a concentração de sulfeto efluente decresceu como resultado da eficiência de redução de sulfato mais baixa. No período entre o 43º e 52º dias, quando a TCO foi diminuída, a concentração de sulfeto efluente flutuou entre 62 e 132 mg/L . As

concentrações de sulfeto efluentes para o reator EGSB variaram entre 50 e 170 mg/L no período entre os dias 0 a 77. Após o 77º dia, a concentração de sulfeto efluente aumentou para 190 mg/L, ao operar sob uma relação DQO/Sulfato de 8 (oito).

Com base na produção total de biogás, na quantidade de H_2S no biogás (dado não apresentado por LENS *et al.* (2001 a) e na concentração afluyente de sulfato, foi calculada a eficiência de remoção dos compostos inorgânicos de enxofre presentes na água residuária. No reator UASB, um valor máximo de 25% da carga afluyente total de sulfato/enxofre ($SO_4^{-2}-S$) foi removida, quando operando-se numa relação DQO/Sulfato igual a 10. Após o 77º dia, quando a taxa de carregamento de sulfato (TCS) foi elevada para 4,6g $SO_4^{-2}.L^{-1}/d$, a eficiência de remoção sulfato/enxofre ($SO_4^{-2}-S$) aumentou para 32%. No reator EGSB, a produção total de gás foi muito maior, resultando em eficiências de remoção maiores que 75% no 37º dia, quando a taxa volumétrica de gás foi de 6,8 L/d. Entretanto, a eficiência de remoção sulfato/enxofre ($SO_4^{-2}-S$) flutuou consideravelmente, sendo em média de 25%.

3.2.5. Potencial da produção de gás para a remoção ("stripping") do H_2S "in situ"

O principal obstáculo para assegurar a eficiência de remoção de enxofre entre as fases acidogênica e metanogênica (ou estágios de um reator) está em assegurar uma completa redução de sulfato no primeiro estágio de acidificação. Na literatura, têm sido reportadas eficiências máximas de remoção de enxofre acima de 80 a 85%, e de 60%, para respectivamente, reatores acidogênicos mesofílicos e termofílicos. Neste estudo ficou demonstrado porém que, mesmo sob taxas volumétricas de produção de gás tão altas como 6 a 8 l/l.d¹ no reator EGSB, a quantidade de enxofre removida da água residuária não excedeu 50%.

Além da taxa de carregamento volumétrico de gás, também a taxa de carregamento específico de gás determinou a eficiência na remoção de H_2S . Apesar da produção volumétrica de gás muito menor no reator UASB, a remoção de H_2S neste reator foi mais eficiente se comparada com o reator EGSB, conforme indicado pelas taxas de carregamento de gás mais baixas necessárias à obtenção de uma dada eficiência de remoção de enxofre.

Isto deve ser devido às diferenças no tamanho da bolha de gás produzida ou na força motriz relativa à transferência de massa líquido/gás para o H_2S , entre o reator UASB e o reator EGSB. Uma força motriz de transferência de massa mais baixa pode ser esperada no reator EGSB, assim como a diferença relativa entre a bolha de gás e as velocidades de escoamento ascendente de líquido (V_{up}) é menor neste mesmo reator, comparando-se com o reator UASB (V_{up} líquida de 6,8 m/h e 1,0 m/h, respectivamente). A esse respeito, reatores em escala de laboratório apresentam taxas de carregamento de gás mais baixas comparados com os reatores em escala plena, devido aos efeitos de diminuição de escala.

LENS *et al.* (2001 a) concluíram que, a produção de metano no reator EGSB resultou em taxa volumétrica de produção de gás mais alta (acima de $8,6 \text{ l/l.d}^1$), conduzindo a eficiências de remoção de H_2S maiores (acima de 75%). Entretanto, com base nas taxas específicas de carregamento de gás, a eficiência de remoção de H_2S foi mais alta. Assim, a taxa específica superficial de carregamento de gás é um parâmetro de projeto de importância primordial para a otimização da eficiência de remoção do H_2S nos reatores de lodo granular acidificantes.

3.3. CONCENTRAÇÃO DE SULFATO E RELAÇÕES DQO/SULFATO

A extensão na qual a redução de sulfato pode contribuir para a mineralização da matéria orgânica depende de diversos fatores, tais como: a relação DQO/Sulfato, a concentração de sulfato, a composição da água residuária afluente e fatores ambientais como o pH e a temperatura (VISSER, 1995). Tem sido reportado que a relação DQO/Sulfato é um dos fatores-chave na competição entre os MM e os MRS (COLLERAN, FINNEGAN & LENS, 1995). Até recentemente, considerava-se que uma relação DQO/Sulfato maior que 10 fosse um pré-requisito para o sucesso do tratamento anaeróbio. Pensava-se que relações mais baixas seriam prejudiciais à metanogênese porque produziriam concentrações excessivas de sulfeto no reator. Entretanto, HILTON & ARCHER (1988), MÉNDEZ *et al.* (1989), e DERYCKE & PIPYN (1990), relataram acerca de tratamentos bem sucedidos sob relações DQO/Sulfato de 8, 5 e 3, respectivamente.

Sob concentrações de sulfato suficientemente altas, os MRSA podem competir com os MMA e tornarem-se as espécies dominantes. Ao contrário, o crescimento dos MRSA será limitado sob baixas concentrações de sulfato, as quais poderiam permitir que os MMA competissem com os MRSA. Adicionalmente ao efeito direto da concentração de sulfato na velocidade de crescimento dos MRSA, diferentes tipos metabólicos de MRSA poderão competir pelo sulfato disponível, sob baixas concentrações de sulfatos. Os MRSA são fracos competidores em relação aos MRS degradadores de H₂ ou propionato (LAANBROEK *et al.*, 1984), o que é devido em parte à pouca capacidade de aproveitamento do sulfato pelos MRSA. Além disso, com exceção das espécies de *Desulfobacter* especializadas, o rendimento no crescimento de MRS completamente oxidativos, com acetato como substrato exclusivo, é geralmente baixo, comparado com outros substratos (WIDDEL & HANSEN, 1992). Consequentemente, os MRS são aptos

para oxidar H_2 e propionato sob baixas concentrações de sulfatos ou altas relações DQO/Sulfato, enquanto o acetato é principalmente deixado para os MMA. De fato, os MMA predominam nas relações DQO/Sulfato que excedem a 2,7, ao passo que os MRSA tornam-se os organismos predominantes nas relações DQO/Sulfato abaixo de 1,7 (CHOI & RIM, 1991). Em relações DQO/Sulfato intermediárias (entre 1,7 e 2,7), os MMA e os MRSA competem entre si ativamente pelos substratos disponíveis.

Também HILTON & OLESZKIEWICZ (1988) reportaram sobre a importância da relação DQO/Sulfato, e observaram que sob valores maiores que 1,6 o lactato foi degradado principalmente por via metanogênica, enquanto que sob valores menores que 1,6 a sulfetogênese tornou-se o processo dominante. LENS *et al.* (1998) comentaram que, ao lado do pH, a relação DQO/Sulfato também influencia a susceptibilidade de lodos à toxicidade pelo sulfeto, o que é devido às populações bacterianas presentes. MCCARTNEY & OLESZKIEWICZ (1993) observaram o acúmulo de propionato em concentrações de H_2S excedendo a 110 mg/L, e uma maior inibição dos MRS em relação aos MM durante a degradação do lactato por um lodo floculento cultivado em lactato e acetato (relação DQO/Sulfato igual a 3,7). Em contraste, para um lodo que cresceu sob relações DQO/Sulfato de 1,6 e 0,8, não ocorreu acúmulo de propionato em concentrações de H_2S acima de 325 mg/L, e os MRS foram menos sensíveis ao sulfeto do que os MM (MCCARTNEY & OLESZKIEWICZ, 1993). Essas diferenças na tolerância ao sulfeto foram atribuídas ao desenvolvimento de um consórcio sintrófico de bactérias mais frágil sob relações DQO/Sulfato mais elevadas, em contraste com populações de MRS mais tolerantes ao sulfeto em lodos cultivados sob relações DQO/Sulfato menores ou iguais a 1,6. Neste último caso, a degradação de acetato foi a etapa que mais sofreu inibição pelo sulfeto, fato também observado em culturas mistas

de bactérias (UBEROI & BHATTACHARYA, 1995) e em lodo granular sulfetogênico (OMIL *et al.*, 1996, 1997).

Ainda de acordo com RINZEMA & LETTINGA *et al.* (1988), a avaliação das possibilidades de utilização em escala plena do tratamento metanogênico para águas residuárias ricas em sulfatos levou ao desenvolvimento de modelo matemático baseado em equilíbrios físico-químicos, considerando que a concentração de H_2S não devia exceder a 150 mg/L a fim de se obter um processo metanogênico estável (SPEECE, 1983). A validação dos modelos de cálculo com dados de literatura mostrou que para relações DQO/Sulfato maiores que 10 o tratamento anaeróbio é desenvolvido com sucesso de tal modo que, para estas águas residuárias, a concentração de H_2S no reator nunca deverá exceder o valor crítico presumido de 150 mg/L. Sob relações DQO/Sulfato maiores que 10, têm sido relatadas deficiências de processo nos reatores anaeróbios, enquanto em outros casos o processo é bem sucedido somente quando precauções são tomadas com a finalidade de se prevenir a toxicidade do sulfeto. Essas precauções têm por objeto reduzir a concentração de sulfeto no reator, ou, isolar o processo de produção do sulfeto.

LENS *et al.* (1998) mencionam que a completa remoção de sulfato somente torna-se possível se quantidades suficientes de hidrogênio forem geradas, o que implica em relações DQO/Sulfato relativamente altas nas águas residuárias.

Novamente SIPMA *et al.* (1999), realizando experimentos em dois reatores UASB sob condições termofílicas com águas residuárias parcialmente acidificadas concluíram que:

a) A redução termofílica (55° C) de sulfato desenvolveu-se sob condições ácidas (pH 6,0);

b) Os equivalentes reduzidos necessários à redução de sulfato são canalizados predominantemente via hidrogênio, o qual é gerado durante a acidificação da sacarose. Assim, a máxima capacidade de redução de sulfatos é determinada pela taxa de carregamento específico de sacarose aplicada.

c) Um “stripping” eficiente do H_2S produzido, somente poderá ser esperado sob taxas de produção de biogás suficientemente altas ($\geq 20 \text{ l.l.d}^{-1}$).

ISA *et al.* (1986 a) afirmaram que relações DQO/Sulfato menores que 2,0 determinam o predomínio dos microrganismos redutores de sulfato (MRS). Além disso, considerou que taxas de carregamento orgânico (TCO's) mais baixas tendem a favorecer o predomínio dos MRS, ao passo que taxas de carregamento orgânico (TCO's) mais elevadas levam ao predomínio dos microrganismos metanogênicos (MM). CALLADO (1992) realizou pesquisa com reator UASB em escala de laboratório, variando as relações DQO/Sulfato entre 58,0 e 0,2, e constatou que na relação de 0,2 e concentração de sulfatos de 10.000 mg/L, houve inibição da atividade metanogênica de 40% e inibição na remoção de DQO de apenas 16,5%. Portanto, não ocorreu inibição completa da metanogênese, nem mesmo sob uma relação DQO/Sulfato igual a 0,2.

De acordo com VELA *et al.* (1999), existem inúmeras controvérsias sobre a hipótese de que a relação DQO/Sulfato por si só constitua um parâmetro determinante da predominância da redução de sulfato sobre a metanogênese, ou vice-versa.

CADAVID (1997) efetuou estudo em escala de laboratório com reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), variando as relações DQO/Sulfato entre 249,0 e 4,3, e constatou que houve equilíbrio entre as populações de MRS e MM, concluindo que, sob as condições estabelecidas no estudo, a metanogênese e a redução de sulfato não foram processos excludentes. CADAVID (1997) afirmou também que, os resultados apresentados na literatura acerca do efeito das relações DQO/Sulfato nos processos

anaeróbios são contraditórios. Enquanto alguns autores reportaram sobre a competição entre microrganismos redutores de sulfato (MRS) e microrganismos metanogênicos (MM), outros reportaram acerca das relações sintróficas entre os dois grupos de bactérias.

CHOI & RIM (1991) observaram que os MRS e os MM eram muito competitivos sob relações DQO/Sulfato entre 1,7 a 2,7. Observaram também que os MM prevaleciam em relações DQO/Sulfato mais altas, enquanto os MRS predominavam quando esta relação decrescia. Ao contrário, PRASAD *et al.* (1991) observaram que os MM prevaleciam em relações DQO/Sulfato ao redor de 1,0. Já CALLADO & FORESTI (1992), observaram que a relação DQO/Sulfato não era um parâmetro decisivo para o desempenho de um Reator Anaeróbio Ascendente de Manta de Lodo (UASB), desde que o reator foi capaz de apresentar alta eficiência de remoção de DQO mesmo sob relações DQO/Sulfato mais baixas. A Tabela 3.3 apresenta um resumo dos resultados obtidos nos estudos de alguns autores, acerca das relações DQO/Sulfato.

Tabela 3.3 - Resumo das Relações DQO/Sulfato estudadas por autores diversos

<u>AUTOR</u>	<u>RELAÇÃO DQO/SULFATO</u>
RINTALA <i>et al.</i> (2002) -----	→ 1,87 (Águas residuárias de mineração)
LETTINGA (1998) -----	→ Remoção completa de sulfatos só é possível com suficiente H ₂ sob relações mais altas.
SPEECE (1996)) -----	→ 0,67 (Nesta relação ocorreria redução total de sulfatos.)
MIZUNO <i>et al.</i> (1994) -----	→ 2,7 a 6,0 (Ótimo da produção de metano)
PRASAD (1991) -----	→ MM prevaleceram em relações de ~ 1,0
CHOI & RIM (1991) -----	→ 1,7 a 2,7 (Tanto os MRS como os MM foram muito competitivos).
MCCARTNEY & OLESZKIEWICZ (1991) -----	→ 3,7 (Os MM prevaleceram sobre os MRS em meio contendo lactato/acetato).
DERYCKE & PIPYN (1990) -----	→ 3,0 (Tratamento bem sucedido).
MÉNDEZ (1989) -----	→ 5,0 (Tratamento bem sucedido)
HILTON & ARCHER (1988) -----	→ 8,0 (Tratamento bem sucedido)
HILTON & OLESZKIEWICZ (1988) -----	→ > 1,6 : Lactato foi degradado via MM < 1,6 → Sulfetogênese foi dominante
SILVA <i>et al.</i> (2002) -----	→ 0,5; 0,8; 1,3 (com adição de etanol: tratamento bem sucedido)
VELA <i>et al.</i> (1999) -----	→ 22,59; 4,78; 2,27; 1,26; 0,81; 0,39 (Inibição moderada da conversão de matéria orgânica)
MAREE & STRYDOM (1985) -----	→ 1,39 (águas de mineração, tendo açúcar como fonte de carbono)
OBS.: De um modo geral, para relações DQO/Sulfato > 10,0 -----	→ O tratamento desenvolveu-se com sucesso até concentrações de H ₂ S iguais ou menores que 150mg/L.

SILVA (1999), desenvolveu pesquisa com a finalidade de se verificar a viabilidade do emprego da redução de sulfato por processo biológico no tratamento de despejos com altos teores de ânion. Os ensaios experimentais foram realizados numa

indústria química fabricante de peróxidos orgânicos que gera sulfato em seu despejo líquido na concentração variável entre 12.000 e 35.000 mg/L. Um reator anaeróbio de leito fixo e escoamento horizontal em escala piloto com volume total de 94,2 litros recheado com cubos de espuma de poliuretano de 1 cm³, foi utilizado para tratar parte da água residuária gerada pela indústria. O reator foi alimentado em regime descontínuo, em 5 bateladas, com água residuária diluída. A eficiência de redução de sulfato e de remoção de matéria orgânica expressa como Demanda Química de Oxigênio (DQO) em função da relação DQO/Sulfato foram avaliadas em cada batelada.

O efeito da adição de etanol sobre redução do sulfato também foi avaliado. Numa segunda etapa, alimentou-se o reator em regime semi-contínuo, com água residuária industrial bruta, contendo alta concentração de sulfato. Os resultados obtidos nos experimentos indicaram que a adição de etanol estimulou o crescimento de bactérias redutoras de sulfato, as quais predominaram em relação aos organismos metanogênicos mesmo sob condição de baixas relações DQO/Sulfato (0,5, 0,8 e 1,3). A eficiência máxima obtida foi de 97% na redução de sulfato durante a fase de operação em regime descontínuo e 93% durante a operação do reator em regime semi-contínuo.

A influência da relação DQO/Sulfato sobre os parâmetros cinéticos de consumo de substrato foi avaliada por VELA *et al.* (2002), pela utilização de um reator diferencial preenchido com matrizes de espuma de poliuretano, retiradas de um reator anaeróbio de escoamento horizontal e biomassa imobilizada (HAIB). Foram realizados experimentos com substrato sintético contendo glicose, acetato de amônio e metanol, além de bicarbonato de sódio. Micronutrientes foram providos pela adição de sais e metais-traço obtidos de soluções-estoque. A demanda química de oxigênio (DQO) afluente foi mantida constante tanto quanto possível, em torno de 2000 mg/L em todos os experimentos. Os reatores foram submetidos a concentrações afluentes de sulfato a partir

de 100 mg/L até 2800 mg/L. Os parâmetros cinéticos aparentes de primeira ordem (K_1^{APP}) decresceram de valores a partir de $1,96 \times 10^{-4}$ até $1,55 \times 10^{-4} \text{ L.mg SSV}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$, à medida que a relação DQO/Sulfato decresceu de 22,6 até 0,8. A inibição progressiva, mas moderada, da conversão de matéria orgânica observada, indica que altas concentrações de sulfato podem ser acomodadas em reatores HAIB, mesmo sob baixas relações DQO/Sulfato.

TUPPURAINEN *et al.* (2002) utilizaram reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB) para avaliação de um processo anaeróbio de alta taxa e redutor de sulfato, visando o tratamento de águas residuárias de mineração contendo metais e sulfato. Quatro reatores UASB simultâneos (R1, R2, R3 e R4) inoculados com diferentes inóculos (lodo granular mesofílico de 2 reatores UASB, um deles tratando água residuária de serraria) e operando sob diferentes cargas orgânicas, foram alimentados por 95 dias com água residuária sintética, consistindo de glicose e sulfato. Em todos os reatores ocorreu a remoção de 23 a 72% do sulfato e de 12 a 93% da DQO. Em seguida, 2 reatores U1 e U2 foram alimentados com águas residuárias de mineração (tendo zinco como metal principal) por 77 dias sob um TDH menor que 8 horas. A relação DQO/Sulfato para a alimentação (1,87), foi ligeiramente mais elevada do que aquela reportada para o ótimo da redução de sulfato com várias águas residuárias (relações DQO/Sulfato de 0,57; 1,5 e abaixo de 1,6, segundo WIDDEL, 1998; MCCARTNEY *et al.*, 1989; GUNDRY *et al.*, 1989, respectivamente), enquanto eram menores que o ótimo reportado para a produção de metano (mais alta que 2,7 a 6,0, segundo MIZUNO *et al.*, 1994).

O efeito do sulfato sob uma relação DQO/Sulfato de 4, exercido sobre o desempenho operacional de reatores anaeróbios híbridos (RAH) tratando águas residuárias de melaços, foi investigado por COLLERAN & PENDER (2002) sob

condições mesofílicas (37°C) e termofílicas (55°C), numa pesquisa em escala de laboratório de longa duração (1081 dias). A presença de sulfato reduziu a eficiência de remoção de DQO sob condições mesofílicas e termofílicas. A 55°C, os níveis de acetato no efluente foram constantemente maiores do que 4000 mg/L, indicando que os microrganismos metanogênicos termofílicos acetotróficos (MMTA) ou os microrganismos redutores de sulfato (MRS), não tenham se desenvolvido sob as condições aplicadas.

Em condições mesofílicas, a metanogênese é dominante sob relações DQO/Sulfato afluente acima de 10:1, enquanto que a sulfetogênese prevalece sob relações DQO/Sulfato abaixo de 1:1 (VISSER, 1995). Contudo, a maioria das águas residuárias industriais contendo sulfato apresenta relações DQO/Sulfato entre estes extremos, resultando então em ativa competição entre MRS, microrganismos metanogênicos e microorganismos acetogênicos. COLLERAN & PENDER (2002) tinham também por objetivo comparar as conseqüências destas interações competitivas, sob condições mesofílicas e termofílicas e diferentes taxas de carregamento volumétrico. Os reatores anaeróbios híbridos, anteriormente descritos por PENDER (2000), foram alimentados com uma solução diluída de melaços de açúcar de beterraba, numa concentração de 12 Kg DQO/m³, a 37°C, sob um tempo de detenção hidráulica (TDH) inicial de 8 dias. Este TDH inicial foi diminuído para 48 horas após 37 dias, resultando numa taxa de carregamento volumétrico (TCV) de 6 Kg DQO/m³.d¹. O afluente ao reator R2 foi suplementado com sulfato de magnésio (MgSO₄.7H₂O), a fim de fornecer uma concentração de sulfato de 3g/L a partir do 113º dia de operação em diante (relação DQO/Sulfato igual a 4), sendo que o reator R1 serviu como reator de controle livre de sulfato, ao longo de todo o experimento.

Após um período inicial de partida de 37 dias, os reatores R1 e R2 foram operados sob uma taxa de carregamento volumétrico (TCV) de $6\text{Kg DQO/m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ e TDH de 48h, sob condições mesofílicas (37°C). No 100º dia de operação, a eficiência de remoção da DQO solúvel atingiu mais de 90% em ambos os reatores, sendo que as concentrações de acetato e propionato no efluente foram menores que 150 mg/L e o biogás produzido apresentou um conteúdo de metano maior que 50%.

Este alto nível de performance operacional foi mantido pelo R1 durante a fase mesofílica do experimento e se equiparou bem com outros estudos reportados, nos quais se utilizou reatores híbridos para o tratamento de águas residuárias de melaço (COLLERAN *et al.*, 1994). No 113º dia o afluente ao R2 foi suplementado com sulfato (3g/L), de forma a se obter uma relação DQO/Sulfato afluente de 4. O sulfato foi detectado pela 1ª vez no efluente no dia 116, e no 128º dia, 91% do sulfato efluente estava sendo removido. Isto indica claramente que os MRS estavam presentes na biomassa do R2 antes da adição de sulfato, e sugere o envolvimento dos MRS fermentativos ou acetogênicos no processo de digestão anaeróbia em ausência de sulfato. Durante os 80 dias subsequentes, a eficiência de remoção da DQO solúvel no R2 gradualmente decresceu para aproximadamente 75%, o que foi correlacionado com um aumento das concentrações efluentes de acetato e propionato a níveis maiores que 350 mg/L.

COLLERAN & PENDER (2002) elevaram a temperatura para 55°C em uma só etapa, nos dias 141 e 241 no R1 e R2, respectivamente, sem alteração da TCV ou do TDH. O conteúdo de metano no biogás do R1 decresceu imediatamente de 59% para 23%. A eficiência de remoção da DQO solúvel no R1 decresceu rapidamente para 25% no 146º dia, e isto foi associado com elevações nas concentrações efluentes de acetato e propionato, respectivamente para 3693 mg/L e 776 mg/L. A recuperação completa do

processo foi gradual, e níveis elevados destes AGV's persistiram no efluente do reator até o dia 400, até que por este tempo decresceram para concentrações menores que 250mg/L e 200 mg/L, respectivamente. O desempenho em estado estacionário subsequente mantido por R1 numa TCV de 6Kg DQO/m³.d⁻¹ atingiu aproximadamente 80% da eficiência de remoção da DQO solúvel, com um conteúdo de metano no biogás maior que 45%.

Embora este resultado tenha indicado a viabilidade de uma digestão termofílica estável para águas residuárias de melaços complexos, a eficiência operacional foi consideravelmente menor do que a obtida sob condições mesofílicas, o que é um dado consistente com outros trabalhos relatados (DINSDALE *et al.*, 1997; DURAN & SPEECE, 1997).

COLLERAN & PENDER (2002) perceberam que a elevação de temperatura no R2 foi acompanhada por uma diminuição do conteúdo de metano no biogás de cerca de 10%, um aumento dos níveis de acetato e propionato no efluente para os valores máximos de 5.270 mg/L e 567 mg/L, respectivamente, e uma redução na eficiência de remoção de DQO solúvel de 34%. Foi observada uma quase total cessação na redução de sulfato, com a elevação das concentrações efluentes de sulfato para 2.978 mg/L no dia 281. Em contraste com o R1, a recuperação do processo de digestão termofílico no R2 foi somente parcial e estabilizou-se a partir do 400º dia em diante, com uma eficiência de remoção da DQO solúvel de aproximadamente 45%, um conteúdo de metano no biogás de 20 a 25%, e concentrações de acetato persistentemente elevadas, em torno de 4.000 mg/L. São consistentes com os resultados de outros pesquisadores (COLLERAN *et al.*, 1998) tais concentrações efluentes altas, durante o tratamento termofílico de águas residuárias contendo altos teores de sulfato. A recuperação do processo de remoção de

sulfato no R2 foi quase completa no 400º dia, com níveis de sulfato efluente diminuindo para menos de 200 mg/L, quando da conclusão do processo termofílico.

Do dia 579 ao 958, a TCV aplicada a ambos os reatores foi elevada de modo escalonado a partir de 6,0 para 48,0 Kg DQO/m³.d⁻¹, pela redução do TDH de 48 para 6 h. Não houve mudança significativa no desempenho operacional de ambos os reatores quando a TCV foi elevada até 18 kg DQO/m³.d⁻¹. Entretanto, a redução final para um TDH de 6 h resultou numa diminuição significativa no desempenho do R1, em particular.

Medidas de remediação tomadas no 959º dia (diminuição da TCV para 18Kg DQO/m³.d⁻¹, e aumento do TDH para 18h), resultaram em melhoria imediata na eficiência de remoção da DQO, a qual manteve-se em ambos os reatores, até a conclusão do experimento no dia 1081.

Os ensaios de AME (Atividade Metanogênica Específica) e RES (Redução Específica de Substrato) realizados na conclusão do processo mesofílico, revelaram que os microrganismos metanogênicos acetoclásticos (MMA) foram responsáveis pela utilização de acetato na biomassa do R2. Não ocorreu degradação de acetato quando o ácido bromoetano sulfônico (ABES) foi incluído nos testes "*in vitro*", sugerindo que não houve desenvolvimento de uma população de MRS capaz de degradar acetato, na biomassa do R2.

Contrastando com isso, embora uma população ativa de microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos (MMH) tenham sido encontrados permanecendo no R2, os resultados dos estudos sobre competição sugeriram fortemente o desenvolvimento e a dominância de microorganismos redutores de sulfato hidrogenotróficos (MRSH) no R2, quando da finalização do processo mesofílico. Os últimos resultados encontrados estavam de acordo com a maioria dos estudos (VISSER, 1995; COLLERAN *et al.*,

1998) e podem estar relacionados com os parâmetros cinéticos mais favoráveis para os MRS, ou ao fato de que os MRS mantenham a concentração de hidrogênio no reator abaixo do valor limiar para os microrganismos metanogênicos (OUDE ELFERINK *et al.*, 1994). Os dados de literatura referentes aos resultados da competição mesofílica pelo acetato durante o tratamento de águas residuárias contendo sulfato são contraditórios, com uma predominância de MM (OUDE ELFERINK, 1998; COLLERAN *et al.*, 1998; DE SMUL *et al.*, 1999) e MRS (ALPHENAAR *et al.*, 1993; VISSER, 1995) sendo reportada. A alta relação DQO/Sulfato aplicada, aliada à baixa afinidade dos MRS por acetato em relação a outros substratos, pode explicar a inabilidade dos MRS para prevalecerem sobre os MMA, na pesquisa realizada por COLLERAN & PENDER (2002).

Os ensaios de AME e RES para o lodo do R2 tendo acetato como substrato, na finalização do processo termofílico, foram caracterizados por longas fases lag e baixas taxas de utilização de substrato e de produção de metano, ambas na presença e ausência de sulfato. Estes resultados estiveram de acordo com as altas concentrações de acetato efluente associadas à operação termofílica do R2. A ausência dos microrganismos metanogênicos acetotróficos (MMA) e dos MRS na biomassa termofílica do R2 pode ser atribuível à inibição pelo sulfeto, do desenvolvimento dos microrganismos metanogênicos acetoclásticos termofílicas no lodo de inóculo, ou à inabilidade dos MRSA (microrganismos redutores de sulfato acetotróficos) para competir com outros MRS (microrganismos redutores de sulfato) pelo sulfato disponível. Contrastando com os dados do lodo mesofílico, os MRSH (microrganismos redutores de sulfato hidrogenotróficos) mostraram desempenhar um papel menos importante na conversão do hidrogênio pelo lodo termofílico do R2, tanto na presença como na ausência de sulfato. Os resultados obtidos sugerem que os MMH (microrganismos metanogênicos

hidrogenotróficos) foram responsáveis pelo volume de conversão de hidrogênio pela biomassa termofílica do R2.

Concluíram COLLERAN & PENDER (2002) que a inclusão de sulfato sob uma relação DQO/Sulfato igual a 4 reduziu o desempenho operacional mesofílico dos RAH's tratando águas residuárias de melaço, de 90% para 75% sob o TDH e TCV aplicados. Na presença de sulfato, os MMA (microrganismos metanogênicos acetotróficos) foram exclusivamente responsáveis pela conversão de acetato, enquanto que os MRS (microrganismos redutores de sulfato) predominaram sobre as MMH na competição pelo hidrogênio. O tratamento termofílico foi caracterizado por uma eficiência de tratamento mais baixa e concentrações de AGV's mais altas do que sob as condições mesofílicas correspondentes, tanto na presença como ausência de sulfato afluente. Na relação DQO/Sulfato aplicada, o acetato foi muito pobremente degradado a 55° C, e os MMA não foram detectadas com o uso de técnicas moleculares, quando da finalização do processo termofílico, no reator alimentado com sulfato. Contrastando com o resultado da competição a 37° C, os MMH superaram os MRS na competição pelo hidrogênio durante a operação termofílica do reator alimentado com sulfato. Isto foi refletido na emergência e dominância, ao fim do processo termofílico a 55°C, da bactéria *Methanobacterium thermoautotrophicum*, na biomassa do R2.

3.4. ASPECTOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA REDUÇÃO DE SULFATO - ÊNFASE EM REATORES DE LEITO FIXO

3.4.1. Transferência de massa em sistemas biológicos heterogêneos (líquido-sólido)

De acordo com BARBOSA (2002), o uso de sistemas biológicos heterogêneos para tratamento de esgoto tem aumentado significativamente nos últimos anos. Em consequência, os conceitos de transferência de massa que antes apenas eram utilizados em processos bioquímicos industriais, passaram a ter grande importância.

A velocidade global de reação, em sistemas reacionais heterogêneos, é função de uma grande quantidade de variáveis. Entre essas variáveis estão as velocidades de transferência de massa e de reações bioquímicas, que devem ser analisadas sob o aspecto da etapa limitante. O conhecimento dos fenômenos de transferência de massa, que atuam em sistemas com células imobilizadas, é de fundamental importância para sua otimização. O entendimento desses fenômenos contribui para a execução de projetos racionais de sistemas biológicos (ZAIAT, 1996).

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

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

- transporte de produtos do interior para a superfície externa do catalisador;
- transporte de produtos da interface fluido-sólido para o meio líquido.

Para reatores operados com sulfato em excesso, a limitação de sulfato dos MRSA e a competição por sulfato entre diferentes tipos de MRS são provavelmente menos importantes. Entretanto, as limitações de transferência de massa podem criar ainda uma limitação da presença de sulfato nas camadas profundas de um biofilme anaeróbio ou grânulo. Um biofilme achatado de somente poucas centenas de micrômetros de espessura, tornou o sulfato presente limitado no líquido sobrenadante a concentrações abaixo de 50 mg/L (NIELSEN, 1987). Para grânulos de reatores UASB, OVERMEIRE *et al.* (1994) calcularam que a limitação de sulfato no grânulo pode ocorrer no líquido sobrenadante em concentrações de cerca de 300 mg/L, mas a profundidade de penetração do sulfato também depende do tamanho do grânulo e da taxa de redução de sulfato. Por conseguinte, os MM devem proliferar em partes da biomassa que apresentem limitação de crescimento pela presença de sulfato.

Foi verificado em relação aos reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF), que a resistência à transferência de massa externa é extremamente dependente da velocidade superficial de líquido (V_s). E ainda mais, constatou-se que a resistência à transferência de massa na fase líquida é extremamente alta, o que conduziu à conclusão que este pode ser um dos mais importantes fatores a limitar a velocidade global de reação em reatores anaeróbios de células imobilizadas (ZAIAT *et al.*, 1996 b). Porém, os dados também permitem inferir que a resistência à transferência de massa no RAHLF poderia ser minimizada pela operação do mesmo sob altas velocidades de escoamento superficial de líquido (V_s). Portanto, seria possível que o processo fosse otimizado pelo controle deste parâmetro, o que foi posteriormente demonstrado através de estudo realizado por SARTI (1998).

3.4.2. Efeito da Resistência Externa à Transferência de Massa

De acordo com ZAIAT *et al.* (1997), a resistência à transferência de massa externa, em reatores de leito fixo, pode ser o principal fator que afeta a velocidade dos processos anaeróbios.

A velocidade de transferência de massa torna-se importante em reatores heterogêneos, uma vez que solutos movem-se de uma fase para outra (ATKINSON, 1974). Em sistemas sólido-líquido, as velocidades específicas de reação podem ser reduzidas devido às limitações de transferência de massa nas fases líquida e sólida. No entanto, existem casos em que as limitações à transferência de massa podem aumentar a velocidade global de reação. Isto pode ocorrer quando há inibição por algum componente do substrato, ou quando a velocidade de reação depende de alguma propriedade afetada pelos produtos formados, tal como o pH (ATKINSON & MAVITUNA, 1987). A limitação à transferência externa pode ser melhorada pelo aumento da velocidade superficial de líquido (RYU *et al.*, 1984). Portanto, é importante a quantificação das resistências intra e extra-particular, e sua minimização, quando possível.

Ainda de acordo com VELA (1999), uma das questões não resolvidas, a respeito da influência da resistência externa à transferência de massa nos processos anaeróbios, diz respeito à possibilidade de obter-se menor velocidade de conversão de substrato, na condição de resistência mínima à transferência externa. Essa condição ocorreria, por exemplo, se o fluxo de substrato, para o interior das biopartículas, na ausência de resistência externa à transferência de massa, provocasse a geração de uma quantidade de ácidos orgânicos maior que a assimilável pelos MM. Por esse motivo, um certo grau de resistência externa à transferência de massa poderia ser benéfico ao processo, adequando

o fluxo do substrato à capacidade de assimilação da biomassa metanogênica. Segundo o Autor, esse aspecto ainda não teria sido investigado em profundidade, em reatores de leito fixo, na degradação de matéria orgânica. Não haveria referência, na literatura, de que tenha sido investigado em relação ao efeito do íon sulfato nesses reatores.

A obtenção de parâmetros cinéticos, em processos anaeróbios utilizando células imobilizadas, não é simples, já que os fenômenos de transferência de massa interferem nesses parâmetros, resultando na obtenção de parâmetros cinéticos aparentes e não intrínsecos, como seria desejado (ATKINSON, 1974). Não é raro, na literatura, a apresentação de parâmetros cinéticos aparentes, obtidos como sendo intrínsecos. A utilização desses parâmetros, em projetos ou programas de simulação e otimização, causam enormes erros, já que trazem, embutidos em si, os parâmetros de transferência de massa, que são dependentes das condições de operação. Dessa forma, torna-se importante a obtenção de parâmetros cinéticos intrínsecos ou, pelo menos, uma correlação entre parâmetros cinéticos aparentes e as condições de operação do sistema.

3.5. INTEGRAÇÃO ENTRE OS CICLOS DO ENXOFRE E DO NITROGÊNIO

Segundo FERNANDEZ-POLANCO *et al.* (2001), os processos bioquímicos envolvidos na degradação anaeróbia de diferentes espécies químicas tais como compostos de nitrogênio, carbono e enxofre podem ser representados por mecanismos de oxidação-redução ou de aceptores-doadores de elétrons. Os valores teóricos da energia livre de Gibbs (ΔG°) calculados a partir de dados termodinâmicos indicam a viabilidade das reações. As interações C - S e C - N são bem conhecidas, mas há uma falta de informações sobre a interação N - S, a qual pode ser interpretada como um processo de denitrificação autotrófica por meio do uso de compostos de enxofre.

A transformação anaeróbia de nitratos usando compostos de enxofre reduzidos pode ser aplicada considerando que o nitrato age como aceptor de elétrons, enquanto compostos de enxofre reduzidos são os doadores de elétrons.

Uma nova interação N - S em condições anaeróbias (ORP = -425mV), foi observada experimentalmente durante o tratamento de águas residuárias industriais ricas em nitrogênio orgânico e sulfato. Os balanços de massa para diferentes compostos de enxofre e nitrogênio nas fases líquida e gasosa indicaram claramente uma evolução incomum. Uma porcentagem importante do nitrogênio entrando no reator como NTK foi removida da fase líquida, aparecendo como N₂ na fase gasosa. Simultaneamente, apenas parte do sulfato presente no início no afluente apareceu como sulfeto no efluente ou como sulfeto de hidrogênio no gás. Estas observações experimentais podem sugerir uma nova interação biológica anaeróbia N - S envolvendo a oxidação anaeróbia de amônio e redução de sulfato simultâneas, sendo doador de elétrons o íon amônio, e sulfato o aceptor de elétrons.

Também FERNANDEZ *et al.* (2001) reportaram acerca de resultados similares quando da operação de reatores anaeróbios fluidizados contendo carvão ativado e zeólitas naturais e tratando vinhaça, sob taxas de carregamento orgânico acima de 10g DQO/L.d. Seus resultados foram especialmente surpreendentes devido à concentração de sulfeto muito baixa, detectada no efluente e no biogás. Na temperatura de operação a reação química entre o carvão ativado granular ou zeólitas e os compostos de enxofre e nitrogênio da vinhaça não foi detectada.

Os valores de potencial redox calculados para as meias-reações de redução de nitrogênio a amônia, e sulfato a enxofre elementar em pH = 8,0 estão entre -330 e -360 mV, sendo valores próximos ao ORP típico da metanogênese em processos anaeróbios,

indicando que os três processos: metanogênese, redução de sulfato e oxidação de amônia podem coexistir juntos em um ambiente anaeróbio (ver Figuras 3.3 e 3.4).

FERNANDEZ-POLANCO *et al.* (2001) operaram um reator anaeróbio de leito fluidizado e carvão ativado granular tratando vinhaça oriunda de uma destilaria de etanol derivado de melaços de açúcar de beterraba, por 250 dias e sob três diferentes TCO's (Taxa de Carregamento Orgânico).

O reator apresentou bom desempenho em termos de remoção de matéria orgânica e produção de metano, mas apresentou um comportamento anômalo em termos de uma alta concentração não usual de nitrogênio molecular e baixa concentração de H_2S no biogás. As análises dos diferentes compostos de nitrogênio e enxofre e os balanços de massa destas espécies nas fases líquida e gasosa, indicaram claramente uma evolução incomum para o nitrogênio e o enxofre presentes no reator. Mais de 55% do Nitrogênio Total Kjeldhal (NTK) e mais de 80% do enxofre, presentes na fase líquida, desapareceram. Isto caracteriza o oposto de quaisquer resultados previamente reportados na bibliografia, onde a maior parte das referências indica que a evolução esperada para a degradação da matéria orgânica em condições anaeróbias, cessa na formação de nitrogênio amoniacal e uma possível redução de sulfato a S^{2-} (fase líquida) e H_2S (fase gasosa). O novo processo anaeróbio de remoção de NTK, amônia e sulfato postulado, pareceu ter seguido o mecanismo descrito na Equação 3.5.

Esta reação bioquímica global pode ser obtida pela combinação de 3 reações envolvendo a formação de nitrito e a reação anammox, descritas nas Equações 3.6 a 3.8.

O ciclo do enxofre oferece possibilidades para integrar a remoção de nitrogênio no processo de tratamento, sendo que a remoção simultânea de compostos nitrogenados e sulfurosos tem sido reportada em condições anóxicas (HULSHOFF-POL *et al.*, 1998). Neste sentido, o sulfeto pode ser o doador de elétrons, reoxidado a S⁰ ou sulfato pela bactéria *Thiobacillus denitrificans*, utilizando nitrato como acceptor de elétrons. Este tipo de denitrificação reduz os requisitos globais de carbono em uma planta de remoção de nutrientes. Os microrganismos redutores de sulfato (MRS) assimilatórios também podem estar envolvidas em rotas de denitrificação alternativas, uma vez que alguns MRS podem usar nitrato, ao invés de sulfato, como acceptor final de elétrons (WIDDEL, 1988).

Também PERCHERON *et al.* (1999) aceitaram a possibilidade da denitrificação anaeróbia de nitrato utilizando compostos reduzidos de enxofre como aceptores de elétrons, sendo que neste processo tais compostos são parcialmente oxidados a enxofre elementar, sulfito, tiosulfato, tritionato, tetracionato e/ou completamente oxidados a sulfato. Por outro lado tem sido reportado que a amônia pode ser oxidada a gás nitrogênio em condições anóxicas, tendo nitrito ou nitrato como acceptor de elétrons (MULDER *et al.*, 1995; VANDERGRAAFF *et al.*, 1995; VAN DONGEN *et al.*, 2000). Entretanto, compostos não-sulfurosos parecem desempenhar um papel importante na oxidação anaeróbia de amônia, ou no chamado processo anammox, no qual nitrito é convertido a gás nitrogênio com amônio como doador de elétrons, sob condições anóxicas (VAN DONGEN *et al.*, 2000).

Afirmaram FERNANDEZ-POLANCO *et al.* (2001) que até o momento de sua pesquisa, as interações comumente encontradas entre o ciclo do enxofre e do nitrogênio em ecossistemas microbianos, estão de acordo com as observações relatadas em tratamentos anaeróbios convencionais de efluentes contendo altas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio e sulfatos (LENS & HULSHOFF-POL, 1998 b).

KLEEREBEZEM & MENDEZ (2002), descreveram um esquema alternativo para o tratamento completo de águas residuárias ricas em substratos orgânicos, amônia (ou nitrogênio orgânico), e sulfato ($0,3 - 1,0\text{g S/L}$), resultantes da utilização de água do mar, contendo, portanto, alta concentração de sais, a exemplo daquelas geradas em indústrias de processamento de peixes enlatados. O biogás gerado durante o pré-tratamento anaeróbio destas águas é rico em sulfeto de hidrogênio, o qual necessita ser removido para possibilitar a aplicação do biogás. A eliminação do nitrogênio é obtida tradicionalmente pela nitrificação e desnitrificação subsequentes, do efluente do reator anaeróbio. Alternativamente, o sulfeto de hidrogênio no biogás pode ser aplicado como um doador de elétrons numa etapa de pós-denitrificação autotrófica.

Estudos experimentais iniciais em reatores de leito fixo foram conduzidos utilizando-se sulfeto de sódio e nitrato como um par doador-aceptor de elétrons. Os resultados revelaram que somente capacidades volumétricas moderadas de tratamento (menores que $1,0\text{g NO}_3^- \text{-N/L.dia}^{-1}$) podiam ser conseguidas. Balanços de massa sugeriram a ocorrência de uma oxidação incompleta do sulfeto a enxofre elementar, limitando a retenção de biomassa e a capacidade de tratamento do reator.

KLEEREBEZEM & MENDEZ (2002), sugeriram que futuros estudos devem esclarecer as questões concernentes à formação de produtos resultantes da oxidação do sulfeto, e à caracterização cinética detalhada do processo e formação de produtos durante a oxidação anóxica de sulfeto, como passos necessários a fim de obter maiores vislumbres dos aspectos microbianos do processo e tornar possível a otimização do mesmo, concluindo que, do ponto de vista do balanço de massa para o biogás gerado durante o pré-tratamento das águas residuárias do processamento industrial de peixe enlatado, o biogás poderá conter suficiente quantidade de sulfeto de hidrogênio, de forma a realizar o processo de desnitrificação. Além disso, a análise dos parâmetros

cinéticos obtidos da literatura não revelou claramente haver limitações à aplicabilidade do processo. Os experimentos iniciais indicaram que a denitrificação em presença de sulfeto como doador de elétrons pode ser obtida em taxas moderadas nos bioreatores de leito fixo, porém a operação de bioreatores de alta taxa não poderia ser obtida devido ao acúmulo de enxofre elementar no reator.

Segundo RODRIGUÉZ-MARTINEZ *et al.* (2002), a cinética de vários processos de digestão anaeróbia, incluindo denitrificação, redução de sulfato e metanogênese em reatores de batelada, bem como em reator UASB, alimentados com águas residuárias provenientes de matadouros, ainda não está completamente investigada. Como nestas águas quantidades consideráveis de nitrato e sulfato estão presentes, é importante estimar a influência destes substratos na biometanização das mesmas. Tomando seis reatores de batelada com 120 ml de volume total e 40 ml de volume operacional cada (incluindo 5 ml de lodo granular), alimentou-os com águas residuárias, elevou a concentração para 29 g/L, alimentando em paralelo mais 2 reatores de batelada, um deles nesta concentração, e outro com 29 g/L (DQO) + 1g/L de sulfato (relação DQO/Sulfato = 29). A atividade metanogênica e a velocidade de reação aumentaram proporcionalmente ao aumento na DQO afluyente, mas a atividade metanogênica foi menor nos digestores alimentados com as águas contendo sangue concentrado, embora a DQO afluyente fosse mais alta. Para todos os digestores, a concentração de biomassa foi mantida constante.

Baseado na equação utilizada para calcular a cinética neste estudo (FIESTAS *et al.*, 1990):

$$G = G_m [1 - e^{-K_{at}t}] \quad (3.9), \text{ onde:}$$

G = volume de metano produzido (em ml) no tempo t (em dias);

G_m = máximo volume de metano acumulado num tempo de digestão infinito, e sendo G_m o produto da concentração inicial de substrato (S_0) e o coeficiente de rendimento do produto (Y_p) : $G_m = S_0 Y_p$;

K_a = constante cinética aparente, que inclui a concentração de biomassa (x): $K_a = K_x$, temos que, os resultados obtidos sob a concentração de DQO mais alta (12,3 g/L) pareceram indicar que a velocidade de formação de metano poderia ser influenciada pelas diferentes concentrações de DQO, não exibindo portanto, o padrão característico de um modelo linear.

Inversamente, o nitrogênio molecular apareceu primeiramente entre todos os aceptores de elétrons presentes no sistema, tornando-se usualmente detectável durante as primeiras 10 h de incubação. Isto, segundo RODRIGUÉZ-MARTINEZ *et al.* (2002), está de acordo com os primeiros relatos de WESTERMANN & AHRING (1987), e LENS *et al.* (1998 a), os quais mostraram que, caso haja presença de nitratos, estes são os primeiros aceptores de elétrons usados durante a digestão anaeróbia. Posteriormente, foi observada a formação de H_2S , indicando a sequência de redução de sulfato após o desaparecimento de íons nitrato. Uma descrição do ciclo do enxofre e nitrogênio integrados e do ciclo de enxofre pode ser vista na Figura 3.3 e 3.4, respectivamente, de acordo com LENS & KUENEN (2001 b).

A redução de sulfato reduziu a produção de metano, ou como consequência de competição devida à maior afinidade ao sistema de hidrogenase, ou por causa da inibição da atividade das bactérias metanogênicas na presença de H_2S (WESTERMANN & AHRING, 1987). No reator UASB (volume: 14 l; altura: 1,70 m; diâmetro interno: 10,5 cm, provido de camisa de água quente para controle de temperatura; inóculo: água residuária de matadouro, diluída a $37 \pm 2^\circ C$, por 30 dias) o qual foi alimentado continuamente com a água residuária

Figura 3.3 - Integração dos Ciclos do Enxofre e Nitrogênio (LENS e KUENEN, 2001 b).

Figura 3.4: Ciclo do enxofre (LENS & KUENEN, 2001 b).

3.6. MICROBIOLOGIA E ECOLOGIA MICROBIANA: ÊNFASE EM REDUÇÃO DE SULFATO E REATORES DE LEITO FIXO E ALTA TAXA

Os microrganismos redutores de sulfato (MRS) constituem um grupo de microorganismos que possui a habilidade de utilizar o sulfato como aceptor final de elétrons, tendo sido encontradas desde em culturas psicrófilas, até em culturas hipertermofílicas (REES *et al.*, 1995), e em meios com concentrações de cloreto de sódio

a partir de níveis de potabilidade, até concentrações hipersalinas (HANSEN,1994; REES *et al.*,1995).

Segundo MERKEL *et al.* (1999), o maior inconveniente para a aplicação dos processos anaeróbios no tratamento de águas residuárias é a complexa e interdependente comunidade bacteriana que reage de modo altamente susceptível às variações repentinas na composição do substrato, pH e temperatura, e a certos tóxicos ou compostos inibidores. Baixas velocidades de crescimento significam lenta recuperação após choques tóxicos ou sobrecargas, e requerem uma retenção eficaz de biomassa. Como em todas as reações biologicamente intermediadas, o desempenho da tecnologia de tratamento é sempre uma função do número de células ativas e viáveis existentes e de bem balanceada biocenose.

A compreensão da ecologia microbiana de microorganismos envolvidos no processo de digestão anaeróbia é essencial para tornar possível o controle efetivo da partida e operação dos bioreatores anaeróbios. Entretanto, o conhecimento microbiano sobre ecofisiologia e afiliação filogenética referente às populações microbianas e aos processos bioquímicos envolvidos, está principalmente restrito aos resultados baseados em estudos de cultivo (CHARTRAIN *et al.*, 1987; ZHANG & NOIKE, 1994).

Concluíram MERKEL *et al.* (1999) que a dinâmica das populações microbianas presentes nos reatores anaeróbios são dirigidas pela composição do substrato e pelo tempo de retenção de sólidos (em dias), conforme ficou demonstrado pela Técnica F.I.S.H. (Fluorescence *in situ* Hibridization), bem como por modelos matemáticos representativos dessa dinâmica, sendo a combinação de ambos uma nova e promissora ferramenta na investigação de culturas anaeróbias mistas complexas, e de suas interações com fatores operacionais e ambientais.

Pesquisa realizada por OKABE *et al.* (1999) acerca da ecologia microbiana dos MRS em biofilmes analisados através de microeletrodos e da técnica F.I.S.H., mostraram que a redução de sulfato ocorreu em uma zona estreita, restrita à parte intermediária das camadas do biofilme anóxico. A comparação da distribuição vertical dos MRS no biofilme, determinada pela técnica F.I.S.H. e técnicas de determinação de Número Mais Provável (NMP) de bactérias, corresponde bastante com a zona de redução determinada pelas medidas efetuadas com microeletrodos. As taxas de redução de sulfato sofreram diminuição quando da adição de nitrato, como resultado do aprofundamento e da compressão da zona de redução de sulfato, e da diminuição da atividade específica no interior do biofilme.

Também SEKIGUCHI *et al.* (1999) constataram, a partir de estudos realizados através da Técnica F.I.S.H.-16S rRNA por Oligonucleotídeos Marcados, que em grânulos de lodo mesofílico e termofílico provenientes de reatores UASB estavam presentes bactérias da espécie *Desulfobulbos*, sendo que as células detectadas estavam localizadas nas camadas externas das seções dos grânulos mesofílicos examinados (35⁰ C). A água residuária utilizada no experimento continha aproximadamente 300 mg/L de propionato e 80 mg/L de sulfato, sendo que cerca de 3% da DQO global removida teria sido oxidada via redução de sulfatos. Por consequência, concluiu-se que as células detectadas contribuíram para a oxidação do propionato associada à redução do sulfato.

COLLERAN & PENDER (2002), avaliando o desempenho operacional de reatores anaeróbios híbridos (RAH) tratando águas residuárias de melaços sob condições mesofílicas (37⁰C) e termofílicas (55⁰ C), observaram através da análise por 16SrDNA do lodo de inóculo e da biomassa do reator, realizada por ocasião da conclusão dos processos mesofílicos (37⁰C) e termofílico (55⁰C), que os MM dominantes presentes na conclusão do processo termofílico em ausência de sulfato afluente foram assemelhadas

com *Methanocorpusculum parvum*, e foram capazes de crescer tanto na presença de acetato como de hidrogênio. Em contraste, um organismo rigorosamente relacionado com *Methanobacterium thermoautotrophicum* foi a bactéria metanogênica dominante, presente no reator alimentado com sulfato na conclusão do processo termofílico.

3.6.1. Competição entre microrganismos redutores de sulfato (MRS), microorganismos metanogênicos (MM) e microrganismos acetogênicos (MA)

Os microrganismos sempre requerem um doador de elétrons e uma fonte de carbono para o crescimento celular. Na maioria dos casos estes dois papéis são exercidos por um composto (por exemplo, etanol, ou um ácido graxo volátil de cadeia curta); entretanto, algumas espécies são capazes de utilizar hidrogênio como um doador de elétrons e CO₂ como fonte de carbono. Substratos simples, como ácidos graxos de cadeia curta, hidrogênio e etanol, podem ser diretamente utilizáveis pelos MRS. Em contraste, compostos orgânicos mais complexos, tais como proteínas e carboidratos, têm de primeiramente ser submetidos a hidrólise e fermentação pelas bactérias acidogênicas, antes que o carbono possa ser utilizado pelos MRS (KNOBEL & LEWIS, 2002)

De acordo com HULSHOFF POL *et al.* (2001), em ambientes onde o sulfato está presente, os MRS irão competir contra o consórcio metanogênico por substratos comuns como o hidrogênio, acetato e metanol. Comparadas com os MM, os MRS são muito mais versáteis. Compostos como propionato e butirato, os quais requerem consórcios sintróficos em ambientes metanogênicos, podem ser degradados discretamente por espécies simples de MRS. As propriedades cinéticas dos MRS, MM e MA podem ser usados para prever as consequências da competição por estes substratos comuns (LOVLEY *et al.*, 1982; KRISTJANSSON *et al.*, 1982).

Em sedimentos marinhos e de águas doces o acetato é consumido principalmente pelos MRS quando há presença de sulfato suficiente (BANAT *et al.*, 1981; ISA *et al.*, 1986a; WINFREY & ZEJKUS, 1977; SMITH & KLUG, 1981). Entretanto, para digestores anaeróbios é menos claro como o acetato é degradado. Uma conversão completa do acetato pelas *archaea* metanogênicas (AM), mesmo em presença de excesso de sulfato, tem sido reportada (ISA *et al.*, 1986a; QATIBI *et al.*, 1990, VISSER *et al.*, 1993a ; UEKI *et al.*, 1988, 1989; YODA *et al.*, 1987). Entretanto, em alguns estudos foi encontrada uma predominância de BRS degradadoras de acetato (GUPTA *et al.*, 1994; RINZEMA, 1988; VISSER, 1995). Um estudo realizado por SCHÖNHEIT *et al.* (1982), indicou que a predominância de *Desulfovibrio postgatei* em sedimentos marinhos podia ser explicada por sua mais elevada afinidade por acetato do que por *Methanosarcina barkeri*. Entretanto, em bioreatores, *Methanosarcina sp.* estão presentes em altos números somente quando os reatores são operados sob alta concentração de acetato ou sob um baixo pH (GROTENHUIS, 1992).

Afirmaram HULSHOFF-POL *et al.* (2001) que, em bioreatores anaeróbios geralmente as *Methanosaeta sp.*, são consideradas as mais importantes AM acetoclásticas (GROTENHUIS, 1992; MAC LEOD *et al.*, 1990; MORVAI *et al.*, 1992; NISHIO *et al.*, 1993). Estas têm uma afinidade pelo acetato mais elevada que *Methanosarcina sp.*; seu K_s está em torno de 0,4 mM (JETTEN *et al.*, 1992). Duas espécies de BRS abundantes e degradadoras de acetato, *Desulforhabdus amnigenus* e *Desulfovibrio acetoxidans* (OUDE ELFERINK *et al.*, 1995, 1999), possuem propriedades cinéticas apenas ligeiramente melhores do que as *Methanosaeta sp.*

Juntando todas as informações cinéticas, parece que a taxa de crescimento dos MRS degradadores de acetato é apenas ligeiramente maior do que os MM. Portanto, pode-se esperar que o número de células inicial relativo afete o resultado dos

experimentos de competição (OMIL *et al.*, 1998). Este é em particular o caso do lodo metanogênico de bioreatores onde a maior parte da biomassa microbiana pode consistir de *Methanosaeta*. Quando bioreatores metanogênicos são alimentados com sulfato, os poucos MRS degradadoras de acetato iniciais têm de competir contra imensos números de espécies de *Methanosaeta* acetoclásticas. VISSER (1995) simulou a competição utilizando uma taxa específica máxima de crescimento celular de 0,055 e 0,07 dia⁻¹ para os microrganismos metanogênicos e redutores de sulfato, respectivamente, um valor de Ks para acetato de 0,08 e 0,4 mM respectivamente, e diferentes relações iniciais de microrganismos. Iniciando com uma relação de metanogênicos/redutores de sulfato de 10⁴, já seria necessário um ano para que o número de MRS degradadores de acetato e o número dos MM degradadores de acetato se tornasse o mesmo. Contudo, os experimentos de VISSER (1995) em reatores UASB por um período longo, mostraram que os MRS são capazes de vencer a competição com os MM.

Por outro lado, VIEIRA *et al.* (2001) estudaram as populações de microrganismos presentes em um reator UASB utilizado no tratamento de águas residuárias de uma indústria de gelatina, e verificaram que o número de populações de grupos tróficos presentes em ordem decrescente de dominância eram os microrganismos hidrolíticos e acetogênicos numa concentração de 10⁶, e microrganismos redutores de sulfato numa concentração de 10⁵.

Afirmaram TUPPURAINEN *et al.* (2002) que, nos estudos de reatores em geral, o H₂ é usado freqüentemente pelos microrganismos redutores de sulfato (MRS) (CHANG *et al.*, 2000; HARADA *et al.*, 1994), o que talvez esteja relacionado com parâmetros cinéticos mais favoráveis, ou com o fato de que os MRS possam manter a concentração de hidrogênio no reator abaixo do nível limiar para os MM (WIDDEL, 1988). Por outro lado, a competição entre os MM e os MRS pelo acetato tem sido

verificada como imprevisível (YODA *et al.*, 1987). Os fatores reportados como capazes de afetar tal competição compreendem, por exemplo, composição e concentração de substrato, natureza do inóculo, e a relação DQO/Sulfato (revista por LENS *et al.*, 1998). Além disso, tem sido reportado (WIDDEL, 1988; HARADA *et al.*, 1994) que é necessário um longo período de tempo para que os MRS possam sobrepujar os MM na competição por acetato, no lodo usado.

SAWAYAMA *et al.* (2001) investigaram a dinâmica das populações de microrganismos fototróficos num reator LUASB (Lighted Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor), o desempenho do reator no tratamento de águas residuárias sob condições anaeróbias, e a produção de poli- β -hidroxibutirato (PHB), na presença de luz e alto teor de sulfato. O PHB faz parte do grupo dos polihidroxialcanoatos (PHAs), que são compostos renováveis utilizados como matéria prima para a produção de plásticos biodegradáveis que têm por finalidade a prevenção da poluição ambiental. Este composto é geralmente sintetizado e acumulado pelas bactérias durante o estresse metabólico causado pelas condições de limitação de nutrientes na presença de excesso de carbono, e deve ser responsável pela formação de mais do que 80% da biomassa de bactérias púrpuras não-sulfúreas.

O crescimento de bactérias fototróficas foi induzido a partir de grânulos presentes no reator, o qual foi alimentado com um meio ácido contendo compostos orgânicos e sulfato (141,7 mg.S/L) e exposto à luz. O espectro de absorção *in vivo* e uma contagem de colônias sugeriram que as populações de *Rhodopseudomonas palustris* e *Blastochloris sulfoviridis* presentes no reator LUASB alimentado com um meio contendo 574,4 mg S/L de sulfato e exposto à luz, foram menores do que aquelas que foram alimentadas com um meio contendo 1,0 ou 141,7 mg S/L de sulfato, sob condições paralelas. As eficiências de remoção de amônio e fosfato no reator UASB

alimentado com o meio contendo 141,7 mg S/L de sulfato, e exposto à luz foram maiores que as eficiências obtidas em condições paralelas mas em ausência de luz. A diferença de resultados obtidos nas corridas experimentais na presença de luz ou na ausência desta, sugeriram que as eficiências de remoção dos íons amônio e fosfato foram melhoradas em função do aumento da quantidade de biomassa de bactérias fototróficas no reator LUASB sob condições de alta concentração de sulfatos.

As taxas de produção aproximadas de PHB, das células bacterianas recuperadas do efluente do reator LUASB contendo 141,7; 283,5 ou 574,4 mg S/L de sulfato, foram de 1,0 a 2,9 mg/L de reator. d⁻¹, e o conteúdo estimado de PHB baseado em biomassa bacteriana seca foi de 1,4 a 3,6%. O estudo realizado por SAWAYAMA *et al.* (2001), bem como estudos anteriores, sugeriram a utilidade do reator LUASB para a produção de PHB a partir de águas residuárias sob concentrações relativamente baixas de sulfato.

GONZALEZ-GIL *et al.* (2001) examinaram a ultraestrutura e propriedades metabólicas de agregados mesofílicos presentes em reatores EGSB tratando águas residuárias de cervejaria. Os agregados apresentaram uma atividade metanogênica muito alta em acetato e uma conformação semelhante à de cachos. Apesar da baixa concentração afluente de sulfato (0 a 120mg/L), o lodo continha também uma população substancial de microrganismos redutores de sulfato (MRS). O arranjo em forma de cachos poderia ser um arranjo celular ótimo para associações sintróficas. A degradação anaeróbia do etanol, principal componente das águas residuárias de cervejaria, a acetato e H₂ é termodinamicamente desfavorável sob condições-padrão ($\Delta G^{\circ} = +9,6$ kJ/mol). A reação ocorre somente com a associação sintrófica de bactérias produtoras de H₂ etanol-acetogênicas (como por exemplo, *Pelobacter sp.*, ou microrganismos redutores de sulfato na ausência de sulfato) e tanto microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos como acetoclásticos.

PLUMB *et al.* (2001) utilizando-se da técnica FISH, caracterizaram as populações microbianas presentes em um reator ABR (Anaerobic Baffled Reactor) tratando, com êxito, águas residuárias contendo corantes industriais. As águas residuárias produzidas durante a fabricação de corantes alimentícios contendo muitos diferentes corantes à base de nitrobenzeno e outros compostos corantes, foi descolorida e degradada sob condições sulfetogênicas e metanogênicas. O uso de métodos moleculares com a finalidade de descrever as populações microbianas mostrou que um grupo diverso de *Bacteria* e *Archaea* estava envolvido neste processo de tratamento. A técnica FISH associada com análises de rRNA (utilizadas pela primeira vez neste tipo de estudo) mostrou que, membros da subclasse gama da classe *Proteobacteria*, e bactérias do filo *Cytophaga-Flexibacter-Bacteroides*, juntamente com microrganismos redutores de sulfato (MRS), eram membros proeminentes de uma população bacteriana mista. Os autores sugeriram que os MRS, ou mais acuradamente, os microrganismos sulfetogênicos, juntamente com um microrganismo metanogênico relativamente pouco estudado, *Methanomethylovorans hollandica*, tenham contribuído consideravelmente no processo de tratamento através da metabolização de grupos sulfonato associados a corantes, e pela subsequente conversão de compostos de enxofre a dióxido de carbono e metano.

Relatam PLUMB *et al.* (2001), que a contagem realizada no reator mostrou que espécies de *Desulfovibrio* compreendiam uma considerável proporção da comunidade microbiana em cada um dos compartimentos do mesmo, na altura do 100º dia de operação. O papel preciso dos MRS nas amostras estudadas não foi claramente definido, embora o sulfeto seja capaz de reduzir quimicamente corantes à base de nitrobenzeno. Tais microrganismos são comumente detectados em reatores anaeróbios, e sua abundância tem se demonstrado variável dependendo do nível de sulfato presente

(GODON *et al.*, 1997; MERKEL *et al.*, 1999). As fontes de sulfato usadas comoceptor final de elétrons no reator ABR foram provavelmente os compostos presentes no meio sintético afluente (concentração: 50 mg/L) e o despejo contendo corantes (concentração acima de 1770 mg/L). As diluições utilizadas para o despejo contendo corantes (1:20, e depois 1:10) resultaram em um nível afluente combinado de sulfato menor que 250 mg/L. Embora esta concentração de sulfato seja maior que 100 mg/L, considerada limitante para a redução de sulfato (OVERMEIRE *et al.*, 1994), parece improvável que seja suficiente para explicar a produção de sulfeto observada no reator ABR e a elevação de 2,5 vezes no número de MRS. As contagens realizadas demonstraram que haveria condições favoráveis para a sulfetogênese nos dois primeiros compartimentos do reator ABR.

Comentam PLUMB *et al.* (2001) que a gama de compostos conhecidos por serem utilizados como aceptores de elétrons pelas bactérias sulfetogênicas tem sido ampliada. Somando-se ao sulfato e sulfito, outros íons inorgânicos, tais como nitrato, nitrito e cromato, e moléculas orgânicas, tais como fumarato e o ácido taurino sulfônico, podem servir como aceptores finais de elétrons (LAUE *et al.* 1997; LIE, LEADBETTER and LEADBETTER, 1998; LIE *et al.*, 1999).

A redução de sulfonatos por MRS sugere que este metabolismo compreende uma parte significativa do ciclo global do enxofre, particularmente em ecossistemas como sedimentos e solos de florestas, que contém acima de 50% de seu enxofre na forma de sulfonatos (KERTESZ, 1999). Muitos corantes tipicamente encontrados em despejos industriais são corantes sulfonatados. Portanto, tais despejos fornecem uma fonte considerável de sulfonatos que podem ser usados como aceptores finais de elétrons. Membros do gênero *Desulfovibrio* e *Bilophila wadsworthia* estão entre a lista crescente de bactérias que têm sido demonstradas como redutoras de sulfonatos (LAUE *et al.*,

1997; LIE *et al.*, 1999). Contagens indicaram que outras espécies de MRS também reduzem sulfonatos. LIE *et al* (1998) sugeriram que a clivagem da ligação carbono-enxofre dos sulfonatos é uma etapa de ganho de energia que resulta no acúmulo de tióis antes da conversão final a sulfeto. Apesar do metabolismo dos sulfonatos sob condições anaeróbias não estar totalmente compreendido, parece que as MRS podem ajudar tanto diretamente (via redução de sulfonatos) como indiretamente (via produção de sulfetos), na degradação global dos despejos contendo corantes. Na Tabela 3.4, podem ser visualizadas as propriedades cinéticas de microrganismos metanogênicos e sulfetogênicos acetotróficos, de acordo com HULSHOFF-POL *et al.*(2001).

Tabela 3.4 - Constantes cinéticas dos microrganismos metanogênicos e sulfetogênicos acetotróficos.

Fonte: HULSHOFF-POL *et al.*(2001).

MICRORGANISMOS	$\mu_{\text{máx}}$ (dia ⁻¹)	$V_{\text{máx}}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g proteína}^{-1}$)	K_M (mM)	Valor limiar (μM)
<u>Metanogênicos acetotróficos:</u>				
<i>Methanosarcina sp.</i>	0,5 - 0,7		3,0	200-1.200
<i>Methanosaeta sp.</i>	0,1 - 0,3	32 - 170	0,4-0,7	7-70
<u>Sulfetogênicos acetotróficos:</u>				
<i>Desulforhabdus amnigenus</i>	0,1 - 0,2	21 - 35	0,2 - 1	< 15
<i>Desulfobacca acetoxidans</i>	0,3 - 0,4	29 - 57	0,1 - 1	< 15

3.7. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES METABÓLICAS DOS MICRORGANISMOS REDUTORES DE SULFATO - MRS

Os bioreatores para tratamento anaeróbio de águas residuárias contém ecossistemas complexos nos quais há numerosas espécies de microrganismos. Em tais culturas mistas, os MRS podem competir, na presença de sulfato, com os MM e microrganismos acetogênicos obrigatórios produtores de hidrogênio, pelos substratos disponíveis. A importância desta competição intensifica-se com o decréscimo da relação DQO/Sulfato na água residuária. O resultado desta competição determinará em que extensão são produzidos os sulfetos e metano, que são os produtos finais dos processos anaeróbios de mineralização.

Caso a matéria orgânica seja oxidada via redução do sulfato, 8 (oito) elétrons podem ser aceitos para cada molécula de sulfato. Devido ao fato de uma molécula de oxigênio poder admitir somente 4 (quatro) elétrons, a capacidade aceptora de elétrons de 2 moles de oxigênio será igual à de 1 mol de sulfato, sendo esta de 0,67 g de O_2 por grama de sulfato. Isto significa que, para águas residuárias com relação DQO/Sulfato de 0,67, há, teoricamente, sulfato disponível suficiente para remover por completo a matéria orgânica (DQO) via redução de sulfato. Para relações DQO/Sulfato menores que 0,67, a quantidade de matéria orgânica é insuficiente para uma redução completa do sulfato presente e quantidades extras de substrato deverão ser adicionadas, caso a remoção de sulfato seja o objetivo do tratamento. Ao contrário, para águas residuárias com uma relação DQO/Sulfatos maior que 0,67, a remoção completa da matéria orgânica só poderá ser obtida se, juntamente com a redução de sulfato, ocorrer também a metanogênese.

Em adição à redução de sulfato, a redução de sulfito e tiosulfato é também muito comum entre os MRS (WIDDEL & HANSEN, 1992). Detectou-se que alguns MRS são capazes de utilizar oxigênio, apesar de classificados como microrganismos anaeróbios estritos. Até aqui, entretanto, o crescimento aeróbio de culturas puras de MRS não tem sido demonstrado (DANNENBERG *et al.*, 1992). A habilidade dos MRS de realizar a redução de sulfato sob condições aeróbias (CANFIELD & DE MARAIS, 1991; FRUND & COHEN, 1991) permanece, contudo, intrigante, e poderia ser de significado para a engenharia.

LENS *et al.* (2001 a) verificaram, de maneira interessante, que a presença de sulfato sob uma relação DQO/Sulfato igual a 10 não afetou negativamente a granulação em um reator UASB. Similarmente, SIPMA *et al.* (1999), obtiveram boa granulação sob condições similares com uma água residuária numa relação DQO/Sulfato de 6,7.

Nos trabalhos de BORREGO *et al.* (1997), foram estudados os efeitos exercidos sobre o processo metanogênico pela adição de diferentes materiais suporte para lodos domésticos (diabásio e PVC), suplementados por teores diferentes de acetatos e sulfatos. Observou-se que microrganismos redutores de sulfato (MRS) competem com microrganismos metanogênicos (MM) pelo acetato e hidrogênio, sendo que os primeiros dispõem de mecanismos mais especializados para a captura desses compostos no meio.

Segundo BORREGO *et al.* (1997), é por esta razão que, sob altas concentrações de acetato e baixas concentrações de sulfato (cerca de 100 e 1 mM, respectivamente), não haverá competição entre microrganismos metanogênicos (MM) e microrganismos redutores de sulfato (MRS), de tal forma que a redução de sulfatos até mesmo causa o direcionamento do fluxo de transferência de elétrons através da metanogênese, mediante a degradação microbiana de ácidos voláteis (UEKI & UEKI, 1990; UEKI *et al.*, 1992). Também YODA *et al.* (1987), previamente reportaram acerca

de baixas produções de metano em concentrações de 10 a 20 mM de sulfato, sendo que os MM competiam com os MRS sob uma concentração em torno de 300 mM de acetato.

Contudo, sob altas concentrações de sulfato (entre 10 e 20 mM) sua redução pode substituir a metanogênese. Além disso, sob altas concentrações de ambos os ânions, um efeito sinérgico poderia ser produzido, e o metabolismo dos microrganismos redutores de sulfato (MRS) poderia provocar a formação de uma alta concentração de produtos ácidos, e uma diminuição nos valores de pH (abaixo de pH = 6,0), para ambos os suportes testados. Estudos prévios mostraram uma relação entre a toxicidade do sulfeto de hidrogênio, sulfeto total, pH e a temperatura (KOSTER *et al.*, 1986). Por outro lado, VISSER *et al.* (1993 b), trabalhando sob temperaturas termofílicas (55° C), e KOSTER *et al.* (1986), sob condições mesofílicas, demonstraram que para lodos granulares pré-cultivados na presença de sulfato, o efeito tóxico do sulfeto de hidrogênio livre sobre a atividade metanogênica acetoclástica depende do valor de pH, sendo a sensibilidade ao sulfeto de hidrogênio maior em pH alcalino do que em pH ácido ou neutro. Ao contrário, a sensibilidade ao sulfeto total foi menor em pH alcalino.

Os MRS estão presentes tanto nos lodos resultantes de tratamentos de águas residuárias aeróbios como anaeróbios (LENS *et al.*, 1995). Devido às propriedades termodinâmicas e propriedades de crescimento mais favoráveis, geralmente se espera que os MRS entrem em competição com outras bactérias anaeróbias na presença de excesso de sulfato (WIDDEL & BAK, 1992; VISSER, 1995; O'FLAHERTY *et al.*, 1998). Estudos prévios têm reportado a respeito do predomínio dos MRS presentes em bioreatores totalmente preenchidos com recheios, inoculados com lodos pré-adaptados aos sulfatos (VISSER *et al.*, 1993; O'FLAHERTY *et al.*, 1998). Entretanto, pouco se conhece acerca da competição e do desenvolvimento das populações microbianas e da eficiência do desempenho de reatores inoculados com lodos que não apresentem

predisposição aos sulfatos. O uso de tais lodos como inóculo de reatores UASB poderia apresentar vantagem competitiva para a metanogênese, uma vez que um pequeno número de MRS deveria estar presente, o qual seria mais provavelmente arrastado hidraulicamente durante o processo seletivo de granulação.

Outra ferramenta tecnológica que poderia ser útil visando alterar a competição entre as MRS e outros microrganismos anaeróbios, seria a introdução de populações específicas de microrganismos, tanto MRS, como microrganismos sintróficos ou metanogênicos, no lodo anaeróbio. A introdução bem sucedida de uma cultura pura de *Desulfomonile tiedje* em um lodo anaeróbio granular foi reportada por AHRING *et al.* (1992), que pesquisou a geração de H₂S em tubulações de transporte de esgotos, resultando num lodo que adquiriu uma propriedade decoloradora anteriormente inexistente.

OLLIVIER *et al.* (2000) afirmou que os microrganismos redutores de sulfato (MRS) oxidam uma gama diversa de compostos, na presença de sulfato como um aceptor final de elétrons. Juntamente com a sua habilidade de utilizar hidrogênio, estas bactérias são conhecidas por oxidarem ácidos orgânicos, álcoois, compostos aromáticos, açúcares e mesmo n-alcanos, e são portanto, de significação ecológica em ambientes ricos em sulfato. Ainda que os MRS sejam conhecidos por estarem envolvidos na circulação de aminoácidos em sedimentos marinhos e de águas doces, muito pouco é conhecido acerca da taxonomia dos MRS degradadores de aminoácidos. Enquanto *Desulfotomaculum ruminis* utiliza L-alanina como uma fonte de energia, as *Desulfobacterium spp.* são conhecidas por oxidar glutamato. A oxidadora completa *Desulfobacterium vacuolatum* usa prontamente glutamato, prolina, isoleucina, alanina, glutamina, glicina, valina e serina na presença de sulfato. Entre os gêneros *Desulfovibrio*, STAMS *et al.* (1985), notaram que no sedimento marinho estas bactérias

(20020 e 20028), isolaram alanina oxidada, serina, aspartato, cisteína, treonina e glicina na presença de sulfato, mas suas características completas não foram reportadas. Só mais recentemente é que VAN DER MAAREL *et al.* (1996), e BAENA *et al.* (1998), reportaram que *Desulfovibrio acrylicus* e *Desulfovibrio aminophilus* oxidaram peptona e vários aminoácidos como doadores de elétrons, quando utilizando-se de sulfato como acceptor de elétrons.

OLLIVIER *et al.* (2000) relataram que, um microrganismo redutor de sulfato (MRS) mesofílico designado variedade Lup1^T (T = type strain), foi isolado de um digestor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) mexicano, tratando águas residuárias provenientes de uma fábrica de queijo. A bactéria, gram-negativa, não móvel, de formato curvo (vibrião) e não formadora de esporos, é anaeróbia estrita, existindo isoladamente ou em cadeias. Seu crescimento ótimo deu-se a 37°C e pH 7,2, em meio contendo lactato e tiosulfato. Ela utilizou como doadores de elétrons: piruvato, formiato, ácidos casamino (casaminoácidos), cisteína, serina, H₂ e etanol, na presença de tiosulfato como um acceptor de elétrons, e piruvato fermentado, ácidos casamino (casaminoácidos), cisteína e serina. Também serviram como aceptores de elétrons: sulfato, enxofre elementar, e sulfito, porém não serviram o nitrato ou fumarato. O tiosulfato presente estava desproporcionado em relação ao sulfato e sulfeto. A análise filogenética baseada na técnica de 16SrDNA revelou que a variedade Lup1^T era um membro do gênero *Desulfovibrio*, com *Desulfovibrio aminophilus* sendo a parente mais próxima (valor de similaridade de 91%). Como a variedade Lup1^T é fisiológica e filogeneticamente diferente de outras espécies de *Desulfovibrio*, ela foi designada como *Desulfovibrio mexicanus* sp. nov.

De acordo com OLLIVIER *et al.* (2000), a bactéria isolada e caracterizada como *Desulfovibrio mexicanus* oxidou lactato na presença de sulfato ou tiosulfato como

aceptores de elétrons. Não foi requerido extrato de levedura, mas este provocou estimulação no crescimento. Hidrogênio e formiato (com adição de acetato, mas extrato de levedura ausente), lactato, etanol, ácidos casamino (casaminoácidos), serina e cisteína, foram todos usados como doadores de elétrons na presença de tiosulfato como um aceitor de elétrons. O lactato presente foi incompletamente oxidado a acetato. O piruvato, cisteína e serina foram fermentados a acetato. Os seguintes substratos não foram usados pela *Lup1^T*, em presença de 20 mM de tiosulfato como aceitor de elétrons: extrato de levedura, caseína, glicose, frutose, galactose, ribose, maltose, arabinose, manitol, acetato, propionato, butirato, valerato, fumarato, malato, succinato, n-propanol e butanol. A bactéria também se mostrou incapaz de utilizar gelatina, peptona, e aminoácidos tais como: valina, alanina, leucina, isoleucina, glutamato, arginina, aspartato, treonina, glicina, metionina, lisina, prolina e histidina, mesmo quando extrato de levedura e tiosulfato foram adicionados ao meio basal. Sulfato, tiosulfato, sulfito e enxofre elementar foram utilizados como aceptores de elétrons, mas não nitrito, nitrato e fumarato. A bactéria converteu tiosulfato e sulfito a sulfato e sulfeto.

Observaram OLLIVIER *et al.* (2000) que, além dos aspectos taxonômicos relativos aos MRS degradadores de aminoácidos, é digno de nota que os estudos ecológicos *in situ* de sedimentos de águas doces realizados por SMITH & KLUG (1981), e de sedimentos marinhos realizados por HANSEN & BLACKBURN (1995), têm provido evidências de que estes microrganismos estavam significativamente envolvidos na circulação de aminoácidos, e desempenham um importante papel no metabolismo intermediário de aminoácidos. Estes resultados indicam que os MRS podem ser participantes ativas na degradação de compostos proteináceos e de aminoácidos presentes nos sedimentos. Além do estudo presentemente relatado, estudos realizados previamente por OLLIVIER *et al.* (2000), sugerem que os MRS podem também ser

importantes na circulação de aminoácidos em digestores anaeróbios. Porisso, estudos anteriormente realizados acerca da degradação de aminoácidos, em especial com espécies de *Clostridium*, e outras bactérias anaeróbias, deveriam ser estendidos aos MRS. São também necessários estudos detalhados antes de chegar a conclusões seguras sobre o significado e papel destas bactérias em seus ambientes.

OLLIVIER *et al.* (2000) afirmaram que, além da utilização direta de aminoácidos, a bactéria *Lup1^T* também oxida hidrogênio e pode assim, estar envolvida indiretamente na circulação de aminoácidos, mediante crescimento em sintrofismo com outros microrganismos anaeróbios utilizadores de aminoácidos, conforme já reportado por STAMS (1994). A bactéria *Lup1^T* converteu tiosulfato, sugerindo que isto pode desempenhar um papel decisivo na regulação do fluxo de elétrons no ciclo do enxofre em seus ecossistemas naturais. Tal conversão do tiosulfato sabe-se ocorrer entre alguns MRS isolados de sedimentos presentes em águas doces, marinhas e hipersalinas, e em digestores. As bactérias *Lup1^T* e *Desulfovibrio aminophilus* são os únicos MRS reportados em digestores anaeróbios que têm a habilidade de converter tiosulfato a sulfeto e sulfato, sugerindo que este processo redutivo/oxidativo possa estar difundido entre os MRS presentes em a Natureza. O papel da bactéria *Lup1^T* na degradação de aminoácidos em seu ambiente natural ainda não é claro, e requer investigações adicionais.

As características correntes que são usadas para diferenciar os MRS, e em particular as espécies de *Desulfovibrio*, são bastante restritivas. OLLIVIER *et al.* (2000) sugeriram que no futuro, aminoácidos sejam testados como doadores de elétrons com aceptores externos de elétrons, e também como substratos fermentescíveis, e reportados para novas descrições taxonômicas. Sugerem também que todas as taxonomias de MRS

atualmente conhecidas, devem ser testadas em sua habilidade de utilização de aminoácidos.

3.7.1. Competição dos MRS por substratos sintróficos

De acordo com LENS *et al.* (1998), a competição dos MRS em relação ao consórcio sintrófico em bioreatores anaeróbios foi revisada em detalhes por OUDE ELFERINK *et al.* (1994) e COLLERAN *et al.* (1995). Estas revisões forneceram informações detalhadas acerca da estequiometria de reações, termodinâmica, e a cinética da conversão metanogênica e da redução de sulfatos para substratos sintróficos.

É interessante notar que as reações efetuadas pelos MRS são independentes da pressão parcial do H_2 . Deste modo, a atividade destes microrganismos pode estimular a degradação do propionato (MCCARTNEY & OLESZKIEWICZ, 1991; PARKIN *et al.*, 1990; QATIBI *et al.*, 1990; HARADA *et al.*, 1994; COLLERAN *et al.*, 1995), ao passo que a adição de propionato poderá também incrementar a redução de sulfato (UEKI *et al.*, 1988, 1992). A degradação dos substratos sintróficos num meio rico em sulfatos pode ocorrer através de uma variedade de rotas metabólicas, e a diferenciação entre a oxidação direta pelos MRS e a oxidação sintrófica de ácidos graxos por bactérias acetogênicas, crescendo em sintrofismo com microrganismos redutores de sulfato hidrogenotróficas (MRSH), não foi considerada na maior parte dos estudos. Estudos que não se utilizam das atuais rotas de degradação mostram que tanto o propionato (UBEROI & BHATTACHARYA, 1995) como o butirato (VISSER *et al.*, 1993; REBAC *et al.*, 1996) são degradados por bactérias acetogênicas que podem competir com sucesso contra os MRS.

Enquanto os MRS utilizam diversas substâncias orgânicas diferentes e materiais tais como hidrogênio, formiato, acetato, propionato e lactato, os quais se podem obter de resíduos como esterco suíno e os resultantes de silagem, como doadores de elétrons (RIEKKOLA-VANHANEN & M. E MUSTIK-KAMAKI, 1997), usam o sulfato como o aceptor final de elétrons durante a oxidação de matéria orgânica, na presença de sulfato sob condições anaeróbias e produzem sulfeto de hidrogênio. Em ambientes anaeróbios, os MRS competem com os microrganismos metanogênicos (MM) pelo hidrogênio, dióxido de carbono e acetato, e com os microrganismos sintróficos pelo propionato, butirato e etanol. O resultado desta competição determina a extensão na qual são produzidos sulfeto e metano, que são os produtos finais do processo de mineralização anaeróbio (WIDDEL, 1998; YODA *et al.*, 1987).

3.7.2. Competição dos MRS por substratos metanogênicos

3.7.2.1. Competição por hidrogênio

Em reatores anaeróbios, os microrganismos redutores de sulfato hidrogenotróficos (MRSH) entram em competição com os microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos (MMH), caso haja a presença de sulfato suficiente (MULDER, 1984; RINZEMA *et al.*, 1986; RINZEMA & LETTINGA, 1988, VISSER *et al.*, 1993; HARADA *et al.*, 1994, UBEROI & BHATTACHARYA, 1995; OMIL *et al.*, 1996). Este fato corrobora com os fundamentos do processo, de modo que as BRSH obtém mais energia do consumo de hidrogênio molecular e tem uma maior afinidade ao substrato, velocidade de crescimento, e rendimento celular, do que os microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos (MMH), segundo OUDE ELFERINK *et al.*(1994) e

COLLERAN *et al.* (1995). Além disso, os MRSH mantêm a concentração de hidrogênio abaixo do valor limiar dos MMH (LOVELY, 1985), incapacitando os MM a usarem o hidrogênio.

3.7.2.2. Competição pelo acetato

Do ponto de vista termodinâmico e cinético, os microrganismos redutores de sulfato acetotróficos (MRSA) apresentam uma vantagem sobre a utilização de acetato pelos microrganismos metanogênicos acetotróficos (MMA), em sua competição por este substrato: os MRSA obtêm mais energia a partir do consumo de acetato do que os MMA, e os MRSA tendem a apresentar maiores velocidades de crescimento do que os MMA, especialmente sob baixas concentrações de acetato (OUDE ELFERINK *et al.*, 1994; COLLERAN *et al.*, 1995). A esperada predominância dos MRSA sobre os MMA na presença de excesso de sulfato tem sido confirmada em reatores de mistura completa (CSTR's), e nos processos de contato (MIDDLETON & LAWRENCE, 1977; OLTHOF *et al.*, 1985; GUPTA *et al.*, 1994). Entretanto, o resultado da competição nos modernos reatores anaeróbios de alta taxa baseados na imobilização de lodo é menos previsível. Diversos estudos reportaram sobre a completa conversão do acetato a metano, mesmo na presença de sulfato em excesso (HOEKS *et al.*, 1984; MULDER, 1984; RINZEMA *et al.*, 1986; POLPRASERT & HAAS, 1995), enquanto outros estudos reportaram a predominância de MRSA (CHOI & RIM, 1991; STUCKI *et al.*, 1993; VISSER *et al.*, 1993; OMIL *et al.*, 1996, 1997). Ambas as composições do afluente e as condições do processo influenciaram a competição entre os MRS e os MM pelo acetato.

Em um estudo realizado por PENDER (2000) sobre o desempenho operacional de reatores anaeróbios híbridos (RAH's) tratando águas residuárias de melaços sob condições mesofílicas e termofílicas, a 37°C, o acetato foi exclusivamente utilizado pelos microrganismos metanogênicos acetoclásticos, ao passo que os MRS hidrogenotróficos predominaram sobre os microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos (MMH), na competição pelo hidrogênio. Em contraste, os MMH demonstraram-se capazes de sobrepujar os MRS hidrogenotróficos (MRSH), durante o longo período de operação sob condições termofílicas.

3.8. IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA EM PROCESSOS DE TRATAMENTO: ÊNFASE EM SISTEMAS COM REDUÇÃO DE SULFATO

O procedimento pelo qual a imobilização do lodo é realizada, também exerce influência na escolha da configuração do reator e no desempenho do processo. Apesar de diversos trabalhos relatados acerca da imobilização de lodo em partículas inertes (INAMORI *et al.*, 1989; KAWASE *et al.*, 1989; ZELLNER *et al.*, 1987; FYNN e WHITMORE, 1984; GIJZEN *et al.*, 1988), a auto-imobilização de biomassa anaeróbia é mais atrativa devido ao seu baixo custo. Contudo, o conhecimento presente do processo de auto-imobilização não é suficiente para garantir sua ocorrência e controle em condições adversas (ZAIAT *et al.*, 1997 b).

Estudos enfocando a perda de biomassa pelo meio suporte forneceram base para concluir que as matrizes cúbicas de espuma de poliuretano são completamente adequadas à imobilização do lodo anaeróbio. Para um valor de velocidade superficial de líquido (V_s) tão alto quanto o de 2,2 cm.s⁻¹, aplicado ao suporte de espuma de

poliuretano contendo lodo imobilizado, houve perda de apenas 9% dos sólidos suspensos voláteis (ZAIAT *et al.*, 1997 b).

De acordo com VARESCHE *et al.* (1997), a observação da conformação espacial das bactérias no interior das matrizes de espuma de poliuretano, pelo uso de microscopia eletrônica de varredura, permitiu que fossem obtidas correlações entre a duração do período de partida e a micro-estrutura da biomassa imobilizada. Como regra geral, a biomassa imobilizada como lodo granular ou aderida a partículas tem apresentado uma conformação bem estruturada que otimiza a conversão de substrato, e a geração/degradação de produtos metabólicos.

Por outro lado, a distribuição espacial das bactérias no interior das matrizes cúbicas de espuma não revelou nenhuma conformação de biomassa bem estruturada, segundo VARESCHE *et al.* (1997). Portanto, os resultados indicam que esse tipo de suporte proporciona condições ambientais ideais para as relações sintróficas que ocorrem envolvendo uma grande variedade de espécies, resultando em uma utilização ótima dos substratos primários e produtos intermediários. Tal conformação espacial difere daquela observada em grânulos obtidos de reatores UASB, nos quais a biomassa apresentou-se bem estruturada em diferentes camadas (GUIOT *et al.*, 1991).

Sugerem LENS *et al.* (1998), a partir de suas considerações sobre as propriedades de imobilização de microorganismos que, em adição às propriedades de crescimento bacteriano e à cinética de conversão, a habilidade dos microrganismos redutores de sulfato acetotróficos (MRSA) e microrganismos metanogênicos acetotróficos (MMA), para imobilizarem-se sobre partículas inertes de sólidos ou no interior de grânulos poderia também afetar o resultado da competição entre esses organismos. Citando ISA *et al.* (1986 a,b), refere-se ao fato de que a habilidade de colonização superior dos MM permite que estas possam competir com êxito em relação

aos MRS em filtros anaeróbios. Em contraste, YODA *et al.* (1987) assumiram que os MRS e MM possuem igual capacidade de adesão. De modo similar, verificou-se que os MRS e MM possuíam capacidades de adesão comparáveis em reatores UASB operando com velocidade de escoamento ascendente de 0,65m/h, sugerindo que as propriedades cinéticas de crescimento dos MRSA e MMA para o acetato são muito provavelmente os fatores-chave na competição (ALPHENAAR *et al.*, 1993; VISSER *et al.*, 1993). Porém, a operação de um Reator Sulfetogênico de Manta de Lodo Granular sob uma velocidade de escoamento ascendente muito mais alta (6m/h) resultou na proliferação de MM (OMIL *et al.*, 1996), a qual poderia ser atribuída ao arraste hidráulico seletivo dos microrganismos redutores de sulfato acetotróficos (MRSA) (OMIL *et al.*, 1997).

De acordo com VAZOLLER (1995), o elevado desempenho dos biodigestores anaeróbios modernos é consequência da organização eficiente dos microorganismos, pela formação de nichos ecológicos como os lodos granulados e biofilmes; os microorganismos fisicamente organizados em grânulos e biofilmes ficam facilmente retidos dentro do sistema.

Reatores com células imobilizadas fornecem altas razões Q/Q_h , apresentam menores volumes e podem dispensar o uso de decantadores de lodo, bombas de recirculação e leitos de secagem, resultando em substancial economia para o processo (ZAIAT, 1996). Além de suportes para adesão de microorganismos tais como pedras, utilizadas em filtros anaeróbios, e areia, utilizada principalmente em reatores de leito expandido ou fluidizado, vários suportes, como gel e suportes porosos e não-porosos, têm sido testados para imobilização de biomassa anaeróbia. Entretanto, o grande avanço da tecnologia anaeróbia para o tratamento de águas residuárias deveu-se à auto-imobilização da biomassa na forma de grânulos (ZAIAT, 1996), ocorrida naturalmente em reatores de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB).

A utilização de suportes inertes para imobilização de biomassa pode resultar em sistemas mais estáveis e controláveis. Entretanto, a escolha do suporte adequado e do método de imobilização é de fundamental importância. Os suportes devem ser resistentes à degradação biológica e às forças mecânicas, e os métodos de imobilização devem ser simples, para viabilizar operação em escala industrial. Além disso, o custo do material suporte deve ser levado em consideração na sua escolha (ZAIAT, 1996).

A utilização de poliuretano como suporte de imobilização de microorganismos foi motivada pelos seguintes fatores (ZAIAT, 1996):

- Propriedades (densidade, tamanho, velocidade de sedimentação), que podem ser modificadas de acordo com as necessidades;
- Alta porosidade interna;
- Alta estabilidade à hidrólise;
- Difícil degradação biológica.

HUYSMAN *et al.* (1983), estudaram vários suportes (zeólita, bolas de vidro, carvão ativado, esponja natural, espuma de poliuretano reticulada e sem retículos) para imobilização do lodo predominantemente metanogênico. Utilizando reator de fluxo ascendente de 1,0 L e substrato sintético (DQO afluyente 5000 mg/L), observaram que a espuma de poliuretano reticulada apresentou os melhores resultados, sendo colonizada rápida e densamente, em torno de 8 dias. Além disso, observou-se através de microscopia eletrônica de varredura, que, provavelmente a biomassa metanogênica estava mecanicamente retida na forma de microcolônias dentro dos poros da espuma de poliuretano. A velocidade de colonização foi fortemente influenciada pelo tamanho dos poros, grau de porosidade e tamanho de suportes. Matrizes mais porosas foram mais rapidamente colonizadas.

GIJZEN *et al.* (1988) utilizaram espuma de poliuretano reticulada como suporte para imobilização de biomassa metanogênica, para aplicação em tratamento de águas residuárias de indústria de papel. Neste caso, a velocidade de colonização do suporte foi menor que as observadas por HUYSMAN *et al.* (1983), devido, principalmente, à diferença de substrato utilizado. Entretanto, o arraste de biomassa a partir da espuma de poliuretano foi responsabilizado pelo aumento da concentração de propionato observado no reator.

PÉREZ-RODRIGUEZ *et al.* (1989), estudaram algumas argilas minerais, espuma de poliuretano e PVC como suportes para culturas de bactérias metanogênicas e redutoras de sulfato. De acordo com os resultados obtidos, a espuma de poliuretano foi o suporte no qual as bactérias cresceram em maior quantidade e as BRS não foram encontradas quando se utilizou argila sepiolita tratada como suporte, provavelmente, pela adsorção em canais do material, de alguns componentes necessários para o crescimento dessas bactérias.

VALLERO *et al.* (2002) operando um reator UASB sob condições termofílicas (55° C), alimentado com metanol como único doador de elétrons e alta concentração de sulfato (relação DQO/Sulfato de 0,5), sugeriram a necessidade de testar a imobilização de espécies de MRS halotolerantes em lodos de bioreatores, tais como *Desulfobacter halotolerans*, isolada por BRANDT & INGVORSEN (1997).

3.9. ANÁLISE DE BIOREATORES - ÊNFASE EM SISTEMAS DE LEITO

FIXO E DE ALTA TAXA

3.9.1. Considerações gerais

Os bioreatores para tratamento anaeróbio de águas residuárias contêm ecossistemas complexos, nos quais há numerosas espécies de bactérias. Em anos recentes, diversos tipos de reatores têm sido desenvolvidos para o tratamento anaeróbio de águas residuárias, tais como filtros anaeróbios, reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB), reatores de leito expandido e reatores de leito fluidizado (LETTINGA *et al.*, 1980; SONG & YOUNG, 1986; SANZ & FERNÁNDEZ-POLANCO, 1989). Todos estes sistemas são concebidos visando evitar a partir da biomassa por arraste hidráulico, utilizando diferentes mecanismos (LETTINGA *et al.*, 1984; ALBAGNAC, 1990; VOS *et al.*, 1990). Estes reatores são muito eficientes na separação de sólidos da fase líquida (HICKEY *et al.*, 1991), pois a retenção de altos níveis de biomassa contendo células ativas é um requisito importante para o desenvolvimento de tratamentos de alta taxa (FUKUZAKI *et al.*, 1990). A retenção de biomassa microbiana é efetuada pelo desenvolvimento de biofilmes na superfície de meios suportes (KIDA *et al.*, 1990; PEREZ-RODRIGUEZ *et al.*, 1992; BORJA *et al.*, 1993, MUÑOZ *et al.*, 1994), em filtros anaeróbios, leitos expandidos e leitos fluidizados, mas nos reatores UASB este efeito é obtido pela formação de grânulos (LETTINGA *et al.*, 1984; LETTINGA & HULSHOFF POL, 1991).

É aliás significativo que, Sistemas de Alta Taxa como os já mencionados (reatores de leito expandido e reatores de leito fluidizado, em especial), estejam sendo aplicados ao tratamento anaeróbio de águas residuárias que contém quantidades relativamente altas não somente de sulfatos, mas também de sólidos e compostos tóxicos (SUIDAN *et al.*, 1983; NAKHLA *et al.*, 1989).

Segundo ZAIAT *et al.* (1997 a), bioreatores contendo microrganismos anaeróbios imobilizados vêm sendo desenvolvidos tendo como alvo a diminuição do volume total das unidades, desde que a imobilização venha permitir a melhoria da

estabilidade e performance do processo, mesmo sob baixos tempos de detenção hidráulica. De fato, os reatores de células imobilizadas são conhecidos por permitirem operação contínua sem perda de biomassa e por aumentarem também o tempo disponível para as funções catalíticas em uma reação ou série de reações (FAN, 1989). O desenvolvimento da maior parte das configurações de reatores anaeróbios contendo lodo imobilizado vinha sendo baseado essencialmente em critérios empíricos. A predominância de critérios empíricos sobre critérios racionais surgiu como consequência de uma variedade e complexidade de processos interativos ocorrendo em tais unidades heterogêneas. Sendo assim, o estudo dos fenômenos fundamentais pode ser muito dificultado. Além disso, o conhecimento de alguns aspectos fundamentais do processo tais como a transferência de massa intrapartículas, assim como na fase líquida, parâmetros cinéticos intrínsecos e as características hidrodinâmicas dos reatores seria útil para o aperfeiçoamento do projeto e operação de reatores. Há que se considerar também que, estudos fundamentais são essenciais no fornecimento de parâmetros para a simulação e otimização dos processos que fazem uso de biomassa imobilizada.

Numa pesquisa desenvolvida por LENS *et al.* (2001a), foi verificado que a presença de altas concentrações de matéria orgânica não-acidificada (por exemplo: amido, sacarose, glicose) em uma água residuária impõe requisitos de projeto adicionais aos reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias. Substratos não-acidificados são imediatamente metabolizados por bactérias acidificantes a H_2 e ácidos graxos voláteis de cadeia curta, os quais podem ser produzidos rapidamente em concentrações que excedem a capacidade metabólica das associações sintróficas e metanogênicas. Isto leva à acidificação do reator anaeróbio, e pode mesmo resultar na falência total do reator. Assim como a acidificação do reator, também a matéria orgânica não acidificada pode deteriorar a qualidade do lodo granular. Após um súbito aumento na DQO da fração

afluente não acidificada, as bactérias não acidificantes podem desenvolver uma camada lodosa em torno dos grânulos. Isto pode diminuir as propriedades de sedimentação dos grânulos e torná-los mais susceptíveis à flotação, o que pode até levar à completa remoção dos mesmos do interior do reator por “washout” (remoção por lavagem).

LENS *et al.* (2001 a) comentam que uma maneira de superar estes problemas é pela separação das atividades acidificante e metanogênica, nos projetos de reatores em estágios ou fases. Nos sistemas de duas fases, as atividades acidogênica e metanogênica são alocadas em dois reatores fisicamente separados, operando eventualmente sob temperaturas diferentes. Em reatores separados por estágios, os processos de conversão anaeróbia são distribuídas ao longo da altura de um reator simples contendo múltiplos compartimentos, cada um dos quais provido de um sistema de coleta de gases separado. Em tais reatores USSB (Upflow Staged Sludge Bed Reactor, ou, Reator Ascendente de Manto de Lodo e Separado em Fases), lodos com uma atividade predominantemente acidificante e metanogênica desenvolvem-se, respectivamente, nos compartimentos inferior e superior. Se há sulfato presente na água residuária, a redução de sulfato pode ocorrer juntamente com a acidificação, na fase de acidificação, ou, nos primeiros estágios do reator USSB. Uma redução de sulfato completa no primeiro estágio ou fase, juntamente com altas taxas de produção de gás (CO_2) durante a acidificação, deve resultar em altas eficiências de remoção (“stripping”) do sulfeto de hidrogênio (H_2S), e então em altas eficiências de remoção de enxofre no reator, ou, compartimento de acidificação do reator.

Segundo LENS *et al.* (2001 a), até o momento pouco tem sido conhecido acerca dos parâmetros ótimos de processo, que permitam tanto a acidificação como a redução de sulfato em alta taxa em reatores anaeróbios. A esse respeito, reatores operando na faixa termofílica oferecem vantagens específicas para a remoção de compostos

inorgânicos de enxofre. Enquanto o H_2S livre se torna a forma dominante de enxofre sob faixas de pH predominantemente baixas (6,0), a solubilidade do H_2S na fase aquosa diminui com o aumento da temperatura.

Demonstraram SIPMA *et al.* (1999), que as bactérias redutoras de sulfato (BRS) podem coexistir com as bactérias acidificantes em um reator termofílico (55°C), tratando uma mistura de sacarose: propionato: butirato (na proporção de 2:1:1, base DQO), sob pH 6,0. As BRS não sofreram inibição pelo pH relativamente baixo e/ou concentrações de H_2S predominantes (acima de 400 mg.L^{-1}).

De acordo com VALLERO *et al.* (2002), as características das diferentes águas residuárias produzidas por alguns processos industriais, tais como a temperatura e a salinidade, são distantes do ótimo fisiológico para os microorganismos. Além disso, com o desafio presente envolvendo circuitos fechados de água na indústria, há uma necessidade crescente por processos de tratamento tolerantes ao calor e ao sal (cloreto de sódio). Portanto, é de extrema importância avaliar a possibilidade de biotransformações anaeróbias sob condições de temperatura elevada e alta salinidade. Como resultado, a faixa de utilização de processos baseados em princípios biológicos pode ser estendida a condições muito interessantes para o tratamento industrial de águas residuárias.

Em anos recentes, bioreatores para remoção de sulfato têm sido projetados com o objetivo da magnificação da redução anaeróbia de sulfato (HULSHOFF POL *et al.*, 2001). Na presença de sulfato, os microorganismos redutores de sulfato (MRS) proliferarão nos bioreatores anaeróbios, onde deverão competir com os microorganismos metanogênicos (MM) e microorganismos homoacetogênicos (MHA), por substratos comuns tais como hidrogênio, acetato e metanol. Este último composto merece atenção especial, pois é freqüentemente referido na Biotecnologia como um doador de elétrons barato e eficiente para águas residuárias inorgânicas, tal como nos processos de redução

termofílica (65° C) de sulfato (WEIJMA *et al.*, 2000), na denitrificação (CHEN *et al.*, 1993) e dehalogenação (DI STEFANO *et al.*, 1992).

3.9.2. Desenvolvimento do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)

Uma nova configuração de bioreator anaeróbio de leito fixo, o Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), proposta por ZAIAT *et al.* (1994), foi desenvolvida sobre bases racionais. Estudos em uma unidade em escala de bancada forneceram parâmetros e correlações necessárias para o aumento de escala, para a simulação e otimização do reator. Esta nova configuração utilizou matrizes cúbicas de espuma de poliuretano com dimensões entre 3 a 5 mm de lado, contendo lodo anaeróbio imobilizado proveniente de um reator UASB (ZAIAT *et al.*, 1997 a).

Estudos hidrodinâmicos demonstraram que o RAHLF poderia ser simulado, aproximadamente, por 30 (trinta) reatores de mistura completa (CSTR) em série. Este comportamento permite considerar o RAHLF como um reator “plug-flow”, para fins de projeto (CABRAL *et al.*, 1995). Portanto, a observação das variações espaciais de alguns parâmetros de monitoramento deste reator é muito importante para o fornecimento de informações acerca da conversão de substrato e da geração/degradação de produtos intermediários ao longo do comprimento do mesmo, ao passo que as variações temporais poderão fornecer informações acerca da evolução do processo desde o seu período de partida ("start-up"). A obtenção destes resultados proporciona dados para futuros desenvolvimentos de modelos de reatores RAHLF baseados em parâmetros racionais.

Outros testes de desempenho foram realizados para um reator RAHLF em escala de bancada, tratando substrato sintético, com a finalidade de observar-se variações temporais e espaciais dos parâmetros de desempenho (ZAIAT *et al.*, 1997 b). O conhecimento do comportamento de tais parâmetros ao longo do comprimento do reator, forneceu uma importante ferramenta para a otimização da relação comprimento/diâmetro (L/D), a qual pode ser considerada como o parâmetro-chave no projeto dos reatores RAHLF, enquanto suas variações temporais forneceram informações sobre a evolução do processo durante o período de partida do reator. Todos os dados confirmaram que tais reatores apresentam condições favoráveis à rápida aclimação, crescimento e retenção de biomassa, com alta eficiência na remoção de DQO (ZAIAT *et al.*, 1997 b).

O comportamento dos parâmetros de monitoramento de desempenho do RAHLF ao longo do seu comprimento está de acordo com um regime “plug-flow” (fluxo de pistão), previsto pelos estudos hidrodinâmicos. Tal característica hidrodinâmica bem definida, torna o reator atrativo para a realização de estudos que visem a elucidação de alguns aspectos ainda obscuros, relacionados com a dinâmica de culturas anaeróbias mistas. Além disso, o baixo grau de mistura longitudinal no reator indica sua possibilidade de uso para alguns propósitos específicos. Por exemplo, águas residuárias contendo compostos tóxicos poderiam ser tratadas em uma parte separada do reator, preenchida com lodo imobilizado enriquecido com microorganismos capazes de degradar tais compostos. Neste caso, compostos tóxicos poderiam não afetar a totalidade da biomassa existente no interior do reator. Outra vantagem do modelo “plug-flow” é que qualquer produto intermediário resultante do metabolismo bacteriano que poderia vir a ser tóxico ou recalcitrante, seria removido da fase líquida através de microorganismos viáveis ou aclimatados em regiões do reator onde tais compostos

poderiam ser predominantemente produzidos. Portanto, os reatores RAHLF poderiam ser projetados e operados com a finalidade de prevenir a inibição de atividade dos microorganismos pelo substrato ou produtos intermediários. Este comportamento hidrodinâmico poderia permitir também, a inclusão de intervalos passíveis de receber aeração ao longo do reator, visando a remoção de nutrientes ou o polimento dos efluentes (ZAIAT *et al.*, 1997 a).

A análise comparativa das respostas do reator RAHLF em dois experimentos distintos realizados por ZAIAT *et al.* (1997 b) levou à conclusão de que a porosidade do leito fixo é um fator importante, que afeta a estabilidade e o desempenho do reator. ZAIAT *et al.* (1997 b) observaram também que a baixa porosidade do leito utilizado em um dos experimentos provocou a formação de caminhos preferenciais ao longo do corpo do reator, fato que poderia ser a causa da queda do desempenho e da instabilidade operacional do reator.

O RAHLF apresentou um período muito curto de partida (6 dias), atingindo a estabilidade operacional por volta do oitavo dia de operação, com uma eficiência de remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio) de cerca de 82%, para um tempo de detenção hidráulico (TDH) de 9,2 horas, temperatura de operação ao redor de 23° C, e uma taxa de carregamento orgânico de 5,0 kg DQO/m³.d⁻¹ (considerado o volume líquido do reator).

É importante considerar que os procedimentos de partida dos reatores RAHLF diferem dos procedimentos adotados para outros reatores anaeróbios. Enquanto a maioria das configurações de reatores anaeróbios existentes necessita de cuidadosa operação para evitar sobrecargas hidráulicas e orgânicas durante este período, os reatores RAHLF têm experimentado partidas sob taxas de carregamento constantes. Por

consequente, o curto período de partida observado pressupõe a facilidade de aclimação e colonização da biomassa presente no leito fixo (ZAIAT *et al.*, 1997 a).

3.9.3. Recentes desenvolvimentos em reatores e tecnologias de processo para redução de sulfato

Segundo HULSHOFF-POL *et al.* (2001), a redução de sulfato foi vista no passado como um processo indesejável no tratamento anaeróbio de águas residuárias ricas em sulfatos. Esforços de pesquisa foram focados primeiramente na toxicidade do H_2S , competição entre microorganismos sulfetogênicos e metanogênicos e supressão da sulfetogênese. Mais recentemente, também recebeu apreciação o potencial da sulfetogênese para o tratamento de um largo espectro de despejos líquidos contaminados com compostos sulfurosos oxidados e/ou metais pesados. Metais pesados podem ser removidos pela formação e precipitação subsequente de sulfetos metálicos pouco solúveis. Podem ser distinguidas basicamente duas abordagens no tratamento de águas residuárias: o tratamento passivo usando tecnologias de baixo custo, e o tratamento de alta taxa, em bioreatores recentemente desenvolvidos.

Por muitos anos, a redução de sulfato tem sido associada com o incômodo que causa durante o tratamento anaeróbio de águas residuárias e resíduos ricos em sulfato. A redução de compostos de enxofre oxidados a H_2S conduz a uma gama de problemas: um baixo rendimento de metano, produção de um biogás de baixa qualidade e que requer tratamento, uma eficiência de remoção de DQO diminuída, toxicidade, mau cheiro e corrosão. Inicialmente, as pesquisas sobre redução de sulfato foram focadas em seu papel negativo no tratamento anaeróbio de águas residuárias (RINZEMA & LETTINGA, 1988). Esforços de pesquisas foram dirigidos no sentido da avaliação da toxicidade do

H₂S (KROISS & PLAHL-WABNEGG, 1983; KOSTER *et al.*, 1986), de estratégias de supressão da redução de sulfato e na exploração de possibilidades de direcionamento da competição entre os microrganismos redutores de sulfato (MRS) e microrganismos acetogênicos (MA) e metanogênicos (MM) no sentido do favorecimento da metanogênese.

3.9.3.1. Suspensão da redução de sulfato

Uma suspensão completa da redução de sulfato e uma conversão completa do substrato orgânico em metano poderia ser considerada a melhor opção. Por isso, esforços foram feitos para a supressão seletiva da redução de sulfato pelo uso de inibidores específicos, isto é, análogos ao sulfato (YADAV & ARCHER, 1989), de elementos de transição (CLANCY *et al.*, 1992) ou antibióticos (TANIMOTO *et al.*, 1989). Entretanto, até agora, nenhum inibidor seletivo para os MRS tem sido encontrado, o qual possa ser usado em reatores anaeróbios em escala plena. Isto implica em que a redução de sulfato não pode ser prevenida, na prática.

3.9.3.2. Redução de sulfato em bioreatores sulfetogênicos

A remoção biológica de sulfato é alternativa com melhor relação custo-benefício comparativamente aos caros e algumas vezes complexos métodos de remoção de sulfato físico-químicos (MAREE *et al.*, 1991). Na etapa de redução do sulfato, é desejável ocorrer uma redução completa do sulfato a sulfeto. O direcionamento dos equivalentes reduzidos para os MRS é facilitado pela habilidade dos mesmos em competir efetivamente contra outros microrganismos anaeróbios pelos substratos orgânicos disponíveis, e pela sensibilidade dos outros microrganismos ao sulfeto.

Para águas residuárias que não possuam doador de elétrons ou fonte de carbono ou possuam-nos em quantidade insuficiente para a redução de sulfato completa, é requerida a adição de um doador de elétrons apropriado.

A seleção do doador de elétrons depende:

1. Dos custos do doador de elétrons adicionado por unidade de sulfato reduzido.
2. Da poluição residual, causada pelo aditivo ao curso de água, a qual deve ser baixa ou facilmente removível.

Com base neste último critério, compostos orgânicos simples (etanol, metanol) ou gás de síntese (uma mistura de H_2 , CO e CO_2) são preferíveis em relação a substratos orgânicos mais complexas (melaços, por exemplo). Sob condições mesofílicas a metanogênese hidrogenotrófica é mínima na presença de sulfato, com os MRS superando as *archaea* metanogênicas (AM) na competição pelo H_2 , de modo mais efetivo. Taxas de carregamento de sulfato de $30g\ SO_4^{-2}/L\ .dia^{-1}$ podem ser obtidas por meio do uso de uma mistura de H_2 e CO_2 (80% : 20%), a $30^\circ\ C$ durante 10 dias de operação em reatores de "gas-lift" (os quais fornecem boas taxas de transferência de H_2), com pedra-pomes como material suporte (para imobilização de MRS), quando a concentração de H_2S livre é mantida abaixo de 450 mg/L (VAN HOUTEN *et al.*, 1994). Estes experimentos revelam que os MRS hidrogenotróficos não eram autotróficos, e necessitavam de acetato como fonte de carbono. O acetato é produzido pelos microrganismos homoacetogênicos. Devido à baixa afinidade dos microrganismos homoacetogênicos pelo H_2 , é possível que sob condições de limitação de H_2 quantidades insuficientes de acetato estejam disponíveis para os MRS hidrogenotróficos, o que pode resultar numa predominância dos MM hidrogenotróficos. O gás hidrogênio apresenta um custo muito alto para ser utilizado, mas a adição de gás de síntese é uma alternativa econômica (VAN HOUTEN *et al.*, 1994) para aplicações mais amplas, enquanto que

para instalações em menor escala, metanol ou etanol são de maior preferência. Com gás de síntese, parece que o CO não é usado como doador de elétrons pelos MRS, e isso exerce um efeito tóxico sobre os mesmos, limitando por consequência a taxa de carregamento de sulfato para $10\text{g SO}_4^{2-}/\text{L.d}^{-1}$, sob concentrações de CO na fase gasosa entre 5 a 20% (VAN HOUTEN *et al.*, 1994). Com CO, desenvolveram-se camadas de partículas de biomassa. As *Acetobacterium sp.* homoacetogênicas foram localizadas principalmente na periferia, enquanto que os MRS da espécie *Desulfovibrio sp.* foram localizados no interior dos agregados (VAN HOUTEN *et al.*, 1994). Um lodo granular predominantemente redutor de sulfato se desenvolverá no lodo granular metanogênico alimentado com águas residuárias ricas em sulfato. Usando gás de síntese, é possível imobilizar os MRS no material suporte ou nos grânulos, e fornecer o substrato gasoso em um reator "gas-lift".

WEIJMA (2000) estudou a utilização de metanol como doador de elétrons, e encontrou que em pH 7,5 e sob condições termofílicas (65°C), os MRS sobrepujavam o consórcio metanogênico, na competição por metanol. Isto presentemente limita o uso potencial de metanol para aplicações em escala plena. Cresce recentemente o interesse na aplicação da redução de sulfato (ou sulfito) como etapa principal do tratamento biológico de despejos específicos, provenientes de indústrias químicas, galvânicas e de mineração, bem como de águas de lavagem resultantes da dessulfurização de gases de combustão. Aplicações típicas são a geração de sulfeto para a remoção de metais pesados, e a redução de sulfato como uma primeira etapa de um processo bifásico para a remoção completa de enxofre de despejos ricos em compostos de enxofre oxidados. O segundo passo é a oxidação parcial do sulfeto a enxofre elementar, o qual pode ser recuperado por sedimentação.

3.9.3.3. Tratamento de Alta Taxa

Segundo HULSHOFF-POL *et al.* (2001), têm sido reportados numerosos estudos voltados ao projeto de reatores para MRS, incluindo "trench reactors" (reatores de valas, segundo YOUNGER *et al.*, 1997), filtros anaeróbios (CHIAN & DE WALLE, 1983), reatores mistos (MAREE & HILL, 1989), reatores de leito fixo, reatores de leito fluidizado (UMITA *et al.*, 1988), reator de "gas-lift" (DU PREEZ & MAREE, 1994; VAN HOUTEN *et al.*, 1994), reatores de batelada (HERRERA *et al.*, 1991) e reatores de chicanas (GROBICKI & STUCKEY, 1992). Não obstante o tipo de reator usado, e a alternativa de tratamento em particular utilizada, ainda não estão sendo vistas aplicações generalizadas para o tratamento ativo de águas residuárias ácidas de drenagem de mineração.

HULSHOFF-POL *et al.* (2001) informaram acerca de um novo processo de baixo custo chamado Processo BioSURE, desenvolvido na Rhodes University (África do Sul), o qual une o tratamento das águas residuárias ácidas de drenagem de mineração, e a disposição de lodo de esgoto (ROSE *et al.*, 2000). O lodo de esgoto serve como doador de elétrons para as BRS e simultaneamente é estabilizado. A solubilização de substratos complexos de carbono proporciona a reação primária no Processo BioSURE, e é efetuada no reator FSBR (Falling Sludge Bed Reactor). No reator FSBR, os sólidos suspensos sedimentam e são então recirculados para a entrada, partículas maiores são hidrolisadas, enquanto o consumo de compostos orgânicos menores é inibido em meio a um gradiente de concentração de sulfetos e alcalinidade crescentes. Após serem recirculados, os compostos hidrolisados tornam-se disponíveis para a redução de sulfato numa operação subsequente. Os sólidos residuais sedimentam novamente e passam por um novo ciclo de hidrólise. O processo recebeu um aumento de escala para uma planta-piloto em Grootvlei Mine (África do Sul). Águas de processo ricas em sulfeto podem ser

combinadas com águas de drenagem de minas afluentes, afetando a precipitação de metais pesados contaminantes como sulfetos metálicos, hidróxidos e carbonatos. Durante 18 meses de operação, o processo provou ser um método confiável para o tratamento de águas residuárias de drenagem de minas. Estudos preliminares de solubilização de lodo no reator FSBR têm demonstrado o papel do sulfeto e da alcalinidade, com efeitos físico-químicos que aumentam os processos de hidrólise enzimática, e aceleram a quebra de proteínas, carboidratos e componentes de lignocelulose no lodo de esgoto (ROSE *et al.*, 2000).

Ainda de acordo com HULSHOFF-POL *et al.* (2001), a empresa NTBC Research Cooperation do Canadá é a responsável pelo desenvolvimento do Processo Biosulfeto. Uma característica deste sistema de sulfeto biogênico é a de ser dividido em dois estágios: um estágio biológico, que é isolado no estágio químico, compreendendo a precipitação de sulfetos. O(s) bioreator(es) se tornaram essencialmente um sistema de geração de reagentes (reagentes em dissolução, sulfeto gasoso e alcalinidade). O hidrogênio é usado como doador de elétrons nos bioreatores. A separação dos estágios químico e biológico desta maneira, tem diversas vantagens-chave sobre os sistemas convencionais de redução de sulfatos:

- 1) Toda a vazão de água para tratamento, não passa através do estágio mais lento do processo (os bioreatores);
- 2) As reações em dois estágios podem ocorrer em suas taxas ótimas (e diferenciadas);
- 3) A população bacteriana não está exposta aos níveis tóxicos ou inibidores dos metais dissolvidos;
- 4) É possível um grau maior de controle sobre a extensão das reações em ambos os estágios.

Diversos grandes projetos em escala piloto do Processo Biosulfeto estão sendo completados, mas até onde se sabe não têm sido construídas plantas em escala plena.

Reportaram também HULSHOFF-POL *et al.* (2001) acerca do processo Paques Thiopaq de remoção de sulfato. Este é um processo biológico, no qual sulfato é convertido em enxofre elementar. O processo consiste de dois processos biológicos que têm lugar em bioreatores separados. Primeiramente, o sulfato é convertido a sulfeto; em seguida, o sulfeto é convertido a enxofre. Este enxofre pode ser reciclado para a produção de ácido sulfúrico. Devido à produção de alcalinidade durante a conversão de sulfeto a enxofre, pode-se obter a neutralização afluyente pela recirculação desta corrente, eliminando a necessidade de adicionar grandes quantidades de produtos químicos alcalinos. Diversas plantas de remoção de sulfato em escala plena estão correntemente em operação. Por exemplo, na planta de produção de fibra sintética da empresa Akzo Nobel, em Emmen (The Netherlands), águas residuárias contendo sulfato têm sido tratadas pelo processo Thiopaq desde 1995.

Esta instalação em escala plena foi projetada para tratar 40m³/h de águas residuárias contendo 2g/L de sulfato. Cerca de 75% do sulfato é convertido a enxofre elementar, efetivamente. A empresa Paques possui também instalado um sistema de tratamento de águas subterrâneas, baseado na redução de sulfato e oxidação de sulfeto combinados, na refinaria de zinco Budelco (The Netherlands), para remoção de sulfato, zinco e cádmio (SCHEEREN *et al.*, 1993). O sistema está operando desde 1992, tratando uma vazão de 5000m³/dia. Mais de 99% do zinco e cádmio é removido. Tanto os sulfetos metálicos como enxofre elementar são retornados para a fundição. Os metais são recuperados e o enxofre é convertido em ácido sulfúrico. O reator redutor de sulfato é um sistema UASB. Presentemente na mesma refinaria, um reator "gas-lift" de 500m³ está em operação para fins de redução de sulfato de zinco a sulfeto de zinco, o qual pode ser

retornado à fundição. O hidrogênio é o doador de elétrons utilizado. Este processo substitui o método convencional de dosagem de cal, que conduz à formação de grandes quantidades de resíduos (jarosita).

Ficou demonstrado que o processo Thiopaq pode ser utilizado com sucesso também para a dessulfurização de gases de chaminé, e que esta pode ser uma alternativa atraente ao processo convencional com calcário e gipsita (JANSSEN *et al.*, 2000).

Mencionam HULSHOFF-POL *et al.* (2001), que os seguintes fatores representam limitações potenciais para os bioreatores redutores de sulfato: inibição de produtos pelo H_2S não ionizado; concentrações muito baixas de biomassa; mistura insuficiente devida à produção de gás; e finalmente, limitações na transferência de substrato, caso o hidrogênio seja o doador de elétrons utilizado. Estes problemas podem ser atacados pelo ajuste do pH do reator (toxicidade do sulfato), fornecendo materiais suporte ou incorporando um sedimentador eficiente no reator (para retenção de biomassa), e aumentando vazão de gás (elevando a transferência de hidrogênio da fase gasosa, para o lodo, na fase líquida)

Comentaram ainda HULSHOFF-POL *et al.* (2001), acerca de outro interessante desenvolvimento denominado reator RFLR (Reverse Fluidized Loop Reactor), realizado no Laboratório Regional de Pesquisas em Trivandrum, Índia (HARIDAS *et al.*, 2000). Este sistema foi testado para a oxidação biológica do enxofre, mas pode também ser usado para o tratamento de despejos contendo sulfatos metálicos, sendo baseado na retenção de biomassa através da formação de biofilmes sobre material suporte flutuante. Este tipo de reator parece-se com um reator "gas-lift". Neste sistema, entretanto, as águas entram pelo topo e deixam o reator pela parte inferior. Quando o lodo flota, precipitados de sulfetos metálicos em deposição podem ser descarregados facilmente com o efluente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do período experimental levou à uma divisão natural em 4 fases de operação distintas (as quais serão detalhadamente analisadas no item 5 desta dissertação), levando em conta as dosagens de sulfato aplicadas (1000 e 2000 mg/L), bem como a adoção de uma nova configuração espacial para o reator. Estas 4 fases foram as seguintes:

Fase 1 : Período que se estendeu do dia 0 (zero) ao 54º dia de operação;

Fase 2 : Período entre o 55º e o 105º dia de operação;

Fase 3 : Período entre o 106º e o 173º dia de operação;

Fase 4 : Período entre o 174º e o 257º dia de operação.

4.1. DESCRIÇÃO DO REATOR E INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

O experimento foi desenvolvido em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada, construído em vidro borossilicato, com 99,8 cm de comprimento e 5,04 cm de diâmetro interno, perfazendo uma relação comprimento por diâmetro (L/D) de cerca de 20. Na parte superior do reator há três saídas de gases distribuídas ao longo do comprimento, aproximadamente entre os pontos $L/D = 0$ e $L/D = 4$ (primeira saída), $L/D = 8$ e $L/D = 12$ (segunda saída) e $L/D = 16$ e $L/D = 20$ (terceira saída). Seu volume total aproximado é de 2 litros (Figuras 4.2 e 4.3).

Durante a Fase 1 e 2, e na primeira parte da Fase 3 deste trabalho, o reator operou com esta configuração, a qual apresenta uma configuração diferenciada da configuração original desenvolvida por ZAIAT (1996), na qual havia um tubo interno perfurado (metálico), com diâmetro de 0,90 cm, para captação do gás gerado, e que se

encontrava instalado na parte superior, sendo que o reator apresentava então capacidade total de 1991 mL, 1735 mL de volume útil e 256 mL de volume para separação do gás, possuindo pontos intermediários para amostragem dispostos ao longo de seu comprimento (L/D de 4, 8, 12 e 16 - ver Figura 4.1).

Para o monitoramento da produção de gás, foi instalado um dispositivo de deslocamento de líquido (Figura 4.3), porém na maior parte do período experimental este procedimento ficou inviabilizado, devido à alta produção de gases que provocaram extravasamento do volume de água destinada a servir como selo hídrico.

Após duas "explosões" sucessivas entre os dias de operação 100^o e 150^o (pela expulsão violenta de gases decorrentes do processo de biodigestão anaeróbia), foi projetada e introduzida uma modificação espacial no reator, a qual está representada esquematicamente na Figura 4.4. Nesta nova configuração, o suporte de imobilização não foi distribuído ao longo de todo o reator (como na configuração original desenvolvida por ZAIAT (1996), e na configuração diferenciada que foi utilizada durante a Fase 1 e 2 e primeira parte da Fase 3 deste trabalho), mas encontrava-se em segmentos intercalados com segmentos sem suporte, justamente onde havia saída de gases, para facilitar a separação gás/ líquido. Esta configuração foi utilizada durante a segunda parte da Fase 3 e por toda a Fase 4 deste trabalho (Figura 4.4).

Figura 4.1: Configuração original desenvolvida por ZAIAT (1996).

Figura 4.2: Configuração modificada a partir da configuração original desenvolvida por ZAIAT (1996), utilizada nas Fases 1, 2 e 3 (primeira parte) deste trabalho, mostrando os três pontos de saída de gases (Fonte: TELH, 2001).

Figura 4.3: Configuração modificada a partir da configuração original desenvolvida por ZAIAT (1996), utilizada nas Fases 1, 2, 3 (primeira parte) deste trabalho, mostrando: (1) reservatório de substrato afluente; (2) bomba peristáltica; (3) pontos de amostragem (4) sistema de medida da produção de gases (Fonte: TELH, 2001).

Figura: 4.4: Configuração modificada (chamada de nova configuração ou configuração compartimentada) a partir da configuração original desenvolvida por ZAIAT (1996), utilizada na segunda parte da Fase 3 e toda a Fase 4 deste trabalho (Fonte: TELH, 2001).

Figura 4.5: Representação esquemática dos orifícios radiais de cada disco de náilon utilizado para a compartimentação do reator apresentada na Figura 4.4.

Na última configuração utilizada, a qual chamamos também de nova configuração ou configuração compartimentada (Figura 4.4), foram utilizados 6 (seis) discos de náilon previamente torneados (Figura 4.5), com espessura de cerca de 1 cm e diâmetro aproximado de 5,0 cm, os quais foram intertravados por barras longas de roscas sem fim, atravessadas longitudinalmente nas posições 1 a 4 (figura 4.6) ao longo de todo o comprimento do reator, até encostarem nas tampas de entrada e saída do mesmo, conforme representação esquemática (Figura 4.5). Estes discos foram fixados por roscas, dois a dois, tomando como eixo o centro de cada saída de gases, formando ambos uma "janela" (ou intervalo) isento de espumas, de 8 cm de comprimento (ou seja, 4 cm para cada lado, a partir do eixo ou centro de cada saída de gases), e ocupando praticamente todo o diâmetro interno do reator, de modo a não permitir a passagem de espumas para o interior de cada "janela", e somente de líquido e gases.

Figura 4.6: Esquema de posicionamento das barras longas de roscas sem fim intertravadas aos discos de náilon perfurados do dispositivo de compartimentação do reator.

Durante a segunda fase do experimento, até o 92º dia, o reator foi operado tendo o ponto 2 como única saída de gases, porém a partir do 93º dia passou a ser operado com as três saídas de gases independentes, tendo cada uma o seu correspondente selo hídrico, os quais (como já dissemos anteriormente) não puderam reter volume de líquido na maior parte do tempo, devido à produção e expulsão violenta e contínua de gases.

4.2. PREENCHIMENTO DO REATOR E REATIVAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA

O reator foi preenchido com matrizes cúbicas de espuma de poliuretano (densidade 23 kg/m³, com 3 a 5 mm de lado) contendo como inóculo lodo anaeróbio imobilizado, proveniente de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (portanto idêntico ao RAHLF utilizado neste trabalho) tratando esgoto sintético, e que se achava armazenado sob refrigeração por cerca de 1 ano e seis meses.

A imobilização do lodo nas matrizes de espuma foi feita de acordo com a metodologia proposta por ZAIAT *et al.* (1994). O lodo anaeróbio foi peneirado e

adicionado ao recipiente contendo 2000 mL de espuma de poliuretano cortada em cubos de 3 a 5 mm de lado. O recipiente foi deixado em repouso (sem agitação) à temperatura de 30° C durante 24 horas. Decorrido esse período, as matrizes com as células aderidas foram peneiradas para descartar o lodo em excesso e cuidadosamente colocadas no interior do reator, o qual foi imediatamente alimentado com o substrato sintético, sendo que todo o conjunto experimental foi alojado em câmara de climatização à temperatura constante de 30°C, mantida ao longo de todo o período experimental. Na Tab. 4.1 é apresentado um resumo das características do reator e do material suporte usado na imobilização do lodo.

Tabela 4.1: Característica do sistema experimental e do material suporte.

CARACTERÍSTICA	
Comprimento do reator, L	99,8 cm
Diâmetro do reator, D	5,04 cm
Relação comprimento : diâmetro total, L/D	20
Volume total do reator, V_T	2000 mL
Material de suporte para imobilização do lodo	Espuma de poliuretano
Forma do material de suporte	Matrizes cúbicas
Dimensões do material de suporte	3 a 5 mm de lado
Densidade do material de suporte	23 kg/m ³
Porosidade do leito, e^*	0,4*

*A partir da introdução da nova configuração, este valor é válido apenas para os segmentos contendo material suporte.

4.3. ASPECTOS GERAIS DO EXPERIMENTO

O experimento foi dividido em quatro fases distintas: Fase 1: o reator operou sob concentração de sulfato de 28 mg/L (apenas como micronutriente adicionado ao substrato sintético) e configuração original (Figura 4.2); Fase 2: 1000 mg/L de sulfato e configuração original (Figura 4.2); Fase 3: 1000 mg/L de sulfato e (nova) configuração compartimentada (Figura 4.2); Fase 4: 2000 mg/L e (nova) configuração compartimentada. Após o preenchimento do reator com o material de suporte, este foi operado durante 257 dias, à temperatura média de 30°C, e alimentado continuamente com substrato sintético, formulado de acordo com CALLADO & FORESTI (1992), contendo glicose e acetato de amônio como fonte de carbono, sendo que sua formulação está descrita na Tabela 4.2.

Este substrato apresentou concentração média de DQO afluente no período total do experimento de 2435 ± 632 mg/L (Tabela 4.1). O reator foi submetido a concentrações de sulfato (sob a forma de sulfato de sódio - Na_2SO_4) de 1000 e 2000 mg SO_4^{-2} /L, permitindo avaliar o desempenho do reator para relações DQO/Sulfato de 2,4 e 1,22, respectivamente. O tempo de residência hidráulico (τ_h) médio no período total do experimento foi de 8,060,5 h, baseado no volume útil do reator, sob uma vazão aproximada de 100 mL/h. A alimentação se fez através de bomba peristáltica Watson-Marlow (modelo 502-S), previamente aferida e calibrada.

Para manter a temperatura mínima desejada foi utilizado um sistema eletrônico de controle de temperatura no interior da câmara de madeira revestida de isopor, dotado de controlador automático de temperatura, aquecedor e ventilador.

A composição do substrato sintético, apresentada na Tabela 4.2, foi formulada de acordo com CALLADO & FORESTI (1992). Glicose e acetato de amônio foram

utilizados como fontes de carbono. Além dos constituintes enumerados, o substrato ainda foi enriquecido com soluções de minerais e de metais. Sulfato Ferroso, Sulfato de Magnésio, Sulfato de Níquel, Cloreto de Cobalto e Cloreto Férrico foram as fontes de metais traços adotadas. Cloreto de Cálcio, Fosfato de Sódio Dibásico, Fosfato de Potássio Dibásico e Fosfato de Potássio Monobásico constituíram a solução de sais.

Com o objetivo de garantir que a alcalinidade no sistema fosse suficiente para manter o pH dentro da faixa ótima, foi adicionado ao substrato, Bicarbonato de Sódio, selecionado como alcalinizante para aumentar a capacidade tampão do meio. O Acetato de Amônio foi utilizado também como fonte de Nitrogênio. A adição de Sulfato se deu sob a forma de sal de Sódio (Sulfato de Sódio).

Tabela 4.2: Composição do Substrato Sintético

FÓRMULA	COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO, mg/L
$C_6H_{12}O_6$	Glicose	1750
$CH_3-COONH_4$	Acetato de Amônio	400
$NaHCO_3$	Bicarbonato de Sódio	2000
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato Ferroso	5,0
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de Magnésio	22,50
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de Níquel	0,50
$CaCl_2$	Cloreto de Cálcio	44,50
$CoCl_2$	Cloreto de Cobalto	0,08
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Cloreto Férrico	0,50
$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	Fosfato Dibásico	33,40
K_2HPO_4	Fosfato de Potássio Dibásico	21,75
KH_2PO_4	Fosfato de Potássio Monobásico	8,50
Na_2SO_4	Sulfato de Sódio	Fase 1, 2, 3 e 4, respectivamente: 28; 1000; 1000; e 2000 mg/L.

4.4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

O monitoramento do processo incluiu análises de potencial hidrogeniônico (pH), demanda química de oxigênio (DQO), concentração de Sulfato, concentração de Sulfeto, ácidos voláteis totais (AVT), pH, alcalinidade, sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) de amostras do afluente (L/D = 0), efluente (L/D = 20) e de pontos intermediários ao longo do reator (L/D) de 4, 8, 12 e 16), quando da realização dos perfis espaciais ao final de cada fase experimental.

As análises de sulfato, pH, DQO, SST e SSV foram determinados de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). A análise de AVT como ácido acético (HAc) foi realizada de acordo com a metodologia descrita por DILLALO & ALBERTSON (1991), e a metodologia adaptada por RIPLEY *et al.* (1986) foi utilizada para análise de alcalinidade como CaCO_3 . A análise de Sulfeto total foi realizada com base em metodologia desenvolvida por VARESCHE *et al.* (1997).

4.5. PRODUÇÃO E COMPOSIÇÃO DO GÁS

A produção dos gases gerados pela atividade bacteriana durante a degradação anaeróbia foi monitorada por dispositivos de deslocamento de líquido, embora não tenha sido possível sua medição durante a maior parte do experimento, devido à expulsão violenta e descontrolada de gases resultantes da digestão anaeróbia. Para análise da composição dos gases foi utilizado um cromatógrafo a gás marca Gow-Mac com detector de condutividade térmica (série 150) e coluna "Porapak-Q" (comprimento de 2 m, e diâmetro interno de 1,4"- 80/100 mesh). O gás de arraste foi o hidrogênio superseco (White Martins) a 1mL/s, e o volume de injeção foi de 0,5 mL.

Amostras de biopartículas foram tomadas no ponto de amostragem em $L/D = 4$ para realização de análise microscópica para caracterização da biomassa anaeróbia imobilizada. A análise microbiológica do lodo anaeróbio foi realizada por microscopia óptica (comum, de contraste de fase e fluorescência) utilizando microscópio Olympus modelo BH2 (objetiva 100, ocular 10, zoom 1,25) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio de varredura digital Zeiss DSM-960.

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros de monitoramento do reator, com as respectivas frequências de realização de análises.

Tabela 4.3 - Parâmetros de monitoramento do reator, com suas respectivas frequências de realização de análises e pontos de amostragem.

PARÂMETRO DE MONITORAMENTO	Afluente do Reator ($L/D = 0$)/ Frequência de análise	Efluente do Reator ($L/D = 20$)/ Frequência de análise
Análise de pH	Amostra bruta e/ou filtrada (instantânea)	Amostra bruta e/ou filtrada (instantânea)
Análise de AVT	Amostra filtrada - 3 vezes por semana	Amostra filtrada - 3 vezes por semana
Análise de Alcalinidade	Amostra filtrada - 3 vezes por semana	Amostra filtrada - 3 vezes por semana
Análise de DQO	Amostra bruta - 3 vezes por semana	Amostra filtrada - 3 vezes por semana
Análise de SST (Sólidos Suspensos Totais)	Amostra bruta - 3 vezes por semana	Amostra bruta - 3 vezes por semana
Análise de Sulfato	Amostra bruta - esporádica	Amostra bruta e/ou filtrada - 3 vezes por semana
Análise de Sulfeto	-----	Amostra bruta e/ou filtrada - esporádica
Análise de Metano	-----	3 vezes por semana

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

O desenvolvimento do período experimental levou à uma divisão natural em 4 fases de operação distintas, levando em conta as dosagens de sulfato aplicadas (1000 e 2000 mg/L), bem como a adoção da nova configuração espacial (configuração compartimentada), projetada com o objetivo de facilitar o escoamento de gases formados no decorrer do processo de biodigestão, os quais foram causadores de um aumento muito elevado da pressão interna do reator, e conseqüente deslocamento longitudinal de todo o leito de espuma de poliuretano na direção do fluxo de escoamento de líquido, fato que acarretou sérias dificuldades operacionais que, por diversas ocasiões, ameaçaram inviabilizar a continuidade do experimento. Estas fases experimentais foram as seguintes:

Fase 1 : Período que se estendeu do dia 0 (zero) ao 54^o dia de operação. Nesta fase ocorreu o condicionamento do lodo sob uma concentração de 28 mg/L de sulfato, adicionado como micronutriente ao esgoto sintético;

Fase 2 : Período entre o 55^o e o 105^o dia de operação. Nesta fase foi aplicada a primeira dosagem de sulfato (1000 mg/L), sendo que a configuração original do reator (não-compartimentada) foi mantida;

Fase 3 : Período entre o 106^o e o 173^o dia de operação. Nesta fase foi mantida a dosagem de 1000 mg/L, e introduzida a modificação espacial no reator, com a adoção de “janelas” com ausência de espuma, que possibilitassem um melhor escoamento dos gases gerados na digestão, os quais provocaram o deslocamento longitudinal de todo o leito de espuma, durante as Fases 1 e 2.

Fase 4 : Período entre o 174º e o 257º dia de operação. Nesta fase foi aplicada a segunda dosagem de sulfato (2000 mg/L), permanecendo a modificação espacial do reator (nova configuração ou configuração compartimentada), executada na Fase 3.

5.2. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO REATOR

Os valores de concentração de DQO afluente e efluente ao reator são apresentados na Figura 5.1. Os pontos considerados como aqueles em que foi atingido o equilíbrio dinâmico aparente (eda) em cada uma das 4 fases de operação, são indicados por meio de setas.

Figura 5.1: Variação temporal da concentração de DQO afluente e efluente nas Fases 1 a 4 (período experimental completo).

A medida em que os períodos de operação se estenderam, percebe-se a tendência à obtenção de estabilidade do reator em intervalos cada vez mais curtos, e em especial após a introdução das mudanças em sua configuração. Isso pode ser visto

graficamente, e também pelos valores das médias aritméticas ao longo do período completo (dia 1 ao dia 257), e em cada uma das fases (Tabela 5.1).

Tabela 5.1– Concentrações médias de DQO efluente, com desvio padrão(DP), para DQO afluente de 2435 ± 632 mg/L, e nos períodos de estabilização em cada fase, com número de observações (N)

Período de operação	DQO Efluente Média (mg/L)	DP	N	DQO Efluente Média (mg/L) no período de estabilização	DP	N
Global	751	482	88	-----	----	---
Fase 1	1052	461	23	564	237	8
Fase 2	765	327	17	457	159	7
Fase 3	849	553	23	474	262	15
Fase 4	374	228	25	374	228	25

Esta tendência também pode ser visualizada graficamente em relação aos valores de eficiência de remoção de DQO observados para os mesmos intervalos (Figura 5.2).

Figura 5.2: Variação temporal da eficiência de remoção da DQO nas Fases 1 a 4.

Observa-se que os valores de eficiência média de remoção de DQO vão gradativamente se elevando no decorrer do experimento, o que também pode ser analisado estatisticamente pelos valores médios apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Valores de Eficiência Média de Remoção de DQO, com desvio padrão (DP).

Período de Operação	Eficiência Média de Remoção de DQO (%)	DP	N	Eficiência Média de Remoção de DQO (%) no período de estabilização	DP	N
Global	63	19	46	-----	----	---
Fase 1	52	17	20	71	11	7
Fase 2	66	16	8	78	7	4
Fase 3	67	16	12	78	9	7
Fase 4	85	4	6	85	4	6

Com a introdução da nova configuração espacial para o reator, a partir da Fase 3, há uma tendência de eficiência ascendente e de estabilização, ou ao equilíbrio dinâmico aparente (eda).

A apresentação dos dados referentes às análises de sulfato realizadas é feita em seguida. Posteriormente, será desenvolvida a análise e discussão dos resultados das Fases 1 a 4, em relação aos dados de remoção de DQO e Sulfato, vindo após, a análise das cargas orgânicas e cargas de sulfato, e por fim a análise dos demais parâmetros de monitoramento: pH, alcalinidade, AVT, sólidos, produção de biogás e microscopia ótica.

Desta forma, a variação percentual da eficiência de remoção de sulfato e o perfil das cargas de sulfato removidas em função das cargas de sulfato aplicadas, podem ser observados respectivamente nas Figuras 5.3 e 5.4, sendo ambos representativos do período experimental completo (Fases 1 a 4), porém mais especialmente, as Fases 2 a 4.

Figura 5.3: Variação percentual da eficiência de remoção de sulfato nas Fases 1 a 4.

Figura 5.4: Variação temporal da cargas de sulfato removidas em função das cargas de sulfato aplicadas nas Fases 1 a 4.

Na sequência podem ser visualizadas a variação temporal da concentração de sulfato (Figura 5.5) para as Fases 1 a 4, bem como uma análise comparativa da variação temporal da eficiência de remoção de DQO e da eficiência de remoção de sulfato (Figura 5.6), ao longo do período experimental completo.

Figura 5.5: Variação temporal da concentração de sulfato para o período experimental completo.

Figura 5.6: Comparação da variação temporal na eficiência de remoção de DQO e de sulfato ao longo do período experimental completo.

A Figura 5.7 apresenta os dados de eficiência de remoção de DQO para os períodos de pseudo-estabilidade em cada uma das Fases (1 a 4), exibindo uma linha de tendência linear, com o propósito de demonstrar o perfil ascendente de desempenho do

RAHLF ao longo do tempo, tendência essa que pôde ser verificada também no período experimental completo (Figura 5.8), e já demonstrada na Tabela 5.2 e Figura 5.2.

Figura 5.7: Variação temporal da eficiência de remoção de DQO nos períodos de pseudo-estabilidade em cada fase.

Figura 5.8: Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e removidas no período experimental completo.

As cargas orgânicas removidas em função das cargas orgânicas aplicadas para os períodos de pseudo-estabilidade em cada uma das Fases (1 a 4) são exibidas na Figura 5.9, com o mesmo propósito de demonstrar o perfil ascendente de desempenho do RAHLF ao longo do tempo, tendência que já foi verificada anteriormente para o período experimental completo (de acordo com a Tabela 5.2 e Figuras 5.2, 5.7 e 5.8).

Figura 5.9: Variação temporal das cargas orgânicas removidas em função das cargas orgânicas aplicadas nos períodos de pseudo-estabilidade (equilíbrio dinâmico aparente) nas Fases 1 a 4.

Observa-se uma tendência de elevação das cargas aplicadas até a Fase 3, à qual corresponde uma tendência de elevação das cargas removidas, indicando uma resposta do reator às cargas aplicadas, e consequentemente um perfil de elevação da eficiência de remoção das mesmas ao longo do tempo, tanto no que diz respeito ao período experimental completo como para os períodos de estabilidade até a Fase 3.

5.3. ANÁLISE DAS FASES EXPERIMENTAIS

5.3.1. FASE 1 (28 mg/L de sulfato e configuração do reator original)

Com base no que foi até aqui exposto, foi desenvolvida uma análise de cada fase de operação, relativa aos processos de remoção de matéria orgânica e redução de sulfato, bem como aos aspectos operacionais neles envolvidos.

Na Fase 1 (28 mg/L de sulfato), o objetivo foi de preparar o sistema para a adição da primeira dosagem de sulfato prevista, pois na verdade o teor de sulfato de 28 mg/L presente foi adicionado como micronutriente agregado à composição do meio (esgoto) sintético, sob a forma de três sais heptahidratados de ferro (5 mg/L), magnésio (22,5 mg/L), e níquel (0,5 mg/L), e não como Na_2SO_4 , adicionado nas Fases 2 a 4. Assim, a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ estabelecida foi de cerca de **87**, considerada a DQO afluyente média de $2435 \text{ mg/L} \pm 632 \text{ mg/L}$ para o período experimental completo (Fases 1 a 4).

É fato bem conhecido que, no tratamento de águas residuárias, os valores de DQO afluyente e efluente e a eficiência de remoção de DQO são de extrema importância para que se possa avaliar o desempenho do processo de tratamento. Justifica-se a adoção de um valor médio para a DQO afluyente pelas variações ocorridas no preparo do meio sintético, e pelas variações nas leituras dos valores de DQO, por esse motivo visou-se padronizar um valor para o período experimental completo.

Durante a Fase 1, observa-se que no intervalo entre o 7º e o 9º dias de operação, a eficiência de remoção de DQO já atingira valores entre 51,5% e 68,7%, porém, possivelmente devido à uma sobrecarga orgânica ou um choque de pH acidental, ocorrido neste período de partida, a eficiência de remoção de DQO decresceu para

40,5% no 12º dia, e até 30,9 % no 25º dia, aproximando-se dos níveis do 1º dia de operação (29,5 %). Tal incidente deve ter incorrido em choque à biomassa, a qual provavelmente não se encontrava adaptada, por se tratar do início da operação do reator. É necessário considerar também que o lodo utilizado como inóculo, proveniente de um reator RAHLF operado por VELA (1999), durante aproximadamente 3 anos, sob diferentes dosagens de sulfato na forma de Na_2SO_4 (variando entre 100 e 5500 mg/L) e adição de glicose e metanol como fonte de carbono, permaneceu armazenado durante um prazo relativamente longo, cerca de 1,5 ano, embora este fato aparentemente não tenha influenciado na partida do reator, antes da sobrecarga aplicada.

Após atingir o patamar de 30,9% no 25º dia, a eficiência de remoção de DQO voltou a crescer, até que no 37º dia, atingiu praticamente o mesmo valor do 9º dia de operação (68,8%), o que evidenciou a capacidade de recuperação deste tipo de reator. Continuando em ascensão, a eficiência de remoção de DQO atingiu 82,6%, que foi o valor máximo obtido para a remoção de DQO na Fase 1, sendo a eficiência média de remoção de DQO obtida no período de 52%, a menor eficiência média obtida em todas as fases do experimento.

Nota-se que, paralelamente à queda na eficiência de remoção da DQO, houve uma queda acentuada na alcalinidade total do meio interno do reator (de cerca de 830 mg/L para 130 mg/L), o que ajuda a evidenciar a perturbação sofrida neste mesmo intervalo de operação. O valor médio da relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP), para o efluente do RAHLF neste intervalo (dias 1 a 9), foi de 1,67, portanto 5,57 vezes acima do valor teórico (0,3) usado como parâmetro de estabilidade do reator. O pH decresceu a 4,7 no 14º dia (atingindo o valor mais baixo de todo o período experimental), e a alcalinidade parcial do efluente caiu a zero nos dias 14 e 16.

A despeito desta ocorrência, ficou caracterizada mais uma vez a rápida partida deste tipo de reator, a qual deve estar associada à alta retenção de biomassa obtida em geral para a espuma de poliuretano (OLIVEIRA, 2001) bem como, no caso específico deste trabalho, à origem do lodo utilizado. A rápida partida do reator RAHLF já fora observada anteriormente por CADAVID (1997). Também o fora anteriormente por ZAIAT *et al.*(1997) e FORESTI *et al.* (1995), os quais avaliaram o desempenho de reatores RAHLF no tratamento de águas residuárias de indústria de papel, e de substrato sintético com glicose como fonte de carbono, respectivamente.

De acordo com VARESCHE *et al.* (1997), tais períodos curtos de partida estão associados à conformação espacial dos microorganismos no interior das matrizes de espuma de poliuretano, que, embora não apresente uma estrutura bem definida, parece possibilitar a otimização do fluxo dos substratos primários e dos produtos intermediários entre as espécies no interior das matrizes, e indica uma rápida colonização das bactérias no material suporte, bem como a facilidade de adaptação da biomassa anaeróbia.

Deste modo, na Fase 1 foram necessários cerca de 37 dias de operação para efetivamente se atingir o eda (equilíbrio dinâmico aparente), com uma eficiência de remoção de DQO igual a 68,8%, e a manutenção de valores equivalentes e superiores a este até o 55º dia, quando finalmente ocorreu a introdução da primeira dosagem de sulfato (1000 mg/L). Nessa fase inicial de adaptação deve ter ocorrido a seleção e adaptação da biomassa aderida à espuma de poliuretano, em regime de escoamento contínuo, possibilitando a lavagem da biomassa não aderida ao suporte, assim como a consolidação do processo de adesão da biomassa já aderida (SILVA, 1999).

5.3.2. FASE 2 (1000 mg/L de sulfato e configuração original do reator)

Na Fase 2, deu-se a introdução da primeira dosagem de sulfato (1000 mg/L), no 55º dia de operação do reator. Tomando como base a DQO afluyente média (2435 ± 632 mg/L), considerada para o período completo do experimento (Tabela 5.1) e a DQO efluente média (765 mg/L) da Fase 2 (Tabela 5.1), a eficiência média de remoção de DQO para este período foi de 68,6%, apresentando portanto um ganho de eficiência de 11,8% em relação à Fase 1, e aproximando-se mais da eficiência média obtida para o período experimental completo (69,4%).

Isso pode ter ocorrido pela otimização da velocidade global de conversão de matéria orgânica em função do início do processo de redução de sulfato. Do 55º ao 80º dia de operação percebe-se um intervalo de instabilidade operacional, de tal forma que no 79º dia de operação houve a necessidade de (pela segunda vez desde o início de funcionamento) abrir o reator para limpeza, posto que estava sendo grandemente dificultado o escoamento de líquido através do leito imobilizado, graças à colmatação (entupimento) do mesmo, fator que provocou o desvio parcial do fluxo de líquido através da primeira saída de gases de reator, além da conseqüente elevação da perda de carga ao longo do corpo do reator, e mais acentuadamente na seção inicial, desde a tampa de entrada até a primeira saída de gases.

Assim, foi retirada a espuma que ocupava o espaço situado entre a tampa de entrada e a segunda saída de gases, ou seja, mais ou menos 50% de todo o conteúdo existente. Esta espuma retirada foi peneirada ou, mais precisamente, “coada” em peneira plástica fina, para que fosse removido o excesso de sólidos e polímeros extracelulares exsudados e acumulados durante os 79 dias de operação precedentes. A partir de então, reintroduziu-se cuidadosamente toda a espuma no corpo do reator, com a precaução de mantê-las na mesma posição em que originalmente se encontravam no seu interior, de

maneira a causar um mínimo de interferência no arranjo microbiano que anteriormente existia.

A operação foi reiniciada imediatamente após esta limpeza. Tal acúmulo de sólidos, e especialmente dos polímeros extracelulares exsudados em grande quantidade, deve-se provavelmente à condição de “stress” sofrido pela biota imobilizada, face à alta carga de sulfato aplicada na Fase 2 ou ao rápido processo de colonização das matrizes cúbicas de espuma de poliuretano por microorganismos acidogênicos e redutores de sulfato, de acordo com pesquisa de RIBEIRO (2001).

A partir do 81º dia, seguiu-se um período de tendência à estabilização (consequência também da limpeza efetuada), e ao 92º dia foi atingido o período considerado como de eda da Fase 2, em que a eficiência de remoção de DQO atingiu um valor máximo de 85% no 98º dia.

Note-se que, tomando em conta o menor valor de DQO efluente obtido neste intervalo (238 mg/L), chegou-se a atingir um valor de eficiência de remoção de DQO de 90,2% na Fase 2. Tal valor também supera o valor máximo de 82,6% obtido na Fase 1, o que pareceu indicar a tendência dos reatores RAHLF para atingir rapidamente um regime de estabilidade operacional, a despeito das perturbações operacionais enfrentadas neste trabalho, e das variações de carga orgânica afluenta. Também pode-se considerar que, segundo afirmou SPEECE (1996), está demonstrado que reatores próximos ao regime “plug-flow” podem acomodar cargas de tóxicos mais eficientemente do que o fazem os reatores de mistura completa, para sistemas anaeróbios.

Aos 100 dias de operação houve novamente a necessidade de se abrir o reator para limpeza (portanto, pela terceira vez desde o início da operação), pois ocorreu a formação de uma massa de cor esbranquiçada e aspecto leitoso (possivelmente constituída de microorganismos acidogênicos), mais uma vez e de maneira

acentuadamente maior na seção inicial do reator (segmento que vai da tampa de entrada à primeira saída de gases), mas que também estava distribuída, em menor proporção, ao longo do corpo do reator, causando a colmatação do leito imobilizado e conseqüente elevação da perda de carga observada anteriormente.

Entretanto, nesta ocasião, optou-se por remover por completo todo o conteúdo de espuma do reator, repetindo o procedimento de peneiramento ou “coagem” da mesma em peneira fina, com a finalidade de conseguir melhor remoção do excesso de sólidos e polímeros extracelulares acumulados em apenas 23 dias, acarretando o inconveniente do desvio, desta vez total, do fluxo de líquido através da primeira saída de gases do reator.

É necessário frisar que, todos os procedimentos de limpeza foram realizados porque houve também um aumento significativo da pressão interna do reator, a ponto do dispositivo de controle de nível do reator através de selo hídrico perder a eficácia (Figura 4.2). Após a realização deste último procedimento de limpeza, observou-se uma queda na eficiência de remoção da DQO de 8,5% no 103º dia (atingindo 76,5 %), o que indicou a necessidade de novo ponto de equilíbrio para o sistema.

5.3.2.1. Relação DQO/ Sulfato

A relação DQO/Sulfato obtida na Fase 2 foi de aproximadamente **2,4**, baseada na DQO afluyente média de 2435 ± 632 mg/L para o período experimental completo, portanto, bastante inferior à obtida na Fase 1 (relação DQO/Sulfato $\approx$ **87**), e mais próxima da relação DQO/Sulfato de 0,67 teoricamente ideal, sugerida por LENS *et al* (1998), a qual está abaixo demonstrada estequiometricamente:

REAÇÃO GLOBAL:Glicose $\rightarrow$ AcetatoAcetato $\rightarrow$ CO₂

(180 g) (3 x 96 g)

192 g(DQO) 288 g

192 , 288 = 0,67 ****Relação DQO/SO₄² = 0,67

5.3.2.2. Relação entre a eficiência de remoção de sulfato e a eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) na Fase 2

A análise dos dados de remoção de sulfato a partir do 55º dia de operação, no qual se deu a aplicação da 1ª dosagem de sulfato, mostra que a redução de sulfato manteve-se nula até o 65º dia, mas que no 67º dia (portanto, 12 dias após a aplicação de sulfato), atingiu 90%, enquanto comparativamente, a eficiência de remoção de DQO no mesmo período variou de 46,5% a 71,2% (mantendo-se, portanto, em ascensão). Isso parece indicar que o processo de redução de sulfato predominou sobre o processo de remoção de matéria orgânica (DQO), tendo ocorrido numa velocidade mais elevada, uma vez que possa ter ocorrido uma otimização da velocidade global de conversão de matéria orgânica devida à redução de sulfato, motivada pelo predomínio competitivo de microorganismos redutores de sulfato (MRS) sobre microorganismos metanogênicos (MM). Isto parece ter sido evidenciado pela variação de tempo (5 dias) necessária para atingir a eficiência máxima de redução de sulfato, após as operações de limpeza do leito imobilizado nos 79º e 100º dias de operação, tornando-se evidente também, que tais limpezas muito pouco afetaram o processo de redução de sulfato.

Comparando-se com as retomadas de eficiência de remoção de DQO, e especialmente com o tempo necessário para atingir o EDA: 30 dias na Fase 1, se descontado o período do 1º ao 7º dia de operação, ou de 37 dias no total; e de 37 dias na Fase 2, pode-se constatar que a velocidade do processo de redução de sulfato foi acentuadamente mais elevada que a velocidade de remoção de matéria orgânica (DQO), talvez indicando que tenha ocorrido a predominância da sulfetogênese sobre a metanogênese neste reator, sem entretanto suprimir a metanogênese nas Fases 2 e 3, ocorrendo porém de maneira inversa na Fase 4, a partir da adição de 2000 mg/L de sulfato, no 173º dia de operação, quando se percebe que a metanogênese passa a predominar sobre a sulfetogênese (Figura 5.6). Apesar dessas observações, percebeu-se que o ponto de máxima eficiência de redução de sulfato coincidiu com o ponto de máxima eficiência de remoção de DQO na Fase 2, a saber, entre o 95º e o 98º dias de operação, o que pode indicar que neste intervalo foi atingido o limite de remoção do sistema anaeróbio para estas condições de trabalho, e para ambos os processos (sulfetogênese e metanogênese), sendo que o processo de remoção de matéria orgânica (em função da limitação de quantidade disponível para a otimização do processo anaeróbio) seria o principal fator limitante.

A partir do 70º dia, houve um ganho de 2,5% na eficiência de remoção de sulfato (atingindo portanto 92,5%), seguido por outro incremento maior de 5% (atingindo 97,5%) no 72º dia. No 74º dia ocorreu uma queda repentina de 10% na eficiência de redução de sulfato, como consequência de um entupimento brusco do reator, mais especialmente em sua seção inicial (antes da 1ª saída de gases, e estendendo-se entre a 1ª e a 2ª saídas, inclusive com o carreamento de um pequeno número de cubos de espuma através das mesmas), acompanhado de vazamentos na tampa de entrada, da formação de uma massa de aspecto leitoso e esbranquiçado nesta região, e de intenso desprendimento

de gases (provocando expulsão de líquido pelo selo hídrico), com um conseqüente aumento na pressão interna do mesmo.

Este entupimento forçou uma parada para remoção de cerca de 50% do conteúdo de espuma do reator (da tampa de entrada até sua porção intermediária, na altura da 2ª saída de gases), no 79º dia de operação, sendo que esta porção de espuma foi “coada” para se remover a massa esbranquiçada de aspecto leitoso, provavelmente constituída de bactérias acidogênicas.

Na retomada de funcionamento do reator, a eficiência de redução de sulfato praticamente não se alterou, pois no 80º dia foi de 87% (contra 87,5% anteriormente), elevando-se para 96% no 81º dia, e para 99% no 84º dia. Do 84º ao 98º dia, a eficiência de remoção de sulfato esteve entre 99 e 99,5%, mas houve necessidade de uma nova parada do reator no 100º dia de operação, já que a pressão interna estava muito elevada, o que novamente acarretou vazamentos na tampa de entrada e expulsão de líquido do interior do reator para o selo hídrico, além de deslocamento horizontal do leito imobilizado de espuma de aproximadamente 7,5 cm, desagregando-o. Toda a espuma retirada foi recolocada em sua posição original no reator, visando a conservação do arranjo microbiano existente nas matrizes.

Na retomada de operação no 101º dia, ocorreu uma queda na eficiência de remoção de sulfato para 62% (queda aproximada de 37%), porém novamente com rápida retomada (dia 105) a 99% (paralelamente com queda progressiva na eficiência de remoção de matéria orgânica, de 85,1% para 76,5%) para, a seguir, proceder a outra parada, com a finalidade de introduzir mudanças na configuração espacial do reator.

5.3.3. FASE 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração do reator compartimentada)

A Fase 3 diferenciou-se das duas fases anteriores por caracterizar um novo período de adaptação do reator, devido às modificações estruturais introduzidas para permitir a continuidade do experimento.

Segundo o que foi anteriormente explanado, nas Fases 1 e 2 a pressão interna do reator foi muito elevada, acarretando dificuldades sérias, forçando a diversas interrupções e intervenções para não inviabilizar totalmente a operação do reator em regime contínuo. Tal pressão excessiva provocou o deslocamento longitudinal do leito imobilizado, no todo e em partes, por diversas ocasiões, chegando mesmo a ser observado, em uma delas, um deslocamento em relação à posição original do leito de cerca de 7,5 cm. Foi por tais motivos que se decidiu estabelecer as modificações descritas a seguir:

- 1) Remoção de todo o leito imobilizado de espuma;
- 2) Introdução de três “janelas” ou intervalos isentos de espuma, de aproximadamente 8 cm de largura (ver Figura 4.4), cujo eixo central partia de cada uma das três saídas de gases do reator (ou seja, 4 cm para cada lado);
- 3) Reintrodução de todo o leito imobilizado de espuma no espaço restante, distribuído de modo o mais uniforme possível, e buscando respeitar as posições originalmente ocupadas pelas espumas nas fases anteriores, para conservação do arranjo microbiano anteriormente existente ;
- 4) Operação do reator.

Tendo como base o perfil de escoamento em condutos forçados, os seguintes cálculos foram realizados para a verificação do projeto experimental do dispositivo de compartimentação para o reator:

a) Vazão de trabalho para o reator (Q_t) = 100 ml / h ($1,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}$)

b) Diâmetro aproximado de cada orifício = 2,5 mm (0,0025 m)

c) Área de cada orifício (S_o) $\rightarrow S_o = \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \frac{\pi \cdot (0,0025)^2}{4} = 4,91 \times 10^{-6} \text{ m}^2$

d) Velocidade de líquido por orifício (V_o): $V_o = \frac{Q}{S_o}$

$$V_o = \frac{1,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}}{4,91 \times 10^{-6} \text{ m}^2} \rightarrow V_o = 20,37 \text{ m/h}$$

$$\begin{array}{ccc} 20,37 \text{ m} & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & 3600 \text{ seg} \\ x & \xleftarrow{\hspace{1cm}} & 1 \text{ seg} \end{array} \rightarrow x = 5,6583 \times 10^{-3} \text{ m / seg}$$

e) Cálculo da vazão por orifício (Q_o) em cada disco de náilon:

$$Q_o = C_d \cdot S_o \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot h} \rightarrow \text{onde:}$$

C_d = Coeficiente de descarga, por orifício ($C_d = 0,61$, adimensional)

S_o = Área de cada orifício (m^2)

g = aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m / seg}^2$)

h = altura (m)

f) Temos que:

$$Q = 0,61 \cdot 4,91 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \sqrt{2 \cdot 9,8 \cdot 0,048} = 2,9051 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{seg}$$

Obs.: $h = 0,048 \text{ m}$, considerando o orifício situado no ponto mais “elevado” do reator (junto às saídas de gases).

g) Sendo o número de orifícios em cada disco igual a 41, temos que:

$2,9051 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{seg} \times 41 \text{ orifícios} = 1,191 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{seg}$ ou 119,1 ml/h , portanto um número de orifícios suficiente para o escoamento da vazão de trabalho do experimento, com aproximadamente 19% de coeficiente de segurança.

h) Regime de escoamento em cada orifício:

$$Re_y = \frac{V_o \cdot d}{\nu}$$

Onde:

R_{ey} = Número de Reynolds

V_o = Velocidade de escoamento em cada orifício (m /seg)

$\downarrow$ = Diâmetro de cada orifício

ν = Viscosidade Cinemática da água, a 30°C (0,000000804 m² / seg)

Cálculo:

$$R_{ey} = \frac{5,6583 \times 10^{-3} \cdot 0,0025}{8,04 \times 10^{-6}} = 17,59 \rightarrow \text{sendo } < 2000, \text{ o regime de escoamento é } \underline{\text{laminar}}.$$

Uma vez que a mesma quantidade de espuma do leito imobilizado originalmente existente foi redistribuída num espaço menor, houve consequentemente um aumento do grau de compactação do leito, considerando-se a redução de 24 cm lineares, no total, ou 8 cm para cada uma das 3 “janelas”. O espaço de 8 cm foi adotado experimentalmente, e poderá ser avaliado em pesquisa posterior a fim de determinar qual o melhor intervalo a ser adotado para as finalidades apontadas, assim como a porosidade do leito (ϵ), que deve ter sofrido alteração por conta dessa modificação

Esse aumento do grau de compactação da espuma causou por sua vez dificuldades à permeação do fluxo de líquido e de gases, o que fez com que, no 135º dia de operação, ocorresse uma “explosão” do reator, na qual o dispositivo projetado para a compartimentação do mesmo foi arremessado para fora do reator, forçando a projeção da tampa de saída, o que veio a provocar o espalhamento de certa quantidade de espumas pela câmara de climatização.

Tais espumas foram recolocadas no reator, respeitando, tanto quanto possível, as mesmas posições originalmente ocupadas. Em seguida o reator foi novamente colocado em operação, sem entretanto, alterar qualquer condição relativa ao mesmo, a fim de se determinar a possibilidade de manutenção da mesma condição de compactação do leito, uma vez que foi percebida a formação de caminhos preferenciais ao longo do corpo do reator, ao passo que em determinados pontos as espumas apresentaram baixo teor de

umidade, por não estarem recebendo qualquer irrigação de líquido, ou recebendo irrigação deficiente.

Entretanto no 150º dia de operação, ocorreu nova “explosão”, desta vez com menor intensidade e efeitos menos drásticos que na 1ª ocorrência, ainda que repetindo o lançamento para fora do reator, não só da tampa traseira, mas do dispositivo projetado para sua compartimentação. No período entre o 135º e o 150º dia (ou seja, de 15 dias), nota-se que, ao reiniciar a operação do reator, a DQO efluente, que se encontrava bastante reduzida, sofreu uma elevação gradual de seu valor (e conseqüente diminuição da eficiência de remoção de DQO) ao longo do tempo, até que a referida 2ª explosão ocorresse no 150º dia.

Este fato apenas confirmou a necessidade de remoção da espuma, que devido ao elevado grau de compactação do leito como um todo, estava dificultando a passagem de líquido e de gases através deste. A quantidade total de espuma removida foi de cerca de 800 ml (base seca), portanto, 40% da quantidade originalmente inoculada no reator. Tal alteração pode ter exercido efeitos sobre a redução de sulfato, e na remoção da matéria orgânica (DQO), assim como no balanço entre ambos os processos, o que deverá ser mais extensivamente discutido na análise da Fase 4.

Tomando como ponto de partida a modificação estrutural efetuada, e os mesmos parâmetros apresentados na discussão dos resultados da Fase 2, percebe-se que houve uma melhoria no desempenho global do reator em relação àquela fase, e isso aparentemente em função das próprias modificações realizadas. Analisando-se o valor de eficiência média de remoção de DQO obtido na Fase 2 (66%), e comparando-o com a da Fase 3 (67%), percebe-se que há um pequeno ganho de eficiência (1%), mas que poderia ser proporcionalmente maior se considerássemos que os valores de DQO afluente na Fase 3 (2661 mg/L) foram 23,9% maiores que os da Fase 2 (2025 mg/L), o que é

indicado também pela análise do gráfico de Carga Orgânica Aplicada em função da Carga Orgânica Removida (Figura 5.8), cujas linhas de tendência são crescentes para ambos os parâmetros, ao longo do experimento completo.

Do 150^o ao 164^o dia, houve um aumento médio da DQO afluente de 31,9% (de 2512 para 3313 mg/L) sem que, entretanto, implicasse numa queda de eficiência significativa (de 68,2 para 66,2%, isto é, apenas 1,6%), ao contrário, neste período de operação estava começando a se evidenciar uma nítida tendência de estabilidade mais contínua do reator. A DQO efluente média neste período (dia 150 ao dia 164), foi de 686 mg/L. Tal estabilidade efetivamente manteve-se, e acabou se consolidando já no início da Fase 4.

Este intervalo (150^o ao 164^o dia) caracterizou-se como um período de transição entre a Fase 3 e a Fase 4, em que os valores de eficiência de remoção de DQO passaram a ser iguais ou maiores que 80%, até adentrar na Fase 4, na altura do 173^o dia de operação.

5.3.3.1. Relação entre a eficiência de remoção de sulfato e de matéria orgânica na Fase 3

Na Fase 3, iniciada no 106^o dia com o reator sob uma nova configuração espacial (ver Figura 4.4), a relação DQO/Sulfato permaneceu em 2,4, baseada na DQO afluente média de 2435 ± 632 mg/L, referente ao período experimental completo.

A análise dos dados de remoção de sulfato nesta fase mostra que, do 106^o ao 111^o dia, a eficiência de redução de sulfato foi muito baixa, variando entre 10 a 30%, possivelmente devido à necessidade de adaptação do reator à nova configuração compartimentada. No 113^o dia ocorreu uma elevação da mesma para 92,7%, e no 116^o

dia a 99,3%, permanecendo em torno deste patamar até o 126º dia, chegando a atingir 99,99% no dia seguinte (127), para depois declinar a 98,9% no dia 129.

Paralelamente, a eficiência de remoção de DQO permaneceu em níveis bem mais modestos, sendo que, a partir do valor de 37,4% (119º dia), começou a apresentar elevação. Nesta elevação, houve um ganho de eficiência de 12,6% no 121º dia, atingindo 50%, seguido de mais 7,7% (alcançando 57,7%) no 125º dia, e ainda de mais 5,4% no dia 131 (atingindo 63,1%).

Na seqüência (132º dia), ocorreu uma diminuição de 9,8%, como fruto de um entupimento na 1ª seção do reator devido ao acúmulo de polímeros extracelulares. Removido este acúmulo, a eficiência de remoção de DQO ascendeu a 71,7% no 134º dia, ocorrendo porém a interrupção no funcionamento do reator no dia 135, com a primeira “explosão” do reator. A causa dessa explosão foi associada à manutenção da mesma quantidade de espuma utilizada no preenchimento inicial do reator, a qual foi apenas redistribuída horizontalmente ao longo do corpo do reator, elevando significativamente o grau de compactação do leito.

Após a remoção de cerca de 600 ml de espumas, reiniciou-se a operação no 136º dia, permanecendo a eficiência de remoção de DQO estacionada em torno de 71%, para atingir o valor máximo deste período (83,7%), no 148º dia. Percebe-se por esta descrição que os valores de DQO foram se elevando de modo muito gradual, enquanto no mesmo período o perfil da redução de sulfato foi muito mais estável, além de manter-se em valores muito mais elevados do que em relação ao perfil de remoção de DQO. Ficou assim novamente demonstrada a predominância da sulfetogênese sobre a metanogênese neste reator. Observou-se também que, ao passo que a redução de sulfato atingiu níveis maiores que 90% em apenas 7 dias (do 106 ao 113º dia), a remoção de DQO, além de apresentar valores inferiores e oscilações mais acentuadas ao longo do tempo, atingiu seu

valor máximo num período relativamente bem mais longo (no 148º dia, portanto 42 dias após o início da Fase 3, ou seja, num espaço de tempo seis vezes maior).

A seguir, foi observado um pequeno ganho na eficiência de remoção de sulfato no dia 133 (0,8%), caracterizando um retorno ao patamar alcançado entre os dias 116 e 122, mantendo em 99,7% no 133º dia e em 99,8% no dia 134. Porém, no 135º dia ocorreu a 1ª “explosão” do reator, o que fez com que houvesse uma diminuição da eficiência de remoção de sulfato em torno de 5,2%, ou seja, para 94,6%, que se manteve até o dia 140, recuperando-se para os valores de 98,8% no dia 141 e 99% no 142º dia.

Entre os dias 142 e 143, houve uma parada de 35 dias para ajustes no reator, causando diminuição para 40% na eficiência de remoção de sulfato, imediatamente após a retomada da operação no 143º dia, repetindo porém, o padrão de rápida recuperação observado anteriormente, pois no dia 146 alcançou o valor de 75% (3 dias após o reinício), e no 149º dia (6 dias após o reinício), chegou a 99%, permanecendo entre 99,1 e 99,99%, até a introdução da dosagem de 2000 mg/L no 174º dia.

Neste intervalo, a eficiência de remoção de DQO sofreu mais uma vez uma diminuição, permanecendo em torno de 68,2%, no 150º dia, quando houve uma 2ª “explosão” do reator, desta vez menos drástica, mas ainda com a projeção do dispositivo montado para a compartimentação do reator.

A despeito disso, após a retomada da operação normal a eficiência de remoção de DQO decresceu um pouco mais (66,6%) no dia 157, subindo para 82,9% no 165º dia, para então permanecer num patamar acima de 80% até o início da Fase 4 e durante todo o período em que a mesma durou, caracterizando uma estabilidade mais continuada do reator, fato que pareceu confirmar o sucesso da modificação estrutural implantada.

5.3.4. FASE 4 (2000 mg/L de sulfato e configuração do reator compartimentada)

Na Fase 4, iniciada no 174º dia de operação, houve uma estabilidade quase contínua do reator, tanto em relação à remoção de matéria orgânica (DQO), como em relação à redução de sulfato. Este fato pareceu denotar a eficiência da modificação estrutural realizada. A eficiência média de remoção de DQO foi de 85%, considerada para toda a Fase 4, como um período único de estabilidade. O regime operacional foi igualmente marcado por uma quase estabilidade, pois praticamente cessaram os distúrbios das fases anteriores.

Apesar da ocorrência, entre os dias 174 e 180, de um aumento de carga entre 11 e 20% (considerando o valor de DQO do 171º dia), não houve alteração na eficiência de remoção de DQO, permanecendo esta sempre acima dos 80%, atingindo um valor médio de 85 %, igual ao do período de estabilidade, e um valor máximo de 91,0 % no 226º dia, fato confirmado pelos valores de DQO efluente, os quais manifestaram tendência constante à queda, atingindo o valor mais baixo de todo o período experimental (70,7 mg/L, no 225º dia).

Nota-se também que às variações de DQO afluente não corresponderam tantas variações da DQO efluente, sendo esta uma tendência que já vinha sendo observada a partir da Fase 3. Na altura do 257º dia de operação, quando deveria ser realizada a análise de variação espacial da DQO (perfil longitudinal) para avaliação de desempenho do reator, e por conseguinte finalizar a Fase 4 e dar seguimento ao trabalho, ocorreu um acidente no qual por um defeito de funcionamento do dispositivo controlador de temperatura, a câmara de climatização sofreu superaquecimento, atingindo mais de 90º C, o que inviabilizou a continuidade do experimento devido à queima da biomassa imobilizada presente no reator.

5.3.4.1. Relação entre a eficiência de remoção de sulfato e de matéria orgânica na Fase 4

Na Fase 4, a relação DQO/Sulfato foi de aproximadamente 1,22, baseada na DQO afluente média de 2435 ± 632 mg/L, referente ao período experimental completo.

Após a aplicação da dosagem de 2000 mg/L, houve queda acentuada na eficiência de redução de sulfato, a qual permaneceu numa média de 59,7% para toda a Fase 4, tendo atingido o valor máximo de 68% no 213º dia. Esta ocorrência poderia ser explicada levando-se em conta alguns fatores mencionados na literatura:

- 1) Diminuição do número relativo de microrganismos: Pelo fato de ter ocorrido uma redução de aproximadamente 40% da quantidade de biomassa inicial presente no reator, em função da modificação estrutural realizada com vistas à normalização do regime de operação do mesmo, o número relativo de microrganismos foi efetivamente diminuído, possivelmente implicando em queda na eficiência da redução de sulfato, uma vez que a velocidade global de remoção de substrato está associada à concentração de microrganismos ativos presentes no reator, e essa por sua vez esteja também ligada à conversão de sulfato (OUDE ELFERINK *et al.*, 1994);
- 2) Limitação da transferência de massa e sua influência na competição entre microrganismos metanogênicos (MM) e redutores de sulfato (MRS): mencionam OUDE ELFERINK *et al.* (1994) que, sob condições de altas concentrações de sulfato, pode ocorrer a limitação de sulfato para a biomassa no digestor anaeróbio, a qual é devida à limitação de transferência de massa para o sulfato, no interior de um biofilme ou grânulo de lodo.

OUDE ELFERINK *et al.* (1994), afirmaram também não haver dados suficientes disponíveis para predizer quais os perfis de concentração de sulfato em biofilmes.

NIELSEN (1987), reportou que as limitações de transferência de massa podem criar ainda uma limitação da presença de sulfato nas camadas profundas de um biofilme anaeróbio ou grânulo, sendo que a limitação de sulfato já podia ocorrer em um biofilme com poucas centenas de μm de espessura, quando a concentração de sulfato no volume de solução era menor que 0,5 mM. Por conseguinte, os microrganismos metanogênicos (MM) devem proliferar em partes da biomassa que apresentem limitação de crescimento pela presença de sulfato, segundo OVERMEIRE *et al.* (1994).

Também OVERMEIRE *et al.* (1994) verificaram que, em geral, reatores de células imobilizadas parecem ser ambientes mais favoráveis para os MM (CLANCY *et al.*, 1992; MAILLACHERUVU *et al.*, 1993). Além disso, a completa supressão da atividade metanogênica é difícil de ser obtida quando da otimização da redução de sulfato em reatores de lodo granular. A ocorrência de atividade metanogênica na presença de altas concentrações de sulfato tem sido atribuída a diferentes compreensões acerca da cinética dos substratos de MRS e MM (ISA *et al.*, 1986 b; WU *et al.*, 1991), a uma adesão mais efetiva dos MM ao material suporte, ou à falta de um substrato orgânico altamente energético apropriado para que os MRS sobrepujem os MM (NANNINGA & GOTTSCHAL, 1986).

Ainda de acordo com OVERMEIRE *et al.* (1994), a limitação de transferência de massa de sulfato deve ser outro importante fator a governar a competição entre as MRS e MM, em reatores de células imobilizadas. Nas camadas de biomassa que sofrem limitação pelo sulfato, os MRS podem ser sobrepujados na competição com os MM, devido à falta de um acceptor de elétrons.

- 3) Diminuição da quantidade de matéria orgânica disponível para a redução de sulfato e sua influência na competição entre bactérias metanogênicas e redutoras de sulfato:

É possível que tenha sido atingido o limite de remoção de matéria orgânica para as condições existentes no reator, como mostram os dados de eficiência de remoção de DQO (Tabela 5.2 e Figura 5.2). A análise gráfica comparativa entre a remoção de matéria orgânica (DQO) e a eficiência na redução de sulfato (Figura 5.6) mostra uma nítida inversão das eficiências de remoção de matéria orgânica e sulfato, quando da introdução da dosagem de 2000 mg/L. Tal fato poderia ser uma indicação da necessidade de um aporte maior de matéria orgânica para viabilizar a redução de sulfato, tal como vinha ocorrendo nas fases anteriores.

De acordo com CHOI & RIM (1991), em relações DQO/Sulfato intermediárias (entre 1,7 e 2,7), os microrganismos metanogênicos acetotróficos (MMA) e os microrganismos redutores de sulfato acetotróficos (MRSA) competem entre si ativamente pelos substratos disponíveis. Foi exatamente no intervalo de transição entre uma relação DQO/Sulfato de 2,43 para 1,22, que ocorreu a referida inversão nas eficiências de remoção de matéria orgânica e sulfato. Também de acordo com HULSHOFF-POL *et al.* (1998), na presença de sulfato os microrganismos acidogênicos, microrganismos acetogênicos e metanogênicos (MM), competem com os microrganismos redutores de sulfato (MRS) pelos substratos disponíveis. O resultado desta competição é importante, e pode determinar em que extensão tanto sulfeto como metano, os produtos finais dos processos anaeróbios de mineralização, irão ser produzidos.

A importância desta competição aumenta com o decréscimo na relação DQO/Sulfato da água residuária. Para águas residuárias com uma relação DQO/Sulfato superior a 0,67, há teoricamente matéria orgânica suficiente (DQO) disponível para redução completa do sulfato presente (RINZEMA & LETTINGA, 1988). Completa remoção de matéria orgânica somente pode ser obtida se, em adição à redução de sulfato,

ocorrer a metanogênese. Para relações DQO/Sulfato inferiores a 0,67, a quantidade de matéria orgânica é insuficiente para uma redução completa do sulfato, e um substrato extra deve ser adicionado, se a remoção de sulfato for o objetivo do tratamento. Não obstante a relação DQO/Sulfato de 1,22 ter sido atingida na Fase 4 deste trabalho experimental, e sendo portanto superior a 0,67, o resultado da competição microbiana pode ter influenciado no desempenho da redução de sulfato neste reator, uma vez que pode não ter havido disponibilidade de matéria orgânica suficiente para a sustentação de ambos os processos (metanogênese e redução de sulfato), com a prevalência relativa da metanogênese nesta fase, o que é também evidenciado pelos dados de monitoramento do biogás ao final da Fase 4.

A este respeito afirmam ainda HULSHOFF-POL *et al.* (1998) que, é menos previsível o resultado da competição microbiana nos modernos reatores anaeróbios de alta taxa com retenção de lodo baseada em processos de imobilização do mesmo. A exemplo disso, na competição por acetato, além das propriedades cinéticas de crescimento, há também muitos outros fatores que influenciam a competição entre microrganismos redutores de sulfato acetotróficos (MRSa), e microrganismos metanogênicos acetotróficos (MMA).

Diversos estudos reportaram que o acetato é completamente convertido a metano, mesmo na presença de excesso de sulfato (HOEKS *et al.*, 1984; MULDER, 1984). No reator objeto deste trabalho, a metanogênese continuou ocorrendo até o final da Fase 4, a despeito da alta carga de sulfato aplicada, o que está de acordo com as observações de OVERMEIRE *et al.* (1994). Isto pode ser indicativo da predominância relativa dos MM sobre os MRS na Fase 4, sem entretanto ocorrer a supressão total da atividade redutora de sulfato no reator. Esta predominância relativa poderia ter sido influenciada pela carência de matéria orgânica disponível para a atividade redutora de

sulfato. Neste particular, estão novamente de acordo as observações de OVERMEIRE *et al.* (1994), além das observações de NANNINGA & GOTTSCHAL (1986).

5.4. ANÁLISE COMPARATIVA DE CARGAS

5.4.1. Fase 1 (28 mg/L de sulfato e configuração original)

5.4.1.1. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas Orgânicas Removidas para toda a Fase 1

O RAHLF foi operado por um período total de 257 dias. Na Fase 1 do experimento (intervalo do 1º ao 54º dia), percebe-se através do perfil gráfico das cargas orgânicas aplicadas e removidas (Figura 5.10), que há uma aproximação gradual das linhas de ambos os parâmetros, isto é, para um decréscimo da carga orgânica aplicada no decorrer do tempo, correspondeu um aumento da carga orgânica removida, sugerindo uma resposta positiva do reator à carga orgânica aplicada, que analisada juntamente com os perfis gráficos de eficiência de remoção de DQO e sulfato (Figuras 5.2 e 5.3), parece indicar tendência gradativa ao equilíbrio dinâmico aparente.

Este comportamento pode ser observado especialmente a partir do intervalo entre o 37º e o 53º dia, para o qual a média dos valores de eficiência de remoção de carga orgânica foi de 71,95%, enquanto que no intervalo anterior (do 1º ao 36º dia), foi de 41,86%, ou seja, houve um ganho de 30,09% na eficiência média de remoção das cargas orgânicas aplicadas, sendo que para toda a Fase 1 essa eficiência foi de 52,39%, com valores médios e desvio padrão para as cargas orgânicas aplicadas e removidas em toda Fase 1 de, respectivamente, $275,78 \pm 62,18 \text{ mg.L.h}^{-1}$ e $141,44 \pm 51,13 \text{ mg.L.h}^{-1}$, de acordo com a Tabela 5.3, a qual também descreve a variação média das cargas orgânicas

e cargas de sulfato para as demais fases (2 a 4). A seguir, as Figuras 5.11 e 5.12 apresentam as mesmas variações sob a forma de gráficos.

Figura 5.10: Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e removidas na Fase 1.

Tabela 5.3: Variação média das cargas orgânicas e cargas de sulfato nas Fases 1 a 4.

	Carga de sulfato aplicada média (mg SO ₄ ⁻² /L.h ⁻¹)	Carga de sulfato removida média (mg SO ₄ ⁻² /L.h ⁻¹)	Carga orgânica aplicada média (mg DQO/L.h ⁻¹)	Carga orgânica removida média (mg DQO/L.h ⁻¹)
Fase 1	3,5		275,78	141,44
Fase 2	125,0	103,22	241,67	160,66
Fase 3	125,0	112,15	320,33	217,91
Fase 4	125,0	139,48	388,93	331,44

Figura 5.11: Variação das cargas de sulfato médias nas Fases 1 a 4.

Figura 5.12: Variação das cargas orgânicas médias nas Fases 1 a 4.

Para as cargas orgânicas aplicadas e cargas orgânicas removidas, os valores máximos e mínimos em toda a Fase 1 foram de 377,5 mg/L.h⁻¹ (nos dias 7 e 9), e 189,37 mg/L.h⁻¹ (43º dia) respectivamente, e de 259,37 mg/L.h⁻¹ (9º dia) e 81,25 mg/L.h⁻¹ no 12º dia.

No início da Fase 1, entre o 7º e 9º dias de operação, houve uma sobrecarga orgânica que se refletiu na queda da eficiência de remoção de carga orgânica observada no 12º dia, para um valor de 40,5 % (quando já atingira 68,71 % na altura do 9º dia). No

intervalo de recuperação que se seguiu, a capacidade de remoção de matéria orgânica foi ascendendo gradativamente ao longo dos dias 12 a 32, para atingir na altura do 37º dia, um valor de 68,75 %, voltando portanto ao nível de remoção do 9º dia (68,71 %). Este fato parece evidenciar uma rápida capacidade de recuperação (ou resposta) deste tipo de configuração de reator.

5.4.1.2. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas Orgânicas Removidas para o período de estabilização (equilíbrio dinâmico aparente - eda) da Fase 1

O período de estabilização (eda) considerado para a Fase 1 estendeu-se do 40º ao 53º dia. Neste intervalo, a eficiência média de remoção da carga orgânica aplicada foi de 76,77 %, portanto superior em 5,18 % ao valor médio obtido para o intervalo entre o 37º e 53º dia (71,95%), e ainda maior que no período entre o 1º e 37º dia, quando apresentou um valor de 56,22 % (diferença de 20,55 %).

A média das cargas orgânicas aplicadas e cargas orgânicas removidas no período de estabilização (eda) da Fase 1 foi de 224,47 mg/L.h⁻¹ e 171,34 mg/L.h⁻¹, respectivamente. Houve assim uma diminuição de 18,60 % nas cargas orgânicas aplicadas e uma elevação de 17,45 % nas cargas orgânicas removidas em relação a toda Fase 1, ocorrendo quase uma equivalência entre cargas aplicadas e removidas neste intervalo, apresentando entretanto melhoria no desempenho em relação aos intervalos anteriores (1º ao 37º dia e 37º ao 53º dia), conforme acima discutido.

Para as cargas orgânicas aplicadas e cargas orgânicas removidas no período de estabilização da Fase 1, os valores máximos e mínimos foram de 316,75 mg/L.h⁻¹ (51º dia), e 189,37 mg/L.h⁻¹ (43º dia) respectivamente, e de 225,45 mg/L.h⁻¹ (51º dia) e 137,25 mg/L.h⁻¹ (43º dia).

5.4.1.3. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas de Sulfato Aplicadas

A comparação entre as cargas orgânicas e cargas de sulfato aplicadas na Fase 1 é apresentada na Figura 5.13. Nesta fase, o sulfato foi suplementado apenas como micronutriente ao substrato sintético preparado em laboratório, não tendo sido feita portanto, medida da carga de sulfato removida. Assim sendo, o valor de $3,5 \text{ mg/L.h}^{-1}$, considerado para um tempo de detenção hidráulico (τ_h) de 8 horas (fixado ao longo de todo o experimento - Fases 1 a 4), permaneceu constante durante toda a Fase 1, enquanto, por outro lado, é perceptível a diminuição dos valores de carga orgânica aplicada ao longo de todo o período. A média das cargas orgânicas aplicadas para toda a Fase 1 foi igual a $275,78 \text{ mg/L.h}^{-1}$, enquanto em seu período de estabilização decresceu para $224,47 \text{ mg/L.h}^{-1}$ (22,86%).

Figura 5.13: Variação temporal das cargas orgânicas e cargas de sulfato na Fase 1.

5.4.2. Fase 2 (1000 mg/L de sulfato e configuração original)

5.4.2.1. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas Orgânicas Removidas

A Fase 2 (intervalo entre 55^o e 105^o dia) foi caracterizada por um aumento de 15,19% na eficiência de remoção das cargas orgânicas aplicadas em relação à Fase 1 (de 51,29% para 66,48%). No período de estabilização a eficiência aumentou em 5,54%, comparada também à Fase 1 (81,87% na Fase 2, contra 76,33% na Fase 1). Houve portanto, um ganho real de eficiência de remoção de cargas orgânicas aplicadas, o qual implicou num aumento da eficiência de desempenho global do reator, possivelmente devido ao início da atividade redutora de sulfato, afetando assim a taxa (ou a velocidade) de consumo de matéria orgânica destinada a esta atividade, por parte dos microrganismos redutores de sulfato (MRS), e não obstante as variações de desempenho motivadas por problemas operacionais.

A média das cargas orgânicas aplicadas e cargas orgânicas removidas para toda a Fase 2 foi de respectivamente, 241,67 mg/L.h⁻¹ e 160,66 mg/L.h⁻¹, enquanto que no seu período de estabilização (dias 94 a 103) foi de 270,0 mg/L.h⁻¹ e 221,04 mg/L.h⁻¹, respectivamente, com uma eficiência média de remoção de 81,87%, portanto 26,49% acima do intervalo anterior ao período de estabilidade da Fase 2 (dias 59 a 92), o qual apresentou valores médios de carga orgânica aplicada e removida de respectivamente 224,67 mg/L.h⁻¹ e 124,43 mg/L.h⁻¹ (eficiência de remoção de 55,38%), e 5,54% superior à eficiência de remoção de cargas do período de estabilidade da Fase 1, conforme já mencionado. Tais valores claramente indicam melhoria no desempenho global do RAHLF na Fase 2. A análise gráfica dos valores das cargas orgânicas aplicadas e cargas orgânicas removidas para a Fase 2 pode ser visualizado na Figura 5.14.

Figura 5.14: Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e removidas na Fase 2.

5.4.2.2. Cargas de Sulfato Aplicadas x Cargas de Sulfato Removidas

A comparação gráfica entre as cargas de sulfato aplicadas e as cargas de sulfato removidas na Fase 2 (ver a Figura 5.15) demonstra forte tendência à elevação no desempenho da redução de sulfato, sendo que em apenas 12 dias de operação contínua do reator, a eficiência de redução de sulfato (partindo de um valor igual a zero, no 55º dia) atingiu 90% (67º dia).

Este comportamento aparenta bastante semelhança com o perfil temporal das cargas orgânicas removidas no início da Fase 1, quando, à altura do 9º dia de operação, a eficiência de remoção de DQO já atingira 68,71% e continuava a apresentar tendência de elevação, sofrendo porém no 12º dia uma interrupção devida a sobrecarga orgânica.

Ao mesmo tempo, apresenta semelhança com o final da Fase 2, em que o ponto de eficiência máxima de redução de sulfato coincidiu com o ponto de máxima eficiência de remoção de DQO (dias 93 a 98), com valores de 99,5% e 85,1 %, respectivamente, o

que talvez poderia ser interpretado como uma equivalência (ao menos nos períodos iniciais e finais das Fases 1 e 2) dos processos de remoção de matéria orgânica e redução de sulfato, pela qual ambos tenham ocorrido paralelamente, sob velocidades similares, embora nem sempre isso tenha ocorrido ao longo de cada Fase, porém sendo a redução de sulfato o processo predominante, exigindo para sua ocorrência uma demanda específica de matéria orgânica.

A carga de sulfato aplicada foi fixada em 125 mg/L.h^{-1} , equivalente à uma dosagem constante de 1.000 mg/L , enquanto a carga de sulfato removida apresentou média de $103,22 \text{ mg/L.h}^{-1}$, portanto a eficiência média de remoção de carga de sulfato foi de 82,58% para toda a Fase 2.

No período de estabilidade (dias 95 a 105), a carga de sulfato removida apresentou média de $112,34 \text{ mg/L.h}^{-1}$ (portanto, 10,62 % superior à média do intervalo anterior ao período de estabilidade da Fase 2, ou seja, entre os dias 55 e 94), o que representa uma eficiência de remoção da carga de sulfato aplicada de 89,9 %, portanto 7,3 % acima do intervalo de não-estabilidade.

No período de (pseudo) estabilidade da Fase 2 (dias 95 a 105), houve um aumento da eficiência de redução de sulfato de 16,6% (de 98,41 para $114,75 \text{ mg/L.h}^{-1}$) relativamente ao intervalo anterior (dias 55 a 89). Há aqui novamente uma indicação da melhoria de desempenho global do reator, evidenciada pelo aumento da eficiência na redução de sulfato.

Figura 5.15: Variação temporal das cargas de sulfato aplicadas e removidas na Fase 2.

5.4.2.3. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas de Sulfato Aplicadas

Durante a Fase 2, a concentração de sulfato foi mantida num valor constante de 1000 mg/L, portanto sob uma carga de sulfato aplicada de 125 mg/L.h⁻¹, enquanto a carga orgânica aplicada apresentou tendência geral de elevação ao longo da mesma, apesar de um decréscimo médio de 12,37% em relação à Fase 1 (valor igual a 241,67 mg/L.h⁻¹, contra 275,78 mg/L.h⁻¹). No período de estabilização, a média foi de 270,00 mg/L.h⁻¹, superior em 20,17% ao período de não-estabilidade. A comparação gráfica entre as cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas na Fase 2 é apresentada na Figura 5.16.

Figura 5.16: Variação temporal das cargas orgânicas e cargas de sulfato aplicadas na Fase 2.

5.4.2.4. Cargas Orgânicas Removidas x Cargas de Sulfato Removidas

Há bastante semelhança nas linhas de tendência ascendentes dos perfis das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas, conforme anteriormente mencionado na análise das cargas de sulfato aplicadas e removida, o que parece indicar que os processos tenham ocorrido paralelamente (ver a Figura 5.17). Comparando porém as médias dos valores do período de eda (dias 94 a 105) e anterior ao eda (dias 55 a 93), para ambos os parâmetros, verifica-se que enquanto a carga orgânica removida variou de 124,43 mg/L.h⁻¹ (intervalo de não-estabilidade) para 221,04 mg/L.h⁻¹ (intervalo de pseudo-estabilidade), ou seja 77,64%, a carga de sulfato removida variou apenas 11,88% (de 100,41 mg/L.h⁻¹ para 112,34 mg/L.h⁻¹), o que mais uma vez indicaria a natureza paralela de ocorrência dos dois processos, mas sob taxas diferentes, e com predomínio da redução de sulfato sobre a remoção de matéria orgânica na Fase 2, uma vez também que as eficiências de remoção de matéria orgânica (como DQO) atingiram valores menores em relação às eficiências de redução de sulfato (no mesmo intervalo de tempo),

como resultado de variações causadas por problemas operacionais, que no entanto afetaram diferentemente os dois processos, sendo o processo de redução de sulfato menos afetado pelos referidos problemas. Os valores máximos e mínimos para as cargas orgânicas aplicadas e removidas foram de 326,25 mg/L.h⁻¹ (98º dia, coincidindo com o ponto máximo de eficiência de redução de sulfato nesta Fase) e 196,88 mg/L.h⁻¹ (92º dia), e de 277,5 mg/L.h⁻¹ (98º dia) e 105,58 mg/L.h⁻¹ (59º dia).

Figura 5.17: Variação temporal das cargas orgânicas e cargas de sulfato aplicadas e removidas na Fase 2.

5.4.3. Análise Conjunta das Cargas - Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada)

5.4.3.1. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas Orgânicas Removidas

Durante a Fase 3 (dias 106 a 173), foi manifestada mais uma vez a tendência gráfica ascendente tanto para as cargas orgânicas aplicadas como removidas, e um perfil

de paridade entre as linhas representativas de ambos os parâmetros, de acordo com a Figura 5.18.

Houve também uma acentuada semelhança deste perfil de paridade com o perfil ascendente da Fase 2. A Fase 3 é diferenciada em relação às anteriores, pois além do reator operar com uma nova configuração compartimentada, houve a aplicação de duas concentrações diferentes de sulfato afluente, ou seja, a carga de sulfato aplicada de 125 mg/L.h⁻¹ (equivalente à dosagem de 1000 mg/L), foi mantida constante até o 160º dia, e a partir do 161º dia, foi elevada para 250 mg/L.h⁻¹ (equivalente à dosagem de 2000 mg/L), e mantida constante até o final da Fase 4.

Sendo assim, para efeito de análise das cargas orgânicas aplicadas e removidas, há necessidade de separar a Fase 3 em duas sub-fases, sendo a primeira, chamada de Sub-Fase 3.1, abrangendo os dias 106 a 160, e a segunda, chamada de Sub-Fase 3.2, entre os dias 161 a 173 (correspondente ao período de estabilização do reator na Fase 3).

Figura 5.18: Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e removidas na Fase 3.

5.4.3.2. Análise conjunta das Sub-Fases 3.1 e 3.2

A média das cargas orgânicas aplicadas na Sub-Fase 3.1 foi 26,59% menor que na Sub-Fase 3.2, ou seja, um valor de 300,36 mg/L.h⁻¹ (Sub-Fase 3.1), contra 380,22 mg/L.h⁻¹ (Sub-Fase 3.2). Já a média das cargas orgânicas removidas foi 77,11% menor que na Sub-Fase 3.2, a saber, um valor de 182,69 mg/L.h⁻¹ (Sub-Fase 3.1), contra 323,56 mg/L.h⁻¹ (Sub-Fase 3.2).

Com base nestes valores, a eficiência de remoção de carga orgânica na Sub-Fase 3.1 foi de 60,82%, valor este que representa uma diminuição de 5,66% em relação à toda a Fase 2 (eficiência de remoção de carga orgânica de 66,48%).

Em relação ao período de estabilização da Sub-Fase 3.1 (dias 148 a 157), a eficiência de remoção de carga orgânica foi igual a 72,17%, portanto 4,16% menor que em relação ao período de estabilidade da Fase 2. Entretanto, houve um aumento de carga orgânica aplicada de cerca de 24,29% (em relação à toda a Fase 2), o que poderia explicar a diminuição na eficiência de remoção de carga orgânica na Sub-Fase 3.1.

Outro fator pode ter sido a distribuição dos dados para cada Sub-Fase, justamente em virtude do critério de análise adotado, de subdivisão da Fase 3 em duas Sub-Fases, pois na sub-Fase 3.2, houve um aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica para 82,49%, portanto 16,01% acima do valor médio de eficiência de remoção de carga orgânica de toda a Fase 2 (66,48%).

É necessário considerar também que na Sub-Fase 3.2, as eficiências de remoção de DQO estiveram entre as mais elevadas de todas as etapas anteriores, com um valor médio de 85,57% entre os dias 165 e 171, intervalo esse que seria o correspondente ao período de estabilização da Fase 3, no qual já ocorrera a mudança da concentração de sulfato, de 1000 mg/L para 2000 mg/L. Esta mudança poderia ter exigido uma maior

demanda de matéria orgânica, necessária para atender a redução de sulfato, o que teria resultado em altos valores de eficiência de remoção de DQO ao final da Fase 3 (período de estabilização, ou Sub-Fase 3.2).

5.4.3.3. Cargas de Sulfato Aplicadas x Cargas de Sulfato Removidas

O padrão ascendente para o perfil gráfico das cargas de sulfato aplicadas e removidas continuou se mantendo na Fase 3 (a exemplo da Fase 2) porém, os maiores valores de eficiência de remoção de cargas de sulfato em todo o período experimental, foram nela atingidos: 100% (intervalo entre os dias 164 a 166, equivalente a 1000 mg/L), precisamente quando foi iniciada a aplicação da dosagem de 2000 mg/L (ver Figura 5.19).

Isto parece reforçar a hipótese de maior necessidade de matéria orgânica para compensar a redução de sulfato neste intervalo, conforme exposto no item anterior. Aliás, neste mesmo intervalo ocorreu um fato interessante, pois foi observada uma espécie de período de "inércia", que poderia ser caracterizada como uma fase de adaptação da microbiota às novas condições ambientais impostas pela dosagem de 2000 mg/L. Durante este período, o reator pareceu não responder à esta concentração, exceto por um incremento na eficiência de remoção de sulfato de 99,9% para 99,99% (valores medidos nos dias 164 a 166). Na altura do 168º dia, porém, a eficiência de redução de sulfato caiu bruscamente para 57%, mantendo-se próxima a este valor até o início da Fase 4, ao 173º dia.

Durante a Fase 3, a carga de sulfato aplicada de 125 mg/L.h⁻¹ (equivalente à dosagem de 1000 mg/L), foi mantida constante até o 160º dia. A partir do 164º dia, ela foi elevada para 250 mg/L.h⁻¹ (equivalente à dosagem de 2000 mg/L), e mantida

constante até o final da Fase 4. Sendo assim, para efeito da análise das cargas de sulfato, há necessidade de manter a separação da Fase 3 em duas Sub-Fases, a primeira abrangendo os dias 106 a 160, e a segunda entre os dias 161 a 173. As médias das cargas de sulfato aplicadas e removidas para toda a Fase 3 até o 160º dia (Sub-Fase 3.1) foi de 125 mg/L.h⁻¹ e 105 mg/L.h⁻¹, respectivamente, com uma eficiência de remoção de cargas de sulfato de 84%. Para o período após o 160º dia (Sub-Fase 3.2), os valores das cargas de sulfato aplicadas e removidas foram de 250 mg/L.h⁻¹ e 138,33 mg/L.h⁻¹, respectivamente, representando portanto uma eficiência de remoção de cargas de sulfato igual a 55,33%.

Esta diminuição na eficiência de redução de sulfato revela a ocorrência de uma limitação no processo de redução de sulfato, que poderia ser causada por limitação do aporte de matéria orgânica necessária ao processo, ou uma limitação de transferência de massa relativa ao transporte de sulfato para o interior do biofilme, ou ao predomínio relativo das MM sobre as MRS, ainda que induzido por um dos dois outros fatores, ou que poderia ser uma conjugação destes três fatores, atuando juntos no reator objeto deste trabalho.

Figura 5.19: Variação temporal das cargas de sulfato aplicadas e removidas na Fase 3.

5.4.3.4. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas de Sulfato Aplicadas

A média das cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas para, respectivamente, as Sub-Fases 3.1 e 3.2, foi de $300,36 \text{ mg/L.h}^{-1}$ e 125 mg/L.h^{-1} (Sub-Fases 3.1) e $380,22 \text{ mg/L.h}^{-1}$ e 250 mg/L.h^{-1} , representando aumentos respectivamente de, 26,59% e 100%. A tendência geral dos perfis para ambos os tipos de cargas permaneceu ascendente, como vinha sendo até aqui (ver Figura 5.20).

Figura 5.20: Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas na Fase 3.

5.4.3.5. Cargas Orgânicas Removidas x Cargas de Sulfato Removidas

Através da análise gráfica (ver Figura 5.21) é possível perceber mais uma vez a tendência à elevação de ambos os parâmetros, porém há uma tendência mais acentuada para o perfil de remoção de cargas orgânicas em relação às cargas de sulfato removidas, especialmente a partir do intervalo entre os dias 134 e 148, com valores de carga

orgânica removida de 128,12 mg/L.h⁻¹ e 249,93 mg/L.h⁻¹ (aumento de 95,07%). Para as cargas de sulfato removidas os valores foram de 105 mg/L.h⁻¹ (Sub-Fase 3.1) e 138,33 mg/L.h⁻¹ (Sub-Fase 3.2), apresentando pois uma eficiência média de remoção de cargas de sulfato de 80,95% e 55,33%, respectivamente.

Este aumento expressivo no perfil de remoção das cargas orgânicas pode ter acontecido como resultado indireto de uma mudança na quantidade de espuma do reator, uma vez que a quantidade originalmente introduzida quando da montagem havia sido mantida, e somente redistribuída ao longo do corpo do reator, quando da execução da modificação estrutural do mesmo. Entretanto, devido à pressão interna ter aumentando excessivamente, provocando uma "explosão" do reator no 134º dia, na qual sua tampa de saída foi arremessada fora pelo dispositivo instalado no interior do reator com a finalidade de realizar sua compartimentação, esta quantidade de espumas foi diminuída.

No entanto, a eficiência de remoção de cargas de sulfato não apresentou aumento tão expressivo, provavelmente porque no início da Fase 3, houve um período de adaptação do reator em virtude da mudança de configuração, e ao final desta, a eficiência de redução de sulfato se encontrasse oscilando entre um valor mínimo de 94,6% (140º dia), e máximo de 99,8% (141º dia), não apresentando margem tão ampla para elevação, como para as cargas orgânicas removidas.

Esta tendência de valores altos para a redução de sulfato continuou mantendo-se nos dias subsequentes, quando ocorreu uma segunda "explosão" (150º dia), obrigando a retirada de uma quantidade adicional de espumas, conseqüentemente alterando mais uma vez a porosidade do leito. Foi neste intervalo (Sub-Fase 3.2, equivalente ao período de estabilização do reator na Fase 3), que foram atingidas as maiores eficiências de redução das cargas de sulfato da Fase 3. Parece ter havido uma demanda maior por matéria orgânica provocada pela redução de sulfato, facilitada pela diminuição da quantidade de

espumas e o conseqüente "alívio" ao escoamento dos gases gerados durante o processo anaeróbio de biodigestão, resultando numa estabilização do regime de operação e melhoria de desempenho global do reator.

Figura 5.21: Variação temporal das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas na Fase 3.

5.4.4. Análise Conjunta das Cargas - Fase 4 (2000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada)

5.4.4.1. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas Orgânicas Removidas

A Fase 4 estendeu-se do 174^o ao 257^o dia, e foi considerada no andamento dos períodos de operação deste trabalho, como sendo toda ela uma fase única de estabilidade, pois as variações de desempenho mais acentuadas que ocorreram face a problemas operacionais, foram grandemente atenuadas devido à modificação estrutural implantada (compartimentação do RAHLF).

Contrariamente às fases anteriores, o perfil das cargas orgânicas aplicadas e removidas apresentou tendência gráfica de queda, sendo que tal perfil ocorreu possivelmente em função da diminuição na eficiência de redução de sulfato nesta Fase. A análise conjunta de todos os parâmetros operacionais e de monitoramento do reator poderá vir a indicar a razão de tal queda, se esta foi motivada pelas variações do sistema controlador de temperatura, que motivaram o incidente que determinou a parada deste trabalho ao 257º dia (causa mais provável), ou se esta foi determinada por uma inibição, causada talvez, pela concentração de H_2S no reator.

Não obstante ter ocorrido tal queda observada pela análise da tendência gráfica (ver Figura 5.22), a análise das médias aritméticas mostra um aumento numérico para as cargas orgânicas aplicadas de 29,49% em relação à Sub-Fase 3.1 (de 300,36 $mg/L.h^{-1}$ para 388,93 $mg/L.h^{-1}$), e de 2,29% (380,22 $mg/L.h^{-1}$ para 388,93 $mg/L.h^{-1}$), em relação à Sub-Fase 3.2. Para as cargas orgânicas removidas, o aumento foi de 81,42% em relação à Sub-Fase 3.1 (182,69 $mg/L.h^{-1}$ para 331,44 $mg/L.h^{-1}$), e de 2,43% em relação à Sub-Fase 3.2 (323,56 $mg/L.h^{-1}$ para 331,44 $mg/L.h^{-1}$).

Portanto, a eficiência média de remoção das cargas orgânicas para toda a Fase 4 foi de 82,65% (contra 60,82% na Sub-Fase 3.1, 72,17% no período de estabilização adotado para a Sub-Fase 3.1, e 82,49% na Sub-Fase 3.2, ou período de estabilização da Fase 3), o que ainda caracteriza uma melhoria relativa de desempenho do reator em relação às fases anteriores, significando talvez que a redução de sulfato, para manter-se sob uma concentração de 2000 mg/L , tenha continuado a exercer pressão de demanda de matéria orgânica.

Pelo fato de nesta Fase, o reator ter operado com uma quantidade de biomassa relativamente menor que nas Fases 1 a 3, surgiu como hipótese o ter havido uma limitação da remoção de matéria orgânica e/ou da redução de sulfato na Fase 4 devida à

essa diminuição, não excluindo as hipóteses apresentadas anteriormente, hipótese essa que poderia ter precedência sobre as demais.

Ainda que esta limitação da redução de sulfato e/ou remoção de matéria orgânica tenha ocorrido, a Fase 4 apresentou os valores mais elevados de eficiência de remoção de DQO (eficiência média de remoção de DQO igual a 85,37%, com valores mínimo de 80,81 no 213º dia, e máximo de 91,02 no 226º dia), e de sulfato no tocante ao valor de carga máxima de sulfato removida, que foi de 170,0 mg/L.h⁻¹ (203º dia), correspondente a uma dosagem de sulfato removida de 1360 mg/L, a qual foi também a dosagem máxima removida neste reator, para todo o período experimental.

Figura 5.22: Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e removidas na Fase 4.

5.4.4.2. Cargas de Sulfato Aplicadas x Cargas de Sulfato Removidas

Durante a Fase 4, a carga de sulfato aplicada foi mantida constante em 250 mg/L.h⁻¹ (equivalente à dosagem de 2000 mg/L). A média das cargas de sulfato removidas foi de 139,48 mg/L.h⁻¹, representando uma eficiência de remoção de cargas de sulfato de 79,24%, para toda a Fase 4, inferior aos valores de 80,95% e 80,73% obtidos

para a Sub-Fase 3.1 e Sub-Fase 3.2, mas apenas ligeiramente inferiores (1,71% e 1,49%, respectivamente). Relativamente às eficiências de redução de sulfato médias, porém, há um diferencial médio negativo de 24,97% (84,0% na Fase 3, contra 59,03%, na Fase 4).

O perfil gráfico (ver Figura 5.23) apresentou, como já mencionado e comentado, linha de tendência decrescente para as cargas de sulfato removidas, e o perfil das cargas de sulfato aplicadas manteve-se constante, já que foi fixada uma dosagem de 2000 mg/L (equivalente a uma carga de 250 mg/L.h⁻¹).

Figura 5.23: Variação temporal das cargas de sulfato aplicadas e removidas na Fase 4.

5.4.4.3. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas de Sulfato Aplicadas

Ambos os parâmetros apresentaram valores médios mais elevados relativamente às fases anteriores (carga orgânica aplicada: 388,93 mg/L.h⁻¹ ; carga de sulfato aplicada: 250 mg/L.h⁻¹). Portanto, a Fase 4 constituiu-se na fase experimental em que o reator foi operado sob as condições de maior exigência em termos de carga, obtendo porém, melhoria relativa no desempenho de remoção das mesmas (ver Figura 5.24).

Figura 5.24: Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas na Fase 4.

5.4.4.4. Cargas Orgânicas Removidas x Cargas de Sulfato Removidas

Analisando-se os perfis gráficos (ver Figura 5.25) percebe-se tendência de queda para ambos os parâmetros, o que aparentemente manifesta o comportamento paralelo do processo de remoção de matéria orgânica, atuando em função do processo de redução de sulfato, conforme observado anteriormente. A média das cargas orgânicas removidas para toda a Fase 4 foi de $331,44 \text{ mg/L.h}^{-1}$, e a média das cargas de sulfato removidas foi de $139,48 \text{ mg/L.h}^{-1}$. Ambos apresentam um incremento de respectivamente: 52,09% e 24,4%, em relação à Fase 3, o que parece confirmar novo incremento de desempenho global do reator.

Ao final da Fase 4, houve uma queda no desempenho das cargas de sulfato removidas, iniciada com oscilações detectadas a partir do 243º dia, cujas razão (ou razões), será (ão) posteriormente analisadas.

Figura 5.25: Variação temporal das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas na Fase 4.

5.4.5. Apresentação Conjunta das Cargas - Fases 1 a 4

5.4.5.1. Cargas Orgânicas Aplicadas x Cargas de Sulfato Aplicadas

A Figura 5.26 apresenta a variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas para o período experimental completo, através da qual podem ser confirmadas e analisadas de modo global, as tendências de elevação visualizadas separadamente para as Fases 1 a 4. Por outro lado, na Figura 5.27, as mesmas tendências podem ser verificadas através da análise do conjunto das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas, surgindo contudo um novo aspecto a ser observado.

Os perfis das cargas desenvolvem-se de modo razoavelmente parecidos até o 134º dia de operação, quando então há uma inflexão acentuada, em sentido ainda mais ascendente do que nos dias de operação anteriores. Foi neste ponto que ocorreu a primeira operação de remoção de espuma do reator, marcando o início do período de estabilidade praticamente contínua do reator (final da Fase 3, e toda a Fase 4), tanto em

relação ao desempenho sob o ponto de vista operacional, como dos parâmetros de monitoramento de sua eficiência global. Este fato parece evidenciar a eficácia das medidas de correção adotadas, o que pode sugerir que fossem oportunos estudos posteriores acerca da nova configuração proposta, relacionados com aspectos nela envolvidos, especialmente a quantificação da biomassa.

Figura 5.26: Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas para o período experimental completo.

Figura 5.27: Variação temporal das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas para o período experimental completo.

5.4.6. Apresentação Conjunta das Cargas - Fases 1 a 4 - Períodos de Pseudo-Estabilização

As Figuras 5.28 a 5.30 apresentam um conjunto de gráficos para a visualização comparativa dos perfis das cargas orgânicas e cargas de sulfato aplicadas e removidas, referentes aos períodos de (pseudo) estabilização em cada Fase (exceto para os valores das cargas orgânicas aplicadas e removidas, já apresentados anteriormente na Figura 5.8), os quais já foram previamente analisados e comentados. Vinculadas a essas figuras, há uma série de tabelas apresentando os valores médios de cada parâmetro por fase de operação, nos seus períodos de (pseudo) estabilidade.

Figura 5.28: Variação temporal das cargas de sulfato removidas em função das cargas de sulfato aplicadas para os períodos de (pseudo) estabilidade de cada fase de operação.

Figura 5.29: Variação temporal das cargas orgânicas aplicadas e cargas de sulfato aplicadas nos períodos de (pseudo) estabilidade de cada fase de operação.

Figura 5.30: Variação temporal das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas nos períodos de (pseudo) estabilização de cada fase de operação.

Tabela 5.4- Variação média das cargas orgânicas removidas em função das cargas orgânicas aplicadas no período de (pseudo) estabilização de cada fase de operação.

FASE	Carga orgânica aplicada média (mg DQO/L.h ⁻¹)	Carga orgânica removida média (mg DQO/L.h ⁻¹)
1	224,72	171,34
2	270,00	221,04
3	380,22	323,56
4	388,93	331,44

Tabela 5.5- Variação média das cargas de sulfato removidas em função das cargas de sulfato aplicadas no período de (pseudo) estabilização de cada fase de operação.

FASE	Carga de sulfato aplicada média (mg DQO/L.h ⁻¹)	Carga de sulfato removida média (mg DQO/L.h ⁻¹)
1	3,5	-----
2	125,0	114,75
3	232,14	136,41
4	250,00	139,48

Tabela 5.6 - Variação média das cargas orgânicas aplicadas em função das cargas de sulfato aplicadas no período de (pseudo) estabilização de cada fase de operação.

FASE	Carga orgânica aplicada média (mg DQO/L.h ⁻¹)	Carga de sulfato aplicada média (mg DQO/L.h ⁻¹)
1	224,72	3,5
2	270,00	125,00
3	380,22	187,50
4	388,93	250,00

Tabela 5.7 - Variação média das cargas orgânicas removidas e cargas de sulfato removidas no período de (pseudo) estabilização de cada fase de operação.

FASE	Carga orgânica removida média (mg DQO/L.h ⁻¹)	Carga de sulfato removida média (mg DQO/L.h ⁻¹)
1	171,34	-----
2	221,04	112,34
3	323,56	141,00
4	331,44	139,48

5.4.7. Análise das Relações DQO/Sulfato nos períodos de pseudo-estabilidade em cada Fase

Com o objetivo de avaliar estatisticamente quais foram as relações DQO/Sulfato atingidas ao longo do experimento, nos momentos de melhor desempenho do reator, a Figura 5.31 apresenta as relações DQO/Sulfato obtidas em função da DQO afluente, para cada dia dos períodos de pseudo-estabilidade das Fases 1 a 4, sendo que os valores estão contidos na Tabela 5.8. Para diferenciação em relação à Fase 1, na qual a relação DQO/Sulfato obtida foi bem superior às demais, a Figura 5.32 apresenta graficamente apenas as Fases 2 a 4. Um resumo dos valores médios calculados para o período de pseudo-estabilidade das Fases 1 a 4, além dos valores máximos, mínimos e número de observações, está descrito na Tabela 5.9.

Figura 5.31: Variação temporal das relações DQO/Sulfato em função da DQO afluyente, atingidas em cada dia dos períodos de pseudo-estabilidade das Fases 1 a 4.

Figura 5.32: Variações temporais das relações DQO/Sulfato em função da DQO afluyente, atingidas em cada dia dos períodos de pseudo-estabilidade das Fases 2 a 4.

Tabela 5.8 - Relações $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ atingidas nos períodos de pseudo-estabilidade das Fases 1 a 4.

Dia	Relação	Dia	Relação	Dia	Relação	Dia	Relação
	$\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$		$\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$		$\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$		$\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$
<u>Fase1</u>	63,57	<u>Fase3</u> 161	3,61	200	0,97	239	1,27
40							
43	54,11	165	3,25	205	0,91	246	1,09
47	56,96	167	2,51	209	1,27	250	1,33
51	90,5	171	3,37	213	1,46	256	1,56
53	55,54	<u>Fase 4</u>	1,9	218	1,68		
		176					
<u>Fase 2</u>	1,57	180	2,11	222	1,27		
92							
94	1,81	184	1,33	226	1,44		
98	2,61	191	0,91	230	1,09		
103	2,06	196	1,8	235	1,44		

Tabela 5.9 - Resumo dos valores médios, máximos e mínimos para as relações DQO/Sulfato atingidas nos períodos de estabilização das Fases 1 a 4.

Fase de operação	Relação DQO/SO ₄ ⁻² Média	Relação DQO/SO ₄ ⁻² Mínima	Relação DQO/SO ₄ ⁻² Máxima	Número de Observações
Fase 1	64,14	54,11	90,5	5
Fase 2	2,01	1,57	2,61	4
Fase 3	3,18	2,51	3,61	4
Fase 4	1,38	0,91	2,11	18

5.5. VARIAÇÃO ESPACIAL DOS PARÂMETROS DE MONITORAMENTO DO RAHLF

Foram realizadas amostragens ao longo do corpo do reator ao final das Fases 1 (concentração de 28 mg/L de sulfato e configuração original do reator; relação DQO/Sulfato = 87) e Fase 3 (concentração de sulfato de 1000 mg/L e configuração compartimentada; relação DQO/Sulfato = 2,4). Estas amostragens foram realizadas nas posições correspondentes ao afluente ($L/D = 0$), efluente ($L/D = 20$), e em pontos intermediários ($L/D = 4, 8, 12$ e 16) do reator. A Figura 5.33 e a Tabela 5.10 apresentam a representação gráfica e os resultados de DQO obtidos, para o monitoramento ao longo do corpo do reator ao final da Fase 1.

Figura 5.33: Variação espacial (perfil) da concentração de DQO para a Fase 1 (28 mg/L de sulfato e configuração original - Relação DQO/Sulfato = 87).

Tabela 5.10 - Variação espacial da concentração de DQO na Fase 1.

PONTO DO REATOR	DQO (mg/L)	Eficiência de remoção da DQO (%)
L/D = 0	1555	Zero
L/D = 4	775	50,17
L/D = 8	730	53,05
L/D = 12	655	57,88
L/D = 16	600	61,41
L/D = 20	305	80,39

Na Figura 5.34, são apresentados graficamente os valores de eficiência de remoção de DQO ao longo do corpo do reator, os quais já se encontram descritos na Tabela 5.10.

Figura 5.34: Representação gráfica da variação espacial da eficiência de remoção de DQO na Fase 1 (28 mg/L de sulfato e configuração original - Relação DQO/Sulfato = 87).

Os resultados mostraram variações entre os pontos de amostragem que podem ser devidas a dois fatores básicos: diferenças na compactação do leito ao longo do corpo do reator, ou diferenças no grau de adaptação da biomassa entre regiões deste.

Entre os pontos de amostragem em $L/D = 0$ e $L/D = 4$, houve uma eficiência de remoção de substrato no meio líquido (expressa como DQO filtrada no RAHLF) bem mais significativa (50,17%) do que entre os pontos intermediários, ocorrendo uma remoção de aproximadamente 50 % da matéria orgânica em um tempo de detenção hidráulico de 1,6 h.

Esta variação foi a mais expressiva ocorrida entre os pontos do reator, mostrando que nesta região a biomassa provavelmente se encontrava mais bem adaptada do que entre os pontos de amostragem intermediários em $L/D = 8$, 12 e 16, os quais apresentaram valores de respectivamente: 53,05 %, 57,88 % e 61,41 %, os quais apresentaram valores de respectivamente: 53,05 %, 57,88 % e 61,41 %, os quais apresentaram valores de respectivamente: 53,05 %, 57,88 % e 61,41 %, os quais apresentaram valores de respectivamente: 53,05 %, 57,88 % e 61,41 %.

portanto, a variação na eficiência de remoção de DQO entre os mesmos, foi de apenas 11,24 %.

Entretanto, em $L/D = 20$, a eficiência de remoção de DQO atingiu 80,39 %, valor que pode ser considerado satisfatório dentro do tempo de detenção hidráulico de 8,0 horas, estipulado como variável constante neste experimento. Já as variações menos significativas entre $L/D = 8$ e $L/D = 12$ (3,05 %), e entre $L/D = 12$ e $L/D = 16$ (3,53 %), podem indicar que esta região do reator não dispusesse da biomassa anaeróbia tão bem adaptada (por se encontrar na fase inicial de operação), ou, existissem caminhos preferenciais no leito imobilizado, e determinadas zonas do leito sofressem irrigação insuficiente, e portanto substrato insuficiente. Para a região do reator entre $L/D = 16$ e $L/D = 20$, a eficiência de remoção de DQO atingiu 18,98 %, variação mais significativa que na região entre os pontos situados em $L/D = 8$ e $L/D = 16$, mostrando melhor adaptação da biomassa anaeróbia.

5.5.1. Variação espacial na Fase 3

Ao final desta fase foram monitorados os seguintes parâmetros: pH, DQO, concentração de sulfato e concentração de sulfeto. As Figuras 5.35 e 5.36 apresentam graficamente os valores da variação espacial da DQO e respectivos valores de eficiência de remoção, e a Tabela 5.11 os valores correspondentes aos dois parâmetros.

Figura 5.35: Representação gráfica da variação espacial da concentração de DQO para a Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = 2,4).

Figura 5.36: Representação gráfica da variação espacial da eficiência de remoção de DQO para a Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = 2,4).

Tabela 5.11 - Variação espacial da concentração de DQO e sua eficiência de remoção na Fase 3.

PONTO DO REATOR	DQO (mg/L)	Eficiência de remoção da DQO (%)
L/D = 0	3245,59	-----
L/D = 4	2756,35	15,07
L/D = 8	945,00	70,88
L/D = 12	905,00	72,17
L/D = 16	655,00	79,82
L/D = 20	554,77	82,91

A Tabela 5.12 mostra o conjunto dos dados obtidos para a variação espacial na Fase 3 (incluindo eficiência de redução de sulfato). Nas Figuras 5.37 a 5.40, acham-se as descrições gráficas para os valores de concentração de sulfato, eficiência de redução de sulfato, concentração de sulfeto e pH.

Tabela 5.12: Conjunto de dados da variação espacial obtida para a Fase 3.

PONTO DO REATOR	DQO (mg/L)	Concentração Hidrogeniônica (pH)	Concentração de sulfatos (mg/L)	Eficiência de redução de sulfato (%)	Concentração de sulfetos (mM)
L/D = 0	3245,59	6,75	950,0	-----	0,02428
L/D = 4	2756,35	5,55	300,0	68,42	0,03453
L/D = 8	945,00	7,04	288,0	69,68	0,07819
L/D = 12	905,00	7,08	67,0	92,95	0,08457
L/D = 16	655,00	7,32	49,0	94,84	0,08476
L/D = 20	554,77	7,83	9,0	99,05	0,27443

Figura 5.37: Variação espacial da concentração de sulfato na Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = 2,4).

Figura 5.38 : Variação espacial dos valores de eficiência de redução de sulfato para a Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = 2,4).

Figura 5.39: Variação espacial da concentração de sulfeto na Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = 2,4).

Figura 5.40: Variação espacial dos valores de pH na Fase 3 (1000 mg/L de sulfato e configuração compartimentada - Relação DQO/Sulfato = 2,4).

Combinando os resultados obtidos para os quatro parâmetros (DQO, pH, sulfatos e sulfetos), há evidências para estimar que:

- 1) A ocorrência de um valor significativo para a remoção de matéria orgânica (DQO) em $L/D = 8$ (70,88%) associada a um valor de pH bastante baixo ($pH = 5,5$) na mesma seção de reator (entre $L/D = 4$ e $L/D = 8$), parece fornecer indicação da predominância de atividade acidogênica neste setor do RAHLF, a qual tenha sido responsável pelo alto índice de remoção de matéria orgânica apresentado;
- 2) O perfil de remoção de matéria orgânica entre os pontos de $L/D = 8$ e $L/D = 12$ apresentou semelhança com o perfil da Fase 1. Entretanto, houve uma variação mais acentuada entre $L/D = 12$ e $L/D = 16$ (7,65%) em relação à Fase 1 (3,53%), mostrando que deve ter havido uma adaptação melhor da biomassa no tempo decorrido entre a Fase 1 e a Fase 3, ou a ativação da biomassa de reserva presente nesta seção de reator, ou de biomassa anteriormente inativa devido à existência de "zonas mortas" ao longo do leito, como consequência da formação de caminhos preferenciais que foram desfeitos após a implantação da modificação estrutural do reator;
- 3) Dentro do $\tau_h = 8$ h fixado para todo o período experimental, houve um pequeno incremento (2,52%) na eficiência de remoção de matéria orgânica em $L/D = 20$, em relação à Fase 1 (valor de 82,91%, contra 79,82% na Fase 3). Considerando também que houve uma quase equivalência na eficiência de remoção de matéria orgânica, mas para um τ_h menor (6,4h), há indicações de melhoria no desempenho global do reator na Fase 3;

- 4) O reator apresentou boa capacidade de resposta, conseguindo mesmo obter ganho de eficiência de remoção face à alta concentração afluyente de matéria orgânica ($DQO \cong 3245 \text{ mg/L}$) em relação à Fase 1, ao que parece pela ativação de biomassa de reserva entre $L/D = 4$ e $L/D = 8$, uma vez que na Fase 1 recebera um valor de concentração afluyente de DQO cerca de 2,09 vezes menor ($DQO = 1555 \text{ mg/L}$), com menor valor de eficiência de remoção correspondente (53,05 % na Fase 1, contra 70,88 % na Fase 3);
- 5) Na Fase 3, o sistema apresentou bom equilíbrio em termos de pH (variação entre 6,75 e 7,83, exceto na fase acidogênica entre $L/D = 0$ e $L/D = 4$), com baixa concentração efluente de AVT (variando entre 116,62 e 173,30 mg/L, sendo inferior à concentração efluente em cerca de 38%), e não obstante ter apresentado uma relação AI/AP variável entre 0,35 e 0,42;
- 6) De acordo com a Tabela 5.12 a velocidade de conversão de sulfato apresentou-se mais elevada que a de matéria orgânica, em um mesmo intervalo espacial do reator ($L/D < 8$), o que também ocorreu na seção entre $L/D = 8$ e $L/D = 12$, com uma variação na eficiência de redução de sulfato de 23,27% (de 69,68 % para 92,95 %), contra uma variação de apenas 1,29% (de 70,88 %, para 72,17 %), na eficiência de remoção de DQO. Além disso, foi mais elevada em $L/D = 20$, atingindo 99,05%, contra 82,91%, para a remoção de matéria orgânica (DQO). Há aqui mais uma evidência do predomínio do processo de redução de sulfato sobre o processo de remoção de matéria orgânica;
- 7) O perfil de concentração de sulfetos ao longo do reator aumentou gradativamente, apresentando elevação mais significativa entre $L/D = 4$ e $L/D = 8$ (cerca de 2,26 vezes), o que pode estar relacionado com a variação do pH (de

5,55 para 7,04) e à conversão de sulfato para sulfeto durante o processo de redução de sulfato, uma vez que a elevação dos valores de pH é diretamente proporcional à elevação da concentração de sulfetos (atingindo seu ponto máximo em $L/D = 20$, cerca de 11,3 vezes superior ao valor de $L/D = 0$), e inversamente proporcional à concentração de sulfato (cerca de 105,5 vezes menor em $L/D = 20$, em relação à $L/D = 0$). Tal concentração de sulfetos aparentemente não apresentou inibição à biomassa, pelo fato de que sob $pH > 7$, há predomínio do íon HS^- em solução;

- 8) O tempo de detenção de 8 h foi satisfatório em relação à remoção de matéria orgânica e redução de sulfato, apresentando vantagem com relação a este último processo. Diante das altas taxas de conversão de sulfato, os valores de concentração de sulfeto na fase líquida atingiram concentrações elevadas e potencialmente inibidoras para ambos os processos de conversão, não fossem os valores de pH manterem-se quase sempre acima de 7,0, ao longo de todo o experimento. A presença de sulfato nesta fase de operação, pareceu otimizar a conversão de matéria orgânica em relação à Fase 1;
- 9) O reator apresentou melhor desempenho global, melhor adaptação da biomassa e maiores taxas de conversão de matéria orgânica e redução de sulfato em relação à Fase 1, sob boas condições de equilíbrio iônico (ou equilíbrio ácido-base) no meio líquido, aparentemente sem apresentar inibição às populações microbianas presentes no reator.

5.6. ANÁLISE DE pH

A variação do pH afluente e efluente ao longo de todo o período experimental e separadamente para cada fase de operação, pode ser vista graficamente nas Figuras 5.41 a 5.45. Os valores médios e desvio-padrão para pH afluente e efluente, relativos ao período experimental completo, a cada fase, e aos períodos de pseudo-estabilidade em cada fase, estão descritos na Tabela 5.13.

Figura 5.41: Variação temporal do pH afluente e efluente para as Fases 1 a 4.

Figura 5.42: Variação temporal do pH afluente e efluente na Fase 1.

Figura 5.43: Variação temporal do pH afluente e efluente na Fase 2.

Figura 5.44: Variação temporal do pH afluente e efluente na Fase 3.

Figura 5.45: Variação temporal do pH afluente e efluente na Fase 4.

Tabela 5.13 - Valores médios e desvio-padrão para pH afluente e efluente nas Fases 1 a 4.

FASE	pH AFLUENTE	pH EFLUENTE	pH AFLUENTE (Estabilização)	pH EFLUENTE (Estabilização)
Todas as fases	8,38 ± 0,54	7,91 ± 0,66	-----	-----
Fase 1	8,19 ± 0,71	7,39 ± 0,81	8,59 ± 0,1	7,79 ± 0,27
Fase 2	8,38 ± 0,38	8,01 ± 0,35	8,38 ± 0,38	8,05 ± 0,21
Fase 3	8,47 ± 0,51	7,87 ± 0,61	8,06 ± 1,2	7,93 ± 0,39
Fase 4	8,51 ± 0,4	8,32 ± 0,33	8,52 ± 0,4	8,34 ± 0,31

Durante o período experimental completo, ocorreu uma tendência de elevação do pH afluente e efluente, como pode ser percebido pelos valores da Tabela 5.13. O

valor médio do pH efluente foi inferior ao do pH afluente, mas houve alcalinidade suficiente ao longo de todo o experimento para a manutenção do processo anaeróbio.

O fato de que o pH ao longo de todas as fases experimentais tenha se mantido acima de 7,0, parece ser a razão de não ter ocorrido (ao menos aparentemente) inibição da biomassa anaeróbia, devida ao efeito tóxico exercido pela formação de H_2S durante a redução biológica de sulfato e sua relação com o pH do meio líquido do reator, pois nesta faixa de pH há predominância do íon HS^- , o qual tem menor efeito adverso sobre a biomassa.

De acordo com a Tabela 5.13, os valores de pH permaneceram numa faixa média entre 7,39 e 8,59, sem apresentarem variações acentuadas, exceto por um episódio isolado no 14º dia de operação, registrando um valor mínimo de 4,66 para o pH efluente. Ambos os valores foram motivados pela ocorrência de uma sobrecarga orgânica, seguida entretanto de elevação para $pH = 7,29$ no 18º dia, demonstrando que o sistema apresentava boa capacidade de tamponamento (ou equilíbrio ácido-base satisfatório). Os valores máximos para o pH afluente e efluente ao longo de todo o período experimental, foram de 9,07 e 8,84, registrados respectivamente nos dias 139 e 91.

A ocorrência desta sobrecarga orgânica na Fase 1, foi o que possivelmente influenciou nas médias do pH afluente e efluente desta fase ($8,19 \pm 0,71$ e $7,39 \pm 0,81$), uma vez que essas foram as menores médias, comparativamente às demais fases.

As Fases 2 a 4 registraram elevação progressiva do pH afluente e efluente, tanto no decorrer de cada uma delas, como em seus correspondentes períodos de pseudo-estabilidade, com exceção de uma discreta diminuição do pH efluente na

Fase 3, mas que foi novamente seguida de elevação na Fase 4. Tais elevações podem ter sido devidas à geração de alcalinidade em função da redução de sulfato, pois as mesmas se intensificaram nas Fases 2 a 4, quando da introdução das dosagens de 1000 e 2000 mg/L de sulfato.

As maiores variações de pH ocorreram na Fase 1 (intervalo de 3,02, para pH afluente mínimo e máximo de, respectivamente, 6,05 e 9,07; e intervalo de 4,18, para pH efluente mínimo e máximo de 4,66 e 8,84, respectivamente), seguida da Fase 3 (intervalo de 1,86, para pH afluente mínimo e máximo de, respectivamente, 7,21 e 9,07; e intervalo de 2,81, para pH efluente mínimo e máximo de 5,87 e 8,68, respectivamente), posteriormente pela Fase 4 (intervalo de 1,57, para pH afluente mínimo e máximo de, respectivamente, 7,4 e 8,97; e intervalo de 1,67, para pH efluente mínimo e máximo de 7,09 e 8,76, respectivamente), e finalmente pela Fase 2 (intervalo de 1,35, para pH afluente mínimo e máximo de, respectivamente, 7,42 e 8,77; e intervalo de 1,3, para pH efluente mínimo e máximo de 7,54 e 8,84, respectivamente).

O pH efluente exibiu tendência de elevação bastante acentuada na Fase 2 (possivelmente em decorrência do início do processo de redução de sulfato, e conseqüente geração de alcalinidade), sofreu pequena diminuição na Fase 3 (em relação à Fase 2), decrescendo ainda um pouco mais na Fase 4 (em relação à fase 3), resultando então no perfil gráfico de valores de pH mais uniforme das 4 fases, em especial para os valores de pH efluente, o que veio confirmar a tendência à estabilidade quase contínua para o reator na Fase 4, observada anteriormente através da análise dos valores de DQO e sulfato.

5.7. ANÁLISE DE ALCALINIDADE PARCIAL

A variação da alcalinidade parcial afluente e efluente ao longo de todo o período experimental e separadamente para cada fase de operação, pode ser vista graficamente através das Figuras 5.46 a 5.50. A média e desvio-padrão dos valores de alcalinidade parcial afluente e efluente relativos ao período experimental completo, a cada fase, e aos períodos de pseudo- estabilidade em cada fase, estão descritos na Tabela 5.14.

Figura 5.46: Variação temporal da alcalinidade parcial afluente e efluente para as Fases 1 a 4.

Figura 5.47: Variação temporal da alcalinidade parcial afluente e efluente na Fase 1.

Figura 5.48: Variação temporal da alcalinidade parcial afluente e efluente na Fase 2.

Figura 5.49: Variação temporal da alcalinidade parcial afluente e efluente na Fase 3.

Figura 5.50: Variação temporal da alcalinidade parcial afluente e efluente na Fase 4.

Tabela 5.14 - Valores médios e desvio-padrão para alcalinidade parcial afluyente (AP AFL) e efluente (AP EFL) nas Fases 1 a 4.

FASE	AP AFL	AP EFL	AP AFL (Estabilização)	AP EFL (Estabilização)
Todas as fases	748,28 ± 215,47	991,41 ± 461,42	-----	-----
Fase 1	633,17 ± 228,50	528,16 ± 290,54	802,21 ± 41,60	845,31 ± 48,79
Fase 2	844,80 ± 60,62	1010,99 ± 221,29	868,87 ± 86,50	1220,41 ± 172,65
Fase 3	690,62 ± 294,11	898,04 ± 362,30	540,57 ± 517,81	620,97 ± 186,21
Fase 4	860,99 ± 63,25	1478,18 ± 279,39	860,99 ± 63,25	1478,18 ± 279,39

A alcalinidade parcial acompanhou a mesma tendência geral de elevação demonstrada para os valores de pH ao longo do período experimental completo, de acordo com a Tabela 5.14, exceto para a Fase 3. Sob o ponto de vista da análise gráfica, houve tendência de elevação acentuada para a alcalinidade parcial efluente nas Fases 1 e 2, tornando-se mais suave na Fase 3, e estabilizando num perfil de valores quase linearizado na Fase 4, o que confirma o comportamento até aqui observado pela análise dos parâmetros de monitoramento anteriores, de estabilização do reator nesta fase.

De acordo com a Tabela 5.14 os valores medidos demonstram que apenas na Fase 1 os valores da alcalinidade parcial efluente foram menores que os valores da alcalinidade parcial afluyente (cerca de 19,88%), embora em seu período de pseudo-estabilidade, tais valores tenham sido ligeiramente menores que a alcalinidade parcial afluyente (5,37%) indicando que o sistema se encontrava em relativo equilíbrio, mas

que caminhava ainda para um regime de estabilidade, possivelmente em decorrência da necessidade de uma melhor adaptação da biomassa.

Nas Fases 2 a 4, a alcalinidade parcial efluente manteve-se acima da alcalinidade parcial afluente (embora na Fase 3 houvesse uma diminuição relativa em relação à Fase 2, semelhante ao ocorrido em relação ao pH afluente e efluente na Fase 3, o que deve ter sido motivado pela necessidade de readaptação do sistemas às condições da nova configuração compartimentada), com as respectivas variações percentuais de 40,46%, 14,87% e 71,68%. Analisando tais variações, percebe-se que a introdução das concentrações de sulfato de 1000 e 2000 mg/L nas Fases 2 e 4 respectivamente, induziram a valores de alcalinidade parcial efluente significativamente mais elevados que nas Fases 1 (na qual o sulfato foi introduzido apenas como micronutriente), e 3 (quando o reator ainda operava sob 1000 mg/L, portanto não houvera aumento de dosagem de sulfato). Se, como afirmaram JENKINS *et al.* (1983) e RIPLEY *et al.* (1986), a alcalinidade parcial é equivalente à alcalinidade a bicarbonato (uma vez que 80% da mesma seria titulada até pH = 5,75), e este parâmetro é utilizado como um indicador importante da medida de estabilidade do sistema anaeróbio, pode-se concluir que houve suficiente alcalinidade a bicarbonato sendo gerada ao longo de todas as fases experimentais (com exceção da Fase 1, conforme comentado), e portanto suficiente capacidade de tamponamento do meio líquido do reator, apesar das variações causadas por aspectos operacionais. Pode-se concluir também que nas Fases 2 e 4, essa geração de alcalinidade foi mais significativa, e portanto, o reator apresentou um grau de estabilidade maior nestas fases (considerando apenas este parâmetro, isoladamente).

O mesmo episódio, no 14º dia de operação, acerca do qual se fez referência anterior na análise de pH (motivado por um choque de pH ou sobrecarga orgânica), provocou também uma queda da alcalinidade parcial efluente a zero nos dias 14 e 16. Em seguida (18º dia), o valor foi para 296,7 mg/L e continuou em elevação, até que no 37º dia, o valor da alcalinidade parcial efluente foi maior que o da alcalinidade parcial afluyente, indicando a estabilidade do sistema e que o mesmo dispunha de capacidade tampão suficiente.

As maiores variações de alcalinidade parcial afluyente ocorreram, em ordem decrescente, nas Fases 3, 1, 4 e 2; as maiores variações de alcalinidade parcial efluente ocorreram, em ordem decrescente nas Fases 2, 1, 3 e 4 (ver Tabela 5.14). Estas variações refletem ocorrências isoladas, que foram as seguintes: Na variação observada para a Fase 3, foi registrado um valor máximo de 67,15 mg/L no 161º dia, devido à degradação do substrato sintético utilizado na alimentação do reator. Também ocorreu outro valor de alcalinidade parcial efluente isolado ao final da Fase 4, considerado baixo, devido ao choque ocasionado pelo descontrole do sistema controlador de temperatura da câmara de climatização.

Observando, porém, os valores de alcalinidade parcial afluyente e efluente, percebe-se que, excetuando-se estes valores isolados motivados por incidentes ao longo do período de operação, não houve variações significativas na alcalinidade parcial afluyente, e que os valores máximos de alcalinidade parcial efluente apresentaram elevação contínua da Fase 1 para a Fase 4, tanto ao longo de cada fase como em seus respectivos períodos de estabilização, repetindo o que já ocorrera na análise dos demais parâmetros, ou seja, houve melhora do desempenho do reator ao

longo do tempo, sendo a Fase 4 a que apresentou melhor perfil de estabilidade operacional.

5.8. ANÁLISE DA ALCALINIDADE INTERMEDIÁRIA

Da mesma forma que para os valores de pH e alcalinidade parcial, também para a alcalinidade intermediária está sendo apresentada graficamente através das Figuras 5.51 a 5.55, a variação afluente e efluente ao longo de todo o período experimental, e em separado, para cada fase de operação. A média e desvio-padrão dos valores da alcalinidade intermediária afluente e efluente relativos ao período experimental completo, a cada fase, e aos períodos de pseudo- estabilidade em cada fase, estão descritos na Tabela 5.15.

Figura 5.51: Variação temporal da alcalinidade intermediária afluente e efluente nas Fases 1 a 4.

Figura 5.52: Variação temporal da alcalinidade intermediária afluente e efluente na Fase 1.

Figura 5.53: Variação temporal da alcalinidade intermediária afluente e efluente na Fase 2.

Figura 5.54: Variação temporal da alcalinidade intermediária afluenta e efluente na Fase 3.

Figura 5.55: Variação temporal da alcalinidade intermediária afluenta e efluente na Fase 4.

Tabela 5.15- Valores médios e desvio-padrão para alcalinidade intermediária afluyente (AI AFL) e efluente (AI EFL) nas Fases 1 a 4.

FASE	AI AFL	AI EFL	AI AFL (Estabilização)	AI EFL (Estabilização)
Todas as fases	348,64 ± 68,54	461,16 ± 143,08	-----	-----
Fase 1	370,75 ± 85,92	451,68 ± 138,74	358,57 ± 16,62	331,27 ± 33,31
Fase 2	354,41 ± 35,71	548,35 ± 117,15	365,96 ± 43,10	481,02 ± 90,15
Fase 3	320,44 ± 89,30	474,26 ± 195,92	255,37 ± 151,50	248,78 ± 60,81
Fase 4	344,04 ± 27,32	396,61 ± 66,92	344,04 ± 27,32	396,61 ± 66,92

O perfil de variação das médias para a alcalinidade intermediária ao longo do período experimental completo mostrou-se bastante variável. Para a alcalinidade intermediária afluyente houve diminuição da Fase 1 para a Fase 3, e elevação na Fase 4. Para a alcalinidade intermediária efluente, ocorreu elevação da Fase 1 para a Fase 2, seguida de diminuição da Fase 2 para a Fase 3, e novamente diminuição da Fase 3 para a Fase 4. Considerando, entretanto, a tendência geral de variação da Fase 1 para a Fase 4, esta se apresentou como de queda, tanto para a alcalinidade intermediária afluyente como para alcalinidade intermediária efluente, e somente nos períodos de pseudo-estabilização apresentou-se como de elevação. Esta tendência geral decrescente se confirmou também pela análise gráfica, seja do período experimental completo, seja para cada fase separadamente.

A variação da alcalinidade intermediária efluente/alcalinidade intermediária afluyente (AI EFL/AI AFL) foi positiva, ou seja, a alcalinidade intermediária efluente foi sempre maior que a alcalinidade intermediária afluyente, demonstrando haver geração de alcalinidade intermediária ao longo de todo o experimento (com exceção

dos períodos de pseudo-estabilização da Fase 1 e Fase 3) a exemplo do que ocorreu com a tendência geral da alcalinidade parcial .

A verificação dos valores mínimos e máximos e seus intervalos em cada fase demonstrou que houve apenas um valor mínimo isolado na Fase 1 (ocorrido no 14^o dia de operação) motivado (como já mencionado) por sobrecarga orgânica ou choque de pH. Os menores intervalos, tanto para os valores da alcalinidade intermediária afluente como efluente ocorreram na Fase 4, evidenciando mais uma vez a maior estabilidade desta fase em relação às demais. Depois vêm as Fases 2 e 3 e finalmente a Fase 1, menos estável em relação às demais. Novamente é perceptível que nas fases onde houve introdução de sulfato, houve simultaneamente ganho de estabilidade ou tendência a estabilidade, uma vez que segundo JENKINS *et al.* (1983) e RIPLEY *et al.* (1986) a alcalinidade intermediária é outro parâmetro indicativo de estabilidade do reator (equivalente à alcalinidade a ácidos voláteis totais - AVT), juntamente com a alcalinidade parcial e alcalinidade a bicarbonato. Assim sendo, pode ser que a diminuição da relação DQO/SO_4^{-2} , integrada à modificação estrutural do reator, num reator em que a sulfetogênese parece ter predominado sobre a metanogênese, tenha sido mais (e não menos) favorável ao desempenho global do reator, conforme verificado por outros autores. A estabilidade do reator esteve então, ligada mais a aspectos operacionais e à configuração do reator, do que a relação DQO/Sulfato, no caso do presente estudo, em particular, mas que pode ser analisado para outros casos.

5.9. ANÁLISE DA ALCALINIDADE TOTAL

A apresentação gráfica da variação da alcalinidade total afluente e efluente, ao longo de todo o período experimental e em cada fase de operação, é feita através das Figuras 5.56 a 5.60. Seguindo também o mesmo roteiro de apresentação anterior, a Tabela 5.16 exhibe as médias e desvios-padrão dos valores da alcalinidade total afluente e efluente, relativos ao período experimental completo, a cada fase, e aos períodos de pseudo- estabilidade em cada fase de operação.

Figura 5.56: Variação temporal da alcalinidade total afluente e efluente - Fases 1 a 4.

Figura 5.57: Variação temporal da alcalinidade total afluente e efluente na Fase 1.

Figura 5.58: Variação temporal da alcalinidade total afluyente e efluente na Fase 2.

Figura 5.59: Variação temporal da alcalinidade total afluyente e efluente na Fase 3.

Figura 5.60: Variação temporal da alcalinidade total afluyente e efluente na Fase 4.

Tabela 5.16 - Valores médios e desvio-padrão para alcalinidade total afluenta (AT AFL) e efluente (AT EFL) nas Fases 1 a 4.

FASE	AT AFL	AT EFL	AT AFL (Estabilização)	AT EFL (Estabilização)
Todas as fases	1096,91 ± 251,17	1436,62 ± 469,34	-----	-----
Fase 1	1003,90 ± 258,57	981,83 ± 262,53	1160,66 ± 47,22	1176,58 ± 28,99
Fase 2	1199,21 ± 46,27	1559,32 ± 186,28	1234,83 ± 45,24	1701,36 ± 97,70
Fase 3	1011,06 ± 378,71	1307,92 ± 499,81	795,94 ± 669,31	900,86 ± 275,00
Fase 4	1205,04 ± 82,38	1874,79 ± 263,46	1205,04 ± 82,38	1874,79 ± 263,46

Seguindo o que pareceu ser um padrão geral de comportamento para os parâmetros anteriormente analisados, a alcalinidade total durante o período experimental completo exibiu tendência global de elevação (ou seja, da Fase 1 para a Fase 4), com exceção da Fase 3 (possivelmente em consequência da adaptação do reator à nova configuração compartimentada), e com predomínio de uma relação positiva da alcalinidade total afluenta para alcalinidade total efluente (excetuando-se a Fase 1) tanto ao longo das fases, como em seus períodos de pseudo-estabilização. Repetiu-se o valor isolado do 14º dia - Fase 1 (pelos motivos já comentados) e um outro valor isolado no 114º dia - Fase 3, também de queda do valor da alcalinidade total, acompanhado de queda de pH para 5,87 e da concentração de ácidos voláteis totais, o que pode ter sido acarretado por um rápido choque de pH (provavelmente devida à degradação do substrato sintético), seguida de recuperação também rápida 118º dia. Com exceção destes dois valores isolados, não houve outras variações significativas para a alcalinidade total. As Fases 2 e 4 apresentaram os menores intervalos de variação e as Fases 1 e 3 apresentaram intervalos relativamente

próximos para a alcalinidade total afluyente, porém não para alcalinidade total efluente. A Fase 3 apresentou intervalo bem menor em relação à Fase 2, indicando aumento de geração de alcalinidade pelo sistema na Fase 3. No entanto, a Fase 4 superou a Fase 3 e as Fases 1 e 2 na geração de alcalinidade, fazendo com que o maior valor de alcalinidade total fosse atingido na Fase 4, evidenciando o que já ocorrera para os parâmetros analisados até aqui, ou seja, que a Fase 4 foi a que melhor perfil de estabilidade alcançou. A análise gráfica de tendência forneceu mostras de tendência ascendente para o período experimental completo (Fases 1 a 4); de elevação acentuada para alcalinidade total afluyente e alcalinidade total efluente na Fase 1, indicando uma resposta efetiva do sistema à alcalinidade total afluyente introduzida; suave ascensão para alcalinidade total afluyente e elevação acentuada para alcalinidade total efluente mostrando geração de alcalinidade na Fase 2; queda acentuada para alcalinidade total afluyente e queda muito suave para alcalinidade total efluente na Fase 3, indicando que o sistema prosseguiu gerando alcalinidade, e linhas de tendência quase horizontais para alcalinidade total afluyente e alcalinidade total efluente na Fase 4 (confirmando maior grau de estabilidade nesta fase que em relação às três demais).

5.10. ANÁLISE DE ÁCIDOS VOLÁTEIS TOTAIS (AVT)

As Figuras 5.61 a 5.65 apresentam graficamente a variação dos ácidos voláteis totais no afluyente e efluente do reator, ao longo de todo o período experimental e em cada fase de operação, e uma vez mais, seguindo o roteiro de apresentação anterior, a Tabela 5.17 expõe as médias e desvio-padrão dos valores de

ácidos voláteis totais no afluente e efluente, relativos ao período experimental completo, a cada fase, e aos períodos de pseudo- estabilidade em cada fase de operação.

Figura 5.61: Variação temporal dos ácidos voláteis totais no afluente e efluente nas Fases 1 a 4.

Figura 5.62: Variação temporal dos ácidos voláteis totais no afluente e efluente na Fase 1.

Figura 5.63: Variação temporal dos ácidos voláteis totais no afluente e efluente na Fase 2.

Figura 5.64: Variação temporal dos ácidos voláteis totais no afluente e efluente na Fase 3.

Figura 5.65: Variação temporal dos ácidos voláteis totais no afluente e efluente na Fase 4.

Tabela 5.17 - Valores médios e desvio-padrão para ácidos voláteis totais no afluente (AVT AFL) e efluente (AVT EFL) nas Fases 1 a 4.

FASE	AVT AFL	AVT EFL	AVT AFL (Estabilização)	AVT EFL (Estabilização)
Todas as fases	243,89 ± 72,93	311,26 ± 246,53	-----	-----
Fase 1	290,90 ± 109,88	440,11 ± 244,36	257,93 ± 26,88	166,53 ± 70,98
Fase 2	226,10 ± 16,70	402,15 ± 185,96	214,07 ± 12,90	223,26 ± 89,73
Fase 3	213,83 ± 50,82	358,20 ± 259,42	241,47 ± 20,86	148,94 ± 29,17
Fase 4	230,88 ± 32,49	98,51 ± 107,47	230,88 ± 32,48	98,51 ± 107,47

Examinando-se os valores médios de ácidos voláteis totais afluente e efluente, percebe-se uma tendência global decrescente para o período experimental completo, com exceção dos ácidos voláteis totais afluentes na Fase 4, que registraram um pequeno aumento ($230,88 \pm 32,49$ mg/L) compensado, porém, por um decréscimo da Fase 3 para a Fase 4 (de 358,20 para 98,51) bem mais acentuado dos ácidos voláteis totais efluentes (cerca de 3,64 vezes menor, contra um aumento dos ácidos voláteis totais afluentes da Fase 3 para a Fase 4 de somente 7,97%). Este comportamento é mais uma vez indicativo da tendência global de estabilidade do reator no decorrer das 4 fases do experimento. Entretanto, a relação de variação de ácidos voláteis totais afluentes e ácidos voláteis totais efluentes foi positiva, isto é, a concentração efluente de ácidos voláteis totais foi maior que a concentração de ácidos voláteis totais efluentes no período experimental completo, bem como nas Fases 1 a 3, mas com exceção da Fase 4, em que houve inversão, sendo a concentração de ácidos voláteis totais efluentes menor que a concentração de ácidos totais afluentes, confirmando de modo marcante a estabilidade do sistema nesta fase. Considerando os períodos de

pseudo-estabilização, somente na Fase 2 a concentração efluente de ácidos voláteis totais foi ligeiramente maior que a concentração afluenta (apenas 4,29%), compensada por uma queda acentuada na Fase 4 - ácidos voláteis totais efluentes 2,34 vezes menor que ácidos voláteis totais afluentes - de 230,88 para 98,51 mg/L. A Fase 4 apresentou os menores valores de ácidos voláteis totais efluentes de todas as fases (e as menores variações). Houve a ocorrência de um valor isolado de ácidos voláteis totais efluentes ao final da Fase 4 (600,50 mg/L), não representativo, considerado muito alto, devido ao aumento exagerado de temperatura da câmara de climatização causado pela desregulagem do sistema controlador de temperatura.

Até o 37º dia na Fase 1, os valores de ácidos voláteis totais efluentes foram predominantemente maiores que os de ácidos voláteis totais afluentes, havendo então uma inversão desta relação, denotando a entrada num intervalo de estabilidade (com o início do período de pseudo-estabilização da Fase 1 a partir do 40º dia de operação). Este comportamento se repetiu nas Fases 2 a 4, com os períodos de pseudo-estabilização bem assinalados pela queda nas concentrações de ácidos voláteis totais efluentes, mas com o reator operando com concentrações de ácidos voláteis totais efluentes mais elevadas que as concentrações afluentes, na maior parte do tempo.

Observando-se os perfis gráficos, para todo o período experimental houve forte tendência declinante para os ácidos voláteis totais efluentes e ligeira tendência declinante para os ácidos voláteis totais afluentes; na Fase 1, a tendência declinante para os ácidos voláteis totais afluentes se acentuou, e permaneceu elevada para os ácidos voláteis totais efluentes; na Fase 2 os ácidos voláteis totais afluentes decresceram ligeiramente, da mesma forma que os ácidos voláteis totais efluentes,

porém menos que em relação à Fase 1; na Fase 3, tornou a haver forte tendência de queda para os ácidos voláteis totais efluentes, e ligeira tendência de queda para os ácidos voláteis totais afluentes; e finalmente, na Fase 4 ambos os parâmetros (AVT AFL e AVT EFL), apresentaram linhas de tendência quase horizontais, com os valores de ácidos voláteis totais efluentes mantendo-se em sua maioria abaixo de 100 mg/L, demonstrando a estabilidade do reator nesta última fase de operação.

5.11. RELAÇÃO ENTRE A ALCALINIDADE INTERMEDIÁRIA E ALCALINIDADE PARCIAL (AI / AP)

A relação AI/AP, utilizada como parâmetro de estabilidade do reator, foi verificada tanto para todo o período experimental, como também para cada uma das fases de operação e seus respectivos períodos de pseudo-estabilidade. As Figuras 5.66 a 5.70 apresentam os perfis gráficos das relações AI/AP para o RAHLF, e a Tabela 5.18 expõe os valores médios das mesmas.

Figura 5.66: Relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) para o período experimental completo (Fases 1 a 4).

Figura 5.67: Relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) para a Fase 1.

Figura 5.68: Relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) para a Fase 2.

Figura 5.69: Relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) para a Fase 3.

Figura 5.70: Relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) para a Fase 4.

Tabela 5.18: Valores médios e desvio-padrão para ácidos voláteis totais no afluente (AVT AFL) e efluente (AVT EFL) nas Fases 1 a 4.

FASE	RELAÇÃO AI /AP	RELAÇÃO AI/AP (Pseudo- estabilização)
Todas as fases	0,62	-----
Fase 1	0,99	0,39
Fase 2	0,59	0,4
Fase 3	0,63	0,39
Fase 4	0,31 (0,25*)	0,31 (0,25*)

* O valor 0,25 refere-se aos valores médios para a Fase 4, porém com exceção do último valor, considerado não- representativo porque o reator já se apresentava prejudicado em seu desempenho, devido ao superaquecimento acidental na câmara de climatização onde estava alojado.

A relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (relação AI/AP) calculada para o efluente do reator, utilizada como parâmetro de monitoramento da estabilidade do mesmo, demonstrou-se bastante elevada em relação ao valor ideal teórico de 0,3, tanto ao se tomar em consideração o período completo do experimento, como em relação às Fases 1 a 3, mas com exceção da Fase 4, que resultou num valor médio de 0,31.

Entretanto, descontando-se um único valor não representativo ao 256º dia (pelo fato do mesmo ter sido registrado quando da falência do reator, devida ao superaquecimento acidental da câmara de climatização), a relação AI/AP foi de 0,25,

valor que indica a real estabilidade atingida pelo reator na Fase 4, o que vem confirmar os resultados das análises de todos os parâmetros anteriores.

Mesmo considerando apenas os períodos de pseudo-estabilização das Fases 1 a 3, a relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial demonstrou-se superior ao valor teórico ideal de 0,3 em cerca de 30 a 33%.

Certamente o aspecto operacional foi o grande responsável por estes valores, assim como pelos valores registrados na análise realizada para os demais parâmetros até aqui.

Sendo que a modificação estrutural proposta exerceu grande influência no sentido de atenuar as variações operacionais, parece ser devido em grande parte a ela o bom desempenho do reator na Fase 4, o que pode ser confirmado pela análise gráfica das Figuras 5.66 a 5.70.

5.12. ANÁLISE DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS

A análise gráfica dos dados referentes ao controle de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis para o afluente e efluente do reator durante todo o período experimental, como também para cada uma das fases de operação, acha-se expressa nas Figuras 5.71 a 5.73, e inclui uma comparação gráfica dos valores de SST e SSV para o efluente do reator ao longo do período total do experimento.

Os mesmos valores constam na Tabela 5.19 sob a forma de valores médios calculados para estes parâmetros.

Figura 5.71: Variação temporal dos sólidos suspensos totais no afluente e efluente do reator ao longo de todo o período experimental.

Figura 5.72: Variação temporal dos sólidos suspensos voláteis no afluente e efluente do reator ao longo de todo o período experimental.

Figura 5.73: Variação temporal dos sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis no efluente do reator ao longo de todo o período experimental.

Tabela 5.19: Concentrações médias afluentes e efluentes de SST e SSV.

Parâmetro	Concentração (mg/L)
SST AFL	0,076499
SST EFL	0,129009
SSV AFL	0,002728
SSV EFL	0,00675

A variação dos sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) revelou uma perda bastante discreta de biomassa, sendo que a variação dos SSV foi significativamente menor que a variação dos SST (cerca de $2,89 \times 10^{-5}$ mg/dia no efluente

do reator, considerando o período experimental completo, contra 0,00051604 [$5,16 \times 10^{-4}$ mg/dia] para os SST, portanto 17,8 vezes menor).

Considerando a perda de sólidos no efluente em termos de SSV, apenas em episódios isolados houve desprendimento de biomassa, sendo que para a maior parte das análises os valores encontraram-se abaixo do limite de detecção, o que foi bastante diferenciado quando a perda de biomassa foi medida em termos de SST, a qual se mostrou praticamente contínua ao longo do tempo.

Isto parece confirmar que a perda de biomassa imobilizada nos RAHLF é muito discreta, devido às propriedades de adesão dos microorganismos à espuma de poliuretano. No entanto, outros compostos químicos, especialmente precipitados de enxofre (cor amarela) como os que foram observados sobre matrizes de espuma posicionadas junto às saídas de gases, podem ser responsáveis pelos teores de SST relativamente bem mais elevados que os teores de SSV.

5.13. ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE METANO (CH_4) E DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2)

Da mesma forma que em relação aos demais parâmetros de monitoramento do reator, as Figuras 5.74 a 5.89 apresentam a análise gráfica dos dados referentes ao controle de biogás realizado por meio de cromatografia gasosa durante todo o período experimental, apresentando também os resultados para cada uma das fases de operação e para cada uma das três saídas de gases do reator, em função da separação das mesmas, realizada por volta do 93º dia, a qual foi decorrente da modificação estrutural do reator. Os valores relativos à produção de metano e dióxido de carbono são expressos em

termos de concentração molar e áreas correspondentes, e constam na Tabela 5.20 sob a forma de valores médios calculados para estes parâmetros.

Figura 5.74: Variação temporal da concentração de CH_4 e CO_2 para o período experimental completo.

Figura 5.75: Variação temporal da área percentual de CH_4 e CO_2 para o período experimental completo.

Figura 5.76: Variação temporal da concentração de CH₄ e CO₂ na Fase 1.

Figura 5.77: Variação temporal da área percentual de CH₄ e CO₂ na Fase 1.

Figura 5.78: Variação temporal da concentração de CH_4 e CO_2 na Fase 2.

Figura 5.79: Variação temporal da área percentual de CH_4 e CO_2 na Fase 2.

Figura 5.80: Variação temporal da concentração de CH₄ e CO₂ na Fase 3.

Figura 5.81: Variação temporal da área percentual de CH₄ e CO₂ na Fase 3.

Figura 5.82: Variação temporal da concentração de CH_4 e CO_2 na Fase 4.

Figura 5.83: Variação temporal da área percentual de CH_4 e CO_2 na Fase 4.

Figura 5.84: Variação temporal da concentração de CH₄ e CO₂ para a 1ª saída de gases do reator.

Figura 5.85: Variação temporal da área percentual de CH₄ e CO₂ para a 1ª saída de gases do reator.

Figura 5.86: Variação temporal da concentração de CH_4 e CO_2 para a 2ª saída de gases do reator.

Figura 5.87: Variação temporal da área percentual de CH_4 e CO_2 para a 2ª saída de gases do reator.

Figura 5.88: Variação temporal da concentração de CH_4 e CO_2 para a 3ª saída de gases do reator.

Figura 5.89: Variação temporal da área percentual de CH_4 e CO_2 para a 3ª saída de gases do reator.

Tabela 5.20: Concentrações e áreas percentuais de CH₄ e CO₂ ao longo do período experimental completo, e para cada fase de operação do reator.

	[CH ₄] mMol	[CO ₂] mMol	CH ₄ Área%	CO ₂ Área%
Todas as Fases	0,00606	0,003581	29,20248	17,22641
Fase 1	0,005792	0,001907	26,86278	9,208885
Fase 2	0,004128	0,003772	18,65705	13,33851
Fase 3	0,004524	0,005675	22,32468	20,44131
Fase 4	0,008865	0,003361	45,41435	22,1585

A comparação dos dados de produção de biogás para o período experimental completo mostrou ter havido uma predominância da produção do metano sobre o CO₂, de cerca de 69%, tanto ao se levar em conta os valores de concentração como os valores de área percentual. Ao se analisar cada fase separadamente, observa-se que a Fase 1 apresentou a maior produção relativa de metano, seguida da Fase 4; no entanto, a Fase 4 apresentou a maior concentração de metano entre todas as fases superando em ~ 43,6%, inclusive a concentração média obtida para o período experimental completo (0,008865 conta 0,00606 mMol). Também considerando a área percentual, a Fase 4 apresentou maior valor (45,41%) de metano no biogás.

As Fases 2 e 3 representaram as fases com maior desequilíbrio na relação CH₄/CO₂, especialmente a Fase 3, durante a qual a produção de CO₂ no biogás superou em cerca de 25,44% a produção de CH₄, tomando como base os valores médios de concentração. Na Fase 2 houve ainda uma predominância de 9,44 % da concentração de CH₄ sobre a concentração de CO₂. Tais resultados acompanharam a evolução dos perfis de remoção de DQO quando analisando, por exemplo, a tendência à estabilidade do reator no intervalo de tempo que se seguiu ao 30º dia de operação (Fase 1), indicando a partida do reator. Outro intervalo característico é indicado pelo período de pseudo-estabilidade da Fase 2, quando os perfis gráficos de CH₄ e CO₂ sofrem inversão, com a

concentração de CH_4 em franca elevação e a de CO_2 em queda acentuada. As Fases 2 e 3 apresentaram possivelmente as maiores variações na relação $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$, sendo que na Fase 4 (confirmando as tendências dos parâmetros de monitoramento analisados anteriormente) há uma tendência de estabilização da produção de CH_4 , sendo também a única etapa experimental onde houve total predominância deste composto sobre o CO_2 no biogás produzido.

Tabela 5.21: Concentrações médias e áreas médias percentuais de metano e dióxido de carbono no biogás para cada saída de gases do reator.

PONTO	$[\text{CH}_4]$ mMol	CH_4 Área%	$[\text{CO}_2]$ mMol	CO_2 Área%
1	0,00935	39,06497	0,007115	34,80272
2	0,006847	31,56138	0,003712	19,38924
3	0,007931	37,17033	0,003748	7,429592

A análise comparativa entre os pontos (1, 2 e 3) ou saídas de gases do reator (1^a, 2^a e 3^a saídas) demonstrou que: O ponto 1 apresentou a maior produção de gás tanto para a fração correspondente ao CH_4 como ao CO_2 , sendo que os valores de produção de CO_2 em relação às saídas 2 e 3 foram bem mais elevados, o que indica a atividade acidogênica predominante na seção inicial do reator, bem como a maior taxa de conversão de matéria orgânica. Isto está de acordo com os perfis espaciais de DQO já analisados anteriormente, e com a formação de depósitos especialmente na região inicial do reator. Quanto aos pontos 2 e 3, a produção de CO_2 praticamente foi igualada tanto em termos de valores de concentração como de área percentual. Algo semelhante ocorreu para o perfil de metano, sendo que a maior taxa de conversão de matéria orgânica e de sulfato também está em acordo com os perfis espaciais já realizados. Houve uma variação de 15,8 % na produção de CH_4 no ponto

3 (em relação ao ponto 2), o que parece indicar maior atividade da biomassa presente nesta seção do reator, e a seção correspondente ao ponto 2, apresentou a menor atividade da biomassa em relação às demais.

5.14. ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

Os resultados da caracterização microbiológica para o reator são apresentados na Tabela 5.22 e nas Figuras 5.90 a 5.95, e referem-se às concentrações afluentes de sulfato de 28 mg/L (fim da Fase 1) e 1000mg/L (fim da Fase 2 e Fase 3).

Tabela 5.22: Morfologias dos microrganismos presentes na espuma de poliuretano ao longo dos experimentos com diferentes concentrações de sulfato (++++ predominantes, +++ frequentes, ++ pouco frequentes, + raros, --- não foram encontrados).

Morfologias	Fase 1 - 28 mg/L	Fase 2 - 1000 mg/L	Fase 3 - 1000 mg/L
<i>Domínio Bacteria</i>			
Bacilos curvos	++++	++	++
Bacilos ovalados	++	---	+
Bacilos retos	+	---	+
Cocos	+	+++	---
Cocos em cadeia	---	+	---
Bacilos longos	---	+++	---
Bacilos c/extremidades arredondadas	---	+++	++
Células anômalas	---	---	++
<i>Domínio Archaea</i>			
Bacilos fluorescentes	++++	----	---
Cocos fluorescentes	---	+++	---
<i>Methanosarcina</i>	---	++++	---
<i>Methanosaeta</i>	---	---	++

A caracterização microbiológica foi realizada a partir de amostras de matrizes cúbicas de poliuretano, retiradas do ponto de amostragem em L/D = 4, ao final da Fase 1

(56º dia de operação), ao final da Fase 2 (106º dia de operação, antes da mudança de configuração do reator), e ao final da Fase 3 (174º dia de operação).

Ao final da Fase 1 (28 mg/L de sulfato e configuração original) foi observada a predominância de bacilos curvos (Domínio *Bacteria*) e bacilos fluorescentes (Domínio *Archaea*), indicando o equilíbrio e o sintrofismo entre as populações de microrganismos metanogênicos (MM) e microrganismos redutores de sulfato (MRS), uma vez que o lodo utilizado como inóculo era proveniente de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo operado por VELA *et al.* (1999) sob altas concentrações de sulfato (110 a 5500 mg/L), e o reator, objeto deste trabalho, encontrava-se em fase inicial de operação.

Ao final da Fase 2 (1000 mg/L de sulfato e configuração original) houve equilíbrio relativo entre cocos, bacilos longos, bacilos com extremidades arredondadas e células anômalas, além de uma grande quantidade de cocos fluorescentes (Domínio *Archaea*), e da predominância de *Methanosarcina*, parecendo sugerir que nesta fase, em que o reator operou sob alta concentração afluente de sulfato, os MRS estivessem presentes, apresentando morfologias anômalas justamente em função da alta carga de sulfato aplicada, o que pode ter acarretado uma relação de competição com os MM e consequentemente predomínio relativo dos MM sobre os MRS nesta fase da operação do reator. Já ao final da Fase 3 observa-se uma aparente relação de equilíbrio entre as espécies metanogênicas e redutoras de sulfato, não havendo indicação de predomínio relativo de um ou outro grupo, o que parece caracterizar que o reator se encaminhava para a estabilidade operacional, o que efetivamente ocorreu ao final da Fase 3 e início da Fase 4, ao se verificar a análise dos parâmetros de monitoramento.

Figura 5.90: Observações morfológicas sob microscopia ótica referentes à concentração afluyente de sulfato de 28 mg/L (final da Fase 1): bacilos curvos e bacilos fluorescentes (indicados por setas brancas; cocos (indicados por setas vermelhas).

Figura 5.91: Observações morfológicas sob microscopia ótica referentes à concentração afluyente de sulfato de 1000 mg/L (final da Fase 2): cocos (indicados por setas brancas); bacilos de extremidades arredondadas (indicados por setas vermelhas); bacilos longos (indicados por setas azuis).

Figura 5.92: Observações morfológicas sob microscopia ótica referentes à concentração afluyente de sulfato de 1000 mg/L (final da Fase 2): predominância de cocos (indicados por setas brancas); bacilos curvos (indicados por setas vermelhas).

Figura 5.93: Observações morfológicas sob microscopia ótica referentes à concentração afluyente de sulfato de 1000 mg/L (final da Fase 2): bacilos curvos (indicados por setas vermelhas); bacilos de extremidades arredondadas (indicados por setas azuis); bacilos longos (indicados por setas brancas).

Figura 5.94: Observações morfológicas sob microscopia ótica referentes à concentração afluyente de sulfato de 1000 mg/L (final da Fase 3): células anômalas (indicadas por seta brancas); bacilos com extremidades arredondadas (indicados por seta vermelhas); bacilos curvos (indicado por seta azul).

Figura 5.95: Observações morfológicas sob microscopia ótica referentes à concentração afluyente de sulfato de 1000 mg/L (final da Fase 3): *Methanosaeta sp.* (indicação por setas brancas); bacilos curvos (indicação por setas vermelhas).

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante o período de operação do RAHLF, sob as condições experimentais descritas anteriormente, permitem concluir que:

- O reator apresentou bom desempenho no tratamento de substrato sintético, sob incrementos das concentrações de sulfato afluente de 28, 1000 e 2000 mg/L e relação DQO/sulfato de 87, 2,4 e 1,22, respectivamente, a despeito das variações operacionais causadas pela alta produção de gases, da formação intensa de polímeros extracelulares e conseqüentes entupimentos do leito imobilizado (especialmente na seção inicial do reator entre os pontos de amostragem em $L/D = 4$ e $L/D = 8$), vazamentos (principalmente na tampa de entrada do reator), e das constantes paradas na operação, para ajustes e manutenção do reator.
- O período de ativação do sistema anaeróbio foi curto, se descontado um período de instabilidade causada por sobrecarga orgânica e/ou choque de pH, seguido porém, de rápida recuperação do sistema.
- O reator demonstrou alta capacidade de conversão de matéria orgânica e sulfato, alta capacidade de absorção de variações de carga orgânica e de cargas de sulfato, além de alta capacidade de resposta a cargas de choque orgânico e às variações operacionais, em todas as fases de operação.
- O processo de sulfetogênese predominou sobre a metanogênese nas Fases 2 e 3 (concentração afluente de sulfato de 1000 mg/L, relação DQO/sulfato de 2,4 e configuração compartimentada para o reator), atingindo eficiências máximas de remoção de DQO e de redução de sulfato de respectivamente, 87,5 % e 99,99 %, sendo que na Fase 4 (concentração afluente de sulfato de 2000 mg/L, relação DQO/Sulfato de 1,22 e configuração compartimentada para o reator), a redução de

sulfato sofreu limitação, mantendo-se num valor médio em torno de 58 % (com máximo de 68 %), enquanto a eficiência máxima de remoção de matéria orgânica, expressa como DQO, atingiu 91%.

- A limitação no processo de conversão de sulfato na Fase 4 (concentração de sulfato afluente de 2000 mg/L, relação DQO/Sulfato de 1,22 e configuração compartimentada), tem como causas prováveis:

1. Limitação da quantidade de biomassa presente no reator durante a Fase 4, uma vez que cerca de 40 % da quantidade de matrizes cúbicas de espuma de poliuretano originalmente inoculadas e introduzidas no reator (em base seca), foi removida para dar lugar à (nova) configuração compartimentada.
2. Mudanças nas relações de competição/sintrofismo das populações de microrganismos metanogênicos (MM) e microrganismos redutores de sulfato (MRS):

Na Fase 1 parece ter havido uma relação de sintrofismo (devida à ausência de uma alta concentração afluente de sulfato), enquanto nas Fases 2 e 3 aparentemente ocorreu uma predominância competitiva dos MRS sobre os MM (na presença de altas cargas afluentes de sulfato), ao passo que na Fase 4 esta predominância se inverteu, com os MM adquirindo predomínio sobre os MRS, o que pode ter sido evidenciado por um aumento significativo da fração de metano no biogás.

3. Limitação de matéria orgânica disponível, suficiente ao processo de redução de sulfato, ou uma limitação de transferência de massa para o sulfato na fase líquida, tendo em vista a maior velocidade de conversão de sulfato relativamente à velocidade de conversão de matéria orgânica, nas Fases 2 e 3, e a limitação da redução de sulfato.

Essa limitação não diz respeito à velocidade de conversão de sulfato, mas ao limite máximo de remoção de sulfato atingido nesta fase de operação.

- A metanogênese e a redução de sulfato não foram processos excludentes, sob as condições estabelecidas neste experimento, em nenhuma das 4 fases de operação, embora tenha havido limitação da redução de sulfato, quando do decréscimo da relação DQO/Sulfato de 2,4 para 1,22.
- A análise microbiológica indicou a presença, tanto de MRS como de MM, com a predominância relativa de MM ao final das Fases 1 e 2, e uma tendência ao equilíbrio das populações de MM e MRS, ao final da Fase 3. Não foi possível avaliar as culturas anaeróbias mistas presentes no leito fixo de espuma ao final da Fase 4, em função do incidente (superaquecimento) ocorrido ao final desta.
- A capacidade de tamponamento e auto-regulação do pH para o sistema ficou demonstrada, em face inclusive de uma sobrecarga orgânica e choque de pH no decorrer do período de partida do reator, sendo que o auto- equilíbrio do sistema parece ter sido favorecido pela geração de alcalinidade resultante do processo de redução de sulfato.
- Aparentemente não ocorreu inibição da biomassa presente no reator pelo sulfeto, pois o pH no meio líquido manteve-se acima de 7,0 ao longo do experimento, favorecendo assim a presença do íon bissulfeto (HS^-), cuja toxicidade é bem menos acentuada que a do H_2S , embora a análise microscópica para a Fase 3 (concentração de sulfato de 1000 mg/L, relação DQO/Sulfato de 2,4 e configuração compartimentada) tenha indicado a presença de células anômalas freqüentes, as quais podem estar relacionadas a microrganismos redutores de sulfato (MRS), cuja morfologia se apresentava alterada provavelmente por estarem sofrendo exposição prolongada a altas cargas afluentes de sulfato.

- A modificação estrutural proposta e implementada no reator parece ter sido suficiente para atender à necessidade de correção dos problemas operacionais surgidos ao longo do experimento, especialmente aqueles decorridos da alta produção de gases, ocasionando melhorias tanto do processo de escoamento dos mesmos, como de aspectos hidrodinâmicos relacionados ao reator.

Tais melhorias induziram ao estabelecimento do estado de equilíbrio dinâmico aparente a partir do intervalo de tempo entre o final da Fase 3 e início da Fase 4, estendendo-se também ao longo da mesma, até a finalização do período experimental.

- A cinética referente ao processo anaeróbio neste reator parece ter apresentado uma resposta típica de reação de primeira ordem, segundo os dados obtidos.
- A análise de um único dado isolado, colhido após a parada do reator no 257º dia de operação (devida ao superaquecimento acidental ocorrido na câmara de climatização) apresentou evidências de que, após um intervalo de repouso do sistema houve retorno da produção de biogás, apresentando pequena porcentagem de metano (6,8 %). Este dado pode ser indicativo de que após o choque de temperatura ocorrido acidentalmente com o reator, houve um período de inércia da biomassa, seguido de posterior recuperação de sua atividade (reativação).

7. SUGESTÕES

Com o objetivo de dar seguimento à investigação do tema objeto deste trabalho, seguem as seguintes sugestões:

- Estudar a causa da limitação de redução de sulfato ocorrida na Fase 4 (concentração de sulfato afluente de 2000 mg/L, relação DQO/Sulfato de 1,22 e configuração compartimentada) deste experimento.
- Investigar os aspectos envolvidos com a possível limitação de biomassa ocorrida após a compartimentação do reator
- Estudos no sentido do desenvolvimento da nova configuração compartimentada introduzida na Fase 3 (concentração de sulfato afluente de 1000 mg/L, relação DQO/Sulfato de 2,44 e configuração compartimentada) deste experimento.
- Estudos visando ampliar a faixa de relações DQO/Sulfato estudadas para a nova configuração compartimentada.
- Pesquisar a utilização de outras fontes de matéria orgânica, além da aqui estudada (glicose).
- Pesquisar o uso de outros materiais suporte para a nova configuração compartimentada.
- Investigar os efeitos da porosidade do leito para a nova configuração compartimentada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHRING, B.K.; CHRISTIANSEN, N.; MATHRANI, I.; HENDRIKSEN, H.V.; MACARIO, A.J.L.; CONWAY DE MACARIO, E. (1992). Introduction of a *de novo* bioremediation ability, aryl reductive dechlorination, into anaerobic granular sludge by inoculation of sludge with *Desulfomonile tiedje*. *Applied and Environmental Microbiology*, 58, pp. 3677-3682.

ALBAGNAC, G. (1990). Biomass retention in advanced anaerobic reactors. *Water Science and Technology*, 22, pp. 17-24.

ALPHENAAR P.A.; VISSER A.; LETTINGA, G. (1993). The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with a high sulphate content. *Bioresource Technology*, Vol. 43, pp. 249-258.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION / AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION / WATER ENVIRONMENT FEDERATION. (1998). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20th Edition. Washington, D.C., U.S.A.

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

ATKINSON, B.; AND MAVITUNA, F. (1987). **Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook**. Stockton Press, London.

AZEVEDO NETTO, J. M. ; ALVAREZ, G. A. (1991). Manual de Hidráulica. Volume 17^a Edição. São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda.

BAENA, S.; FARDEAU, M.-L.; LABAT, M.; OLLIVIER, B.; GARCIA, J.-L; AND PATEL, B.K.C. (1998). *Desulfovibrio aminophilus* sp. nov., a novel aminoacid degrading and sulfate-reducing bacterium from an anerobic dairy wastewater lagoon. *Systematic Applied Microbiology*, 21, pp. 498-504.

BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. (1977). **Biochemical Engineering Fundamentals**. McGraw-Hill, Kogakuska Ltd., Tokyo.

BANAT, I.M.; LINDSTRÖN, E.B.; NEDWELL, D.B.; AND BALBA, M.T. (1981). Evidence for coexistence of two distinct funcional groups of sulfate reducing bacteria in salt marsh sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 42, pp. 985-992.

BARBOZA, M.G. (2002). Efeitos da temperatura e velocidade superficial em sistema anaeróbio de duas fases tratando esgoto sanitário sintético em reatores horizontais com células imobilizadas. São Carlos, 2002. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP).

BILSTAD, T. (1992). Sulphate separation from seawater by nanofiltration. In: *Produced Water*, pp. 503-509 (Ray, J.P. and Engelhart, F.R., Editors), Plenum Press, New York.

BORJA, R. MARTIN., A.; DURAN, M.M., AND BARRIOS J. (1993). Influence of immobilization supports on the kinetics of anaerobic purification of cheese factory wastewaters. *Biomass Bioengineering*, 4, pp.15-22.

BORREGO, J.J.; MUÑOZ, M.A.; SANCHEZ, J.M.; RODRÍGUES-MAROTO, J.M.; MORIÑIGO, M.A. (1997). Methane production in anaerobic sludges supplemented with two support materials and different levels of acetate and sulphate. *Water Research*, 31 (5), pp. 1236-1242.

BRANDT, K.K.; AND INGVORSEN, K. (1997). *Desulfobacter halotolerans* sp. nov. a halotolerant acetate-oxidizing sulfate-reducing bacterium isolated from sediments of Great Salt Lake, Utah. *Systematic Applied Microbiology*, 20, pp. 336-373.

BUISMAN, C.N.J.; LETTINGA, G.; PAASSCHENS, C.W.M.; AND HABETS, L.H.A. (1991). Biotechnological sulfide removal from effluents. *Water Science and Technology*, 24, 347-356.

CABRAL, A.K.A (1995). Caracterização Hidrodinâmica de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo. São Carlos, SP. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP).

CADAVID, D.E.L. (1997). Avaliação do efeito da relação DQO/Sulfato no desempenho do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) tratando Substrato Sintético. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 101 pgs.

CADAVID, D.E.L.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1999). Performance of Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) reactor treating synthetic substrate subjected to decreasing COD to Sulfate ratios. *Water Science and Technology*, Vol. 39 (10-11), pp. 99-106.

CALLADO, N.H. (1992). Estudo da toxicidade do sulfeto em Reatores Anaeróbios de Manta de Lodo (UASB). São Carlos, SP. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP).

CALLADO, N.H.; FORESTI, E. (1992). Response of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reator to increasing sulfate concentrations. In: Proceedings of the 47th Industrial Waste Conference. Purdue University. Lewis Publishers, pp. 437-444.

CANFIELD, D.E.; AND COHEN, Y. (1992). Diurnal cycles of sulfate reduction under oxic conditions in cyanobacterial mats. *Applied and Environmental Microbiology*, 58, pp. 70-77.

CANFIELD, D.E.; AND DE MARAIS, D.J. (1991). Aerobic sulfate reduction in microbial mats. *Science*, 251, pp. 1471-1473.

CHANG, L.; SHIN, P.; AND KIM, B. (2000). Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water Research*, 34, pp. 1269-1277.

CHARTRAIN, M.; BHATNAGAR, L.; AND ZEIKUS, J.G. (1987). Microbial ecophysiology of whey methanation: comparison of carbon transformation parameters, species composition and starter culture performance in continuous culture. *Applied and Environmental Microbiology*, 53, pp. 1147-1156.

CHEN, K.; AND LIN, Y. (1993). The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture system of acclimated sludges. *Water Research*, 27, pp. 1749-1759.

CHEN, W.; HORAN, N.J. (1998). The treatment of high strength pulp and paper mill effluent for wastewater re-use II. Biological sulphate removal from effluent with low COD/Sulphate ratio. *Environmental Technology*, 19, pp. 163-171.

CHERNICHARO, C.A.L. (1997). Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Volume 5, 1997.

CHIAN, E.S.K.; AND DE WALLE, F.B. (1983). Removal of heavy from a fatty acid wastewater with a complete mixed anaerobic filter. Proceedings 38th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, IN, pp. 920-927.

CHOI, E.; AND RIM, J.M. (1991). Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, 23, pp. 1259-1264

CLANCY, P.B.; VENKATARAMAN, N.; AND LYND, L.R. (1992). Biochemical inhibition of sulfate reduction in batch and continuous anaerobic digesters. *Water Science and Technology*, 25 (7), pp. 51-60.

COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. (1994). Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. Department of Microbiology, University College, Galway, Republic of Ireland.

COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. (1995). Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol. 67, pp. 29-46.

COLLERAN, E.; PENDER, S.; PHILPOTT, V.; O'FLAHERTY, V.; LEAHY, B. (1998). Full-scale and laboratory-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater. *Biodegradation*, 9, pp. 233-245.

COLLERAN, E.; O'FLAHERTY, V. (1999). Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an Anaerobic Hybrid Reactor. I: Process disturbance and remediation. *Bioresource Technology*, vol. 68, pgs. 101-107.

COLLERAN, E; and PENDER, S. (2002). Mesophilic and termophilic anaerobic digestion of sulfate-containing wastewaters. *Water Science & Technology*, Vol. 45 No. 10, pp. 231-235. IWA Publishing, 2002.

DERYCHE, D.; AND PIPYN, P. (1990). Anaerobic digestion, ammonia stripping/recovery and (de)nitrification of a citric acid factory effluent. *Meded. Fac. Landbouwwet. Rijksuniv. Gent*, 55, pp. 1481-1483.

DELGADO, S.; AGUIAR, E.; RODRIGUEZ-GOMEZ, L.E.; ALVAREZ, M. (1999). H₂S generation in a reclaimed urban wastewater pipe. Case study: Tenerife (Spain). *Water Research*, vol. 33, nº 2, pgs. 539-547.

DILLALO, R. ; and ALBERTSON, O.E. (1961). Volatile acids by direct titration *Journal W.P.C.F.*, 33, No. 4, 356-365.

DINSDALE, R.M.; HAWKES, F.R.; AND HAWKES, D.L. (1997). Comparison of mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating instant coffee production wastewater. *Water Research*, 31, pp. 163-169.

DI STEFANO, T.D.; GOSSET, J.M.; AND ZINDER, S.H. (1992). Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachlorethene by an anaerobic mixed culture. *Applied and Environmental Microbiology*, 58, pp. 3622-3629.

DU PREEZ, L.A; AND MAREE, J.P. (1994). Pilot-scale biological sulphate and nitrate removal utilizing producer gas as energy source. *Water Science & Technology*, 30 (12), pp. 275-285.

DURAN, M.; AND SPEECE, R.E. (1997). Temperature-staged anaerobic processes. *Environmental Technology*, 18, pp. 747-754.

FAN, L.-S. (1989). **Gas-liquid-solid fluidization engineering**. New York, Butterworths Publishers.

FÉRNANDEZ, N.; FDZ-POLANCO, F.; MONTALVO, S.; AND TOLEDANO, D. (2001). Use of activated carbon and natural zeolite as support materials, in an anaerobic fluidized bed reactor, for vinasse treatment. *Water Science and Technology*, 44 (4), pp. 1-6.

FDZ-POLANCO, F.; FDZ-POLANCO, M.; FERNÁNDEZ, N.; URUEÑA, M.A.; P. GARCÍA, P.A.; AND VILLAYERDE, S. (2001). Combining the biological nitrogen and sulfur cycles in anaerobic conditions. *Water Science and Technology*, Vol.44 No. 8, pp. 77-84.

FDZ-POLANCO, F.; FDZ-POLANCO, M.; FERNÁNDEZ, N.; URUEÑA, M.A.; P. GARCÍA, P.A.; AND VILLAYERDE, S. (2001). Simultaneous organic nitrogen and sulfate removal in an Anaerobic GAC Fluidized Bed Reactor. *Water Science & Technology*, Vol. 44, pp.. 15-22.

FIESTAS, J.A.; MARTÍN, A.; BORJA, R. (1990). Influence of immobilization supports on the kinetic constants of anaerobic purification of olive mill wastewater. *Biol. Wastes*, 33, pp. 131-142.

FYNN, G.H.; AND WHITMORE, T.N. (1984). Retention of methanogens in colonised reticulated polyurethane foam biomass support particle. *Biotechnology Letters*, 6, pp. 81-86.

FORESTI, E. (1994). Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A; DEL NERY, V. (1995). Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized (HAIS) reactor for paper industry wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 12, 235-239.

FRUND, C.; AND COHEN, Y. (1992). Diurnal cycles of sulfate reduction under oxic conditions in cyanobacterial mats. *Applied and Environmental Microbiology*, 58, pp. 70-77.

FURUSAWA, N.; TOGASHI, I.; HIRAI, M.; SHODA, M.; AND KUBOTA, H. (1984). Removal of hydrogen sulfide by a biofilter with fibrous peat. *Journal of Fermentation Technology*, 62 (6), pp. 589-594.

FUKUZAKI, S.; NISHIO, N.; AND NAGAI, S. (1990). The use of polyurethane foam for microbial retention in methanogenic fermentation of propionate. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 34, pp. 408-413.

GIJZEN, 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 colonized polyurethane foam. *Biotechnology Letters*, 10, pp. 61-66.

GODON, J.J.; ZUMSTEIN, E.; DABERT, P.; HABOUZIT, F.; AND MOLLETA, R. (1997). Molecular microbial diversity of an anaerobic digester as determined by

small-submit rDNA sequence analysis. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, pp. 2802-2813.

GONZALEZ-GIL, G.; LENS, P.N.L.; VAN AELST, A.; VAN AS, H.; VERSPRILLE, A I.; AND LETTINGA, G. (2001). Cluster structure of anaerobic aggregates of an Expanded Granular Sludge Bed Reactor (EGSB). *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 67 No. 8 Aug. 2001, pp. 3683-3692.

GROBICKI, A.; AND STUCKEY, D.C. (1992). Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor. *Water Research*, 23 (3), pp. 371-378.

GROTENHUIS, J.T.C. (1992). Structure and stability of methanogenic granular sludge. PhD. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

GUIOT, S.R.; PAUSS, A.; COSTERTON, J.W. (1991). A structured model of the anaerobic granule consortium. *Water Science and Technology*, 25, pp. 1-12.

GUNDRY, M.; HENRY, J.; AND PRASAD, D. (1989). Treating electroplating wastewater using an anaerobic filter. In: 44th Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, Ind. CRC Press Inc, Boca Raton, Florida, pp. 279-285.

GUPTA, A.; FLORA, J.R.V.; GUPTA, M.; SAYLES, G.D. AND SUIDAN, M.T. (1994). Methanogenesis and sulfate reduction in chemostats - I. Kinetic studies and experiments. *Water Research*, 28, pp. 781-793.

HAMILTON, W.A. (1985). Sulfate-reducing bacteria and anaerobic biocorrosion. *Ann. Rev. Microbiology* 39, pp. 159-217.

HAMM, V.; BOBEK, B.; GOYYSCHING, L. (1991). Anaerobic treatment of waste-paper from wastepaper converting paper-mills. *Papier*, 45, V55-V63.

HAMMACK, R.; EDENBORN, H.; AND DVORAK, D. (1994). Treatment of water from an open-pit copper mine using biogenic sulfide and limestone: a feasibility study. *Water Research*, 28, pp. 2321-2329.

HANSEN, A.T. (1994). Metabolism of sulfate-reducing prokaryotes. *Antonie van Leeuwenhoek*, 66: 165-185, 1994.

HANSEN, L.S.; AND BLACKBURN, T.H. (1995). Amino acid degradation by sulfate-reduction bacteria: evaluation of four methods. *Limnol Oceanogr.*, 40, pp. 502-510.

HAO, O.J.; CHEN, J.M.; HUANG, L.; AND BUGLASS, R.L. (1996). Sulfate-reducing bacteria. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26 (1), pp. 155-187.

HARADA, H.; UEMURA, S.; AND MONOMOI, K. (1994). Interactions between sulphate-reducing bacteria and methane-producing in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulphate. *Water Research*, 28, pp. 355-367.

HARIDAS, A.; MAJUMDAR, S.; KUMAR, K. (2000). Reverse Fluidised Loop Reactor for oxidation of sulphide. Paper presented at the Workshop on Anaerobic Processes in Wastewater Management, MHO- Cooperation Cochin University of Science and Technology, TU Delft and WUR. 9-15, October, Cochin, India.

HERRERA, L.J.; HERNÁNDEZ, P.; RUIZ AND GANTENBEIN, S. (1991). *Desulfovibrio desulfuricans* growth kinetics . *Environmental Toxicology Water Quality*, 6, pp. 225-238.

HICKEY, R.F.; WU, W.M.; VEIGA, M.C.; AND JONES, R. (1991). Start-up, operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems. *Water Science and Technology*, 24, pp. 207-255.

HILTON, M.G.; AND ARCHER, D.B. (1988). Anaerobic digestion of a sulfate rich-molasses wastewater: inhibition of hydrogen sulfide production. *Biotechnology and Bioengineering*, 31, pp. 885-888.

HILTON, B.L.; AND OLESZKIEWICZ, J. A. (1988). Sulfide induced inhibition of anaerobic digestion. *Journal of Environmental Engineering*, 114, pp. 1377-1391.

HOEKS, F.W.J.M.M.; TEN HOOPEN, H.J.G.; ROELS, J.A.; AND KUENEN, J.G. (1984). Anaerobic treatment of acid water (methane production in a sulfate-rich environment). *Progr. Ind. Microbiol.*, 20, pp. 113-119.

HULSHOFF-POL, L.; LENS, P.; STAMS, A.; LETTINGA, G. (1996). Perspectives for anaerobic treatment of sulfate-rich wastewaters. In: *Memorias IV Seminario-Taller Latinoamericano sobre tratamiento Anaeróbico de Aguas Residuales*. Noviembre, 1996. Bucaramanga. Colombia.

HULSHOFF-POL, L.W.; LENS P.N.L.; STAMS A.J.M.; LETTINGA, G. (1998). Anaerobic Treatment of Sulphate-Rich Wastewaters. *Biodegradation*, 9: 213-224, 1998.

HULSHOFF POL, L.W.; LENS, P.N.L.; WEIJMA, J.; STAMS, A.J.M. (2001). New developments in reactor and process technology for sulfate reduction. *Water Science and Technology*, Vol.44, No. 8, pp. 67-76.

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

INAMORI, Y.; MATSUSIGE, K.; SUDO, R.; CHIBA, K. KIKUCHI, H.; EBISUNO, T. (1989). Advanced wastewater treatment using an immobilized

microorganism/biofilm two step processes. *Water Science and Technology*, 21, pp. 1755-1758.

ISA, Z.; GRUSENMEYER, S.; VERSTRAETE, W. (1986 a). Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: microbiological aspects. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 51 No. 3, pp. 580-587.

ISA, Z., GRUSENMEYER, S.; VERSTRAETE, W. (1986). Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: technical aspects. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 51, No. 3, pp. 572-579.

JENKINS, S.R.; MORGAN, J.M.; AND SAWYER, C.L. (1983). Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 55, pp. 448-453.

JETTEN, M.S.M.; STAMS, A.J.M.; AND ZEHNDER, A.J.B. (1992). Methanogenesis from acetate: a comparison of the acetate metabolism in *Methanothrix soehngenii* and *Methanosarcina* spp. *FEMS Microbiology Review*, 88, pp. 181-188.

KARHADKAR, P.P.; AUDIC, J.- M.; FAUP, G.M.; AND KHANNA, P. (1987). Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis. *Water Research*, 21, pp. 1061-1066.

KAWASE, M.; NOMURA, T.; NAJIMA, T. (1989). An anaerobic fixed bed reactor with a porous ceramic carrier. *Water Science and Technology*, 21, pp. 77-86.

KERTESZ, M.A. (1999). Riding the sulfur cycle-metabolism of sulfonates and sulfate esters in gram negative bacteria. *FEMS Microbiology Review*, 24, pp. 135-175.

KHAN, A.W.; TROTTIER, T.M. (1978). Effect of sulphur containing compounds on anaerobic degradation of cellulose to methane by mixed cultures obtained from sewage sludge. *Applied Environmental Microbiology*, 35, pp. 1072-1034.

KIDA, K; MORIMURA, S.; SONODA, Y.; OBE, M. AND KONDO, T. (1990). Support media for microbial adhesion in an anaerobic fluidized-bed reactor. *J. Ferment. Bioengng.*, 69, pp.354-359.

KLEEREBEZEM, R.; AND MENDEZ, R. (2002). Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification. *Water Science and Technology*, 2002 Vol. 45 No. 10, pp. 349-356.

KNOBEL, A.N.; AND LEWIS, A.E. (2002). A mathematical model of a high sulphate wastewater anaerobic treatment system. *Water Research*, 36, pp. 257-265.

KOSTER, I.W.; RINZEMA, A.; DE VEGT, A.L.; AND LETTINGA, G. (1986). Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at different pH levels. *Water Research*, 12, pp.1561-1567.

KRISTJANSSON, J.K.; SCHÖNHEIT, P.; AND THAUER, R.K. (1982). Different K_s values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate reducing bacteria: an explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate. *Arch. Microbiology*, 131, pp. 278-282.

KROISS, H.; AND PLAHL-WABNEGG; F. (1983). Sulfide toxicity with anaerobic wastewater treatment. In: Proceedings of the European Symposium Anaerobic Waste Water Treatment (edited by van der Brink, W.J.), pp. 72-85. TNO Corporate Communications Department, The Hague, The Netherlands.

LAANBROEK, H.J.; GEERLINGS, H.J.; SIJTSMA, L.; AND VELDKAMP, H. (1984). Competition for sulfate and ethanol among *Desulfobacter*, *Desulfobulbus*, and *Desulfovibrio* species isolated from intertidal sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 47, pp. 329-334.

LAUE, H.; DENGGER, K.; AND COOK, A.M. (1997). Taurine reduction in anaerobic respiration of *Bilophila wadsworthia* RZATAU. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, pp. 2016-2021.

LENS, P.N.L.; DE POORTER, M.P.; CRONENBERG, C.C.; AND VERSTRATE, W.H. (1995 b). Sulfate reducing and methane producing bacteria in aerobic wastewater treatment. *Water Research*, 29, pp. 871-880.

LENS, P.N.L.; VISSER, A.; JANSSEN, A.J.H.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. (1998). Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28 (1), pp. 41-88.

LENS, P.N.L.; SIPMA, J.; HULSHOFF-POL, L.W.H.; LETTINGA, G. (1998 a). Effect of staging and nitrate on acetate removal by sulphidogenic granular sludge. Poster abstract TMR Summer School Program. The Biological Sulphur Cycle: *Environmental Science and Technology*, April 19-24, Wageningen, The Netherlands.

LENS, P.N.L., AND HULSHOFF-POL, L.W. (1998 b). Biological sulfur cycle: *Environmental Science and Technology* (special issue *Biodegradation*, 9, Nos. 3-4).

LENS, P.N.L.; and KUENEN, J.G. (2001). The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. In: Proceedings of the 9th World Congress Anaerobic Digestion for Sustainability, 2001, 1, pp. 61-70.

LENS, P.N.L.; KORTHOUT, D.; VAN LIER, J.B.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. (2001 a). Effect of the liquid upflow velocity on thermophilic sulphate reduction in acidifying granular sludge reactors. *Environmental Technology*, Vol. 22, pp. 183-193.

LETTINGA, G.; VAN VELSEN, A.F.M.; HOBMA, S.W.; DE ZEEUW, W.; KLAPWIJK, A. (1980). Use of Upflow Sludge Blanket (USB) reactor concept for

biological wastewater treatment, specially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 22, pp. 699-734.

LETTINGA, G.; HULSHOFF POL, L.W.; KOSTER, I.W.; WIEGANT, W.M.; DE ZEEUW, W.; RINZEMA, A.; GRIN, D.C.; ROERSMA, R.E.; AND HOBMA, S.W. (1984). High-rate anaerobic wastewater treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions. *Biotechnol. Genet. Energ. Ver.*, 2, pp. 253-284.

LETTINGA, G.; FIELD, J.A.; ALVAREZ, R.S.; VAN LIER, J.B.; RINTALA, J.B. (1991). Future perspectives for the anaerobic treatment of forest industry wastewaters. *Water Science and Technology*, 24, pp. 91-102.

LETTINGA, G.; AND HULSHOFF-POL, L.W. (1991). UASB-Process design for various types of wastewaters. *Wat.Sci. Technol.*, 24, pp. 87-107.

LIDE, D.R. (1993). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 73rd ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

LIE, T.J., LEADBETTER, J.R., LEADBETTER, E.R. (1998). Metabolism of sulfonic acids and other organosulfur compounds by sulfate-reducing bacteria. *Geomicrobiology Journal*, 5, pp. 135-149.

LIE, T.J.; CLAWSON, M.J.; GODCHAUX, W.; AND LEADBETTER, E.R. (1999). Sulphidogenesis from 2-aminoethanesulfonate (taurine) fermentation by a morphologically unusual sulfate-reducing bacterium, *Desulforhopalus singaporensis* sp. nov. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, pp. 3328-3334.

LIE, T.J.; GODCHAUX, W.; AND LEADBETTER, E.R. (1999). Sulfonates as terminal electron acceptors for growth of sulfite-reducing bacteria (*Desulfitobacterium* spp. and sulphate-reducing bacteria: effects of inhibitors of sulfidogenesis. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, pp. 4611-4617.

LOULEY, D.R.; DWYER, D.F.; AND KLUG, M.J. (1982). Kinetic analysis of competition between sulfate reducers and methanogens for hydrogen in sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 43, pp. 1373-1379.

LOVELY, D.R. (1985). Minimum threshold for hydrogen metabolism in methanogenic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 49, pp. 1530-1531.

MAILLACHERUVU, K.Y.; PARKIN, G.F.; PENG, C.Y.; KUO, W.-C.; OONGE, Z.I.; AND LEBDUSCHKA, V. (1993). Sulfide toxicity in anaerobic systems fed sulfate and various organics. *Water Environment Research*, 65, pp. 100-109.

MAREE, J.P.; AND STRYDOM, W.F. (1985). Biological sulphate removal in an upflow packed bed reactor. *Water Research*, 19, pp. 1101-1106.

MAREE, J.P.; AND HILL (1989). Biological removal of sulphate from industrial effluents and concomitant production of sulfur. *Water Science and Technology*, 21 (4-5), pp. 265-276.

MAREE, J.P.; HULSE, G.; DODS, D.; AND SCHUTTE, C.E. (1991). Pilot plant studies on biological sulphate removal from industrial effluent. *Water Science and Technology*, 23 (7-9), pp. 1293-1300.

MCCARTNEY, D.M.; MARSTALLER, T.; HENRICHS, D.; AND OLESZKIEWICZ, J. (1989). Sulphide inhibition of propionate utilisation in anaerobic treatment of lactate and acetate. In: 44th Industrial Waste Conference. Purdue University, Lafayette, Ind., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, pp. 279-285.

MCCARTNEY, D.M. AND OLESZKIEWICZ, J.A. (1991). Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. *Water Research*, 25, pp. 203-209.

MCCARTNEY, D.M. AND OLESZKIEWICZ, J.A. (1993). Competition between methanogens and sulfate reducers: effect of COD: Sulfate ratio and acclimation. *Water Environment Research*, 65, pp. 655-664.

MCLEOD, F.A.; GUIOT, S.R.; AND COSTERTON, J.W. (1990). Layered structure of bacterial aggregates produced in Upflow Anaerobic Sludge Bed and Filter reactor. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, pp. 1598-1607.

MÉNDEZ, R.; TEN-BRUMMELER, E.; AND HULSHOFF POL, L.W. (1989). Start-up of UASB reactors treating sucrose-containing substrates with a low COD/Sulfate ratio. *Environmental Technology Letters*, 10, pp. 83-90.

MERKEL, W.; MANZ, W.; SZEWZYK, U.; AND KRAUTH, K. (1999). Population dynamics in anaerobic wastewater reactors: modelling and *in situ* characterization. *Water Research*, Vol.33, No. 10, pp. 2392-2402.

METCALF AND EDDY, INC. (1991). Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse. 3^a Edição, New York, Mc Graw-Hill.

MIDDLETON, A.G.; AND LAWRENCE, A.W. (1977). Kinetics of microbial sulfate reduction. *Journal of Water Pollution Central Federation*, 49, pp. 1659-1670.

MIZUNO, O., LI, Y.Y.; NOIKE, T. (1994). Effects of sulphate concentration and sludge retention time on the interaction between methane production and sulphate reduction for butyrate. *Water Science and Technology*, 30, pp. 45-54.

MIZUNO, O. TAKAGI, H.; AND NOIKE, T. (1998). Biological sulfate removal in an acidogenic bioreactor with an ultrafiltration membrane system. *Water Science and Technology*, 38, 513-520.

MONTENEGRO, M. (1994). Avaliação da Comunidade Microbiana em Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) submetido a Aumentos Progressivos da Concentração do Íon Sulfato. São Carlos. Dissertação. Mestrado. Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

MORVAI, L.; MIHÁHZ, P; AND CZAKÓ, L. (1992). The kinetic basis of a new start-up method to ensure the rapide granulation of anaerobic sludge. *Water Science and Technology*, 25 (7), pp. 113-122.

MULDER, A.(1984). The effects of high sulfate concentrations on the methane fermentation of wastewater. *Progr. Ind. Microbiol.*, 20, pp. 133-143.

MULDER, A.; VANDEGRAAF, A.A.; ROBERTSON, L.A.; AND KUENEN, J.G. (1995). Anaerobic ammmonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor . *FEMS Microbiology Ecology*, 16 (3), pp. 177-183.

MUÑOZ, M.A.; SANCHEZ, J.M.; RODRIGUEZ-MAROTO, J.M.; MORIÑIGO, M.A.; AND BORREGO, J.J. (1994). Evaluation of the use sepiolite to optimize the methanogenesis from anaerobic domestic sludges in laboratory conditions. *Wat. Res.*, 28, pp. 195-200.

NAKHLA, G.F.; SUIDAN, M.T.; AND PFEFFER, J.T. (1989). Operational control of an anaerobic GAC reactor treating hazardous wastes. *Wat.Sci.Technol.*, 21, pp. 167-173.

NANNINGA, H.J.; GOTTSCHAL, J.C. (1986). Anaerobic purification of wastewater from a potato-starch producing factory. *Water Research*, 20, pp. 97-103.

NIELSEN, P.H. (1987). Biofilm dynamics and kinetics during high rate sulfate reduction under anaerobic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 53, pp. 27-32.

NISHIO, N.; SILVEIRA, R.G.; HAMATO, K. AND NAGAI, S. (1993). High rate methane production in a UASB reactor fed with methanol and acetate. *J. Ferment. Bioeng.*, 75, pp. 309-313.

O'FLAHERTY, V.; MAHONY, T.; O'KENNEDY, R.; COLLERAN, E. (1998). Effect of pH on the growth kinetics and sulphide toxicity threshold of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria. *Process Biochemistry*, 33, 555-569.

OKABE, S.; SATOH, H.; ITOH, T.; WATANABE, Y. (1999). Microbial ecology of sulfate-reducing bacteria in wastewater biofilms analyzed by microelectrodes and FISH (Fluorescence *in situ* Hybridization) technique. *Water Science and Technology*, Vol. 39, No. 7, pp. 41- 47.

OLESZKIEWICZ, J.A.; MARSTALLER, T.; AND MCCARTNEY, D.M. (1989). Effects of pH on sulfide toxicity to anaerobic processes. *Environmental Technology Letters*, 10, 815-822.

OLIVEIRA, S.V.W.B. (2001). Avaliação da Degradação e Toxicidade de Formaldeído em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo. São Carlos/SP. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP).

OLTHOF, M.; KELLY, W.R.; OLESZKIEWICZ, J.; AND WEINREB, H.G. (1985). Development of anaerobic treatment process for wastewaters containing high sulfates. In: Proceedings of the 40th Ind. Waste Conference, pp. 871-877 (Bell, J.M., Editor), Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan.

OMIL, F.; LENS, P.; HULSHOFF POL, L.W.; AND LETTINGA, G. (1996). Effect of upward velocity and sulfide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulfidogenic granular sludge reactor. *Process Biochemistry*, 31, pp. 699-710.

OMIL, F.; BAKKER, C.D.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. (1997 a). Effect of pH and low temperature shocks on the competition between sulfate reducing bacteria and methane producing bacteria in UASB reactors. *Environmental Technology*, Vol. 18, pp. 255-264.

OMIL, F.; VISSER, A.; HULSHOFF-POL, L.W., LETTINGA, G. (1997 b). Desarrollo de biomasa sulforeogénica durante el tratamiento anaerobio de aguas com alto contenido em sulfato em reactores anaerobios de lodos granulares. *Revista de Quimica Teorica y Aplicada*. Editada por la Asociacion de Quimicos del Instituto Quimico de Sarria. Septiembre-Octubre 1997, Tomo LIV, No. 471.

OMIL, F.; VISSER, A.; HULSHOFF-POL, L.W., LETTINGA, G. (1997 c). Simulación dinámica de la competición entre bacterias productoras de metano y bacterias sulfato reductoras em reactores anaerobios de lodos granulares. *Revista de Quimica Teorica y Aplicada*. Editada por la Asociacion de Quimicos del Instituto Quimico de Sarria. Noviembre-Diciembre 1997, Tomo LIV, No. 472.

OMIL, F.; LENS, P.; VISSER, A.; HULSHOFF POL, L.W.; AND LETTINGA, G. (1998). Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. *Biotechnology and Bioengineering*, 57 (6), pp. 676-685.

OUDE ELFERINK, S.J.W.H.; VISSER, A.; HULSHOFF POL, L.W.; STAMS, A .J.M. (1994). Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. *FEMS Microbiology Reviews*, 15 (1994), pp. 119-136.

OUDE ELFERINK, S.J.W.H.; MAAS, R.N.; HARMSSEN, H.J.M.; AND STAMS, A.J.M. (1995). *Desulforhabdus ammigenus* gen. nov. sp. nov., a sulfate reducer isolated from anaerobic granular sludge. *Arch. Microbiol.*, 164, pp. 119-124.

OUDE ELFERINK, S.J.W.H.; AKKERMANS-VAN VLIET, W.M.; BOGTE, J.J.; AND STAMS, A.J.M. (1999). *Desulfobacca acetoxidans* gen. nov. sp. nov., a novel acetate-degrading sulfate reducer isolated from sulfidogenic sludge. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 49, pp. 345-350.

OVERMEIRE, A.; LENS, P.; VERSTRAETE W. (1994). Mass transfer limitation of sulfate in methanogenic aggregates. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 44, pp. 387-391.

PARKIN, G.F.; LYNCH, N.A.; KUO, W.-C; VAN KEUREN, E.L.; AND BHATTACHARYA, S.K. (1990). Interactions between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate. *Res. J. Water Pollution Control Federation*, 62, pp. 780-788.

PENDER, S. (2000). Mesophilic and thermophilic anaerobic treatment of sulphate-containing molasses wastewater. Ph.D. Thesis, National University of Ireland, Galway.

PERCHERON, G.; MICHAUD, S.; BERNET, N.; AND MOLETTA, R. (1998). Nitrate and nitrite reduction of a sulphide-rich environment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 213-220.

PERCHERON, L.; BERNET, N.; AND MOLLETA, R. (1999). Interactions between methanogenic and nitrate reducing bacteria during the anaerobic digestion of an industrial sulfate rich wastewater. *FEMS Microbiology Ecology*, 29, pp. 341- 350.

PÉREZ-RODRIGUEZ, J.L.; MAQUEDA, C.; CARRETERO, M.I. (1989). Effect of some clay minerals on the growing of sulphate-reducing bacteria in anaerobic reactors. *Applied Clay Sciences*, 4, pp. 449-459.

PÉREZ-RODRIGUEZ, J.L.; MAQUEDA, C.; LEBRATO, J.; AND CARRETERO, M.I. (1992). Influence of clay minerals, used as supports in anaerobic digestors, in the precipitation of struvite. *Wat.Res.*, 26, pp. 497-506.

PICOT, B. ; PAING, J.; TOFFOLETTO, L.; SAMBUCCO, J.P. ; and COSTA, R.H.R. (2001). Odor control of an anaerobic lagoon with a biological cover: floating peat beds. *Water Science and Technology*, Vol.44 nº 9, pp 309-316.

PLUMB, J.J.; BELL, J.; AND STUCKEY, D.C. (2001). Microbial populations associated with treatment of an industrial dye effluent in an Anaerobic Baffed Reactor. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 67, No. 7, pp.3226-3235.

POLPRASERT, C.; AND HAAS, C.N. (1995). Effect of sulfate an anaerobic processes fed with dual substrates. *Water Science and Technology*, 31, pp. 101-107.

PRASAD, R.E. (1983). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, 17, 416A-427A.

PRASAD, D.; HENRY, G.; HAIK, S. (1991). Role of sulfate-reducing bacteria in anaerobic treatment of landfill leachate. *Proceedings of CSCE Annual Conference 10th Canadian Hydrotechnical Conference*, Vancouver, British Columbia.

OLLIVIER, B.; HERNANDEZ-EUGENIO, G.; FARDEAU, M.- L.; PATEL, B. K. C.; MACARIE, H.; AND GARCIA, J.- L. (2000). *Desulfovibrio mexicanus* sp. nov., a sulfate-reducing bacterium isolated from an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor treating cheese wastewaters. *Anaerobe* (2000), 6, pp. 305-312.

QATIBI, A.I., BORIES, A.; AND GARCIA, J.L. (1990). Effects of sulfate on lactate and C2-, C3- volatile fatty and acid anaerobic degradation by a mixed microbial culture. *Anthonie van Leewuwenhoek*, 58, pp. 241-248.

REBAC, S.; VISSER, A.; GERBENS, S.; VAN LIER, J.B.; STAMS, A J. M.; AND LETTINGA G. (1996). The effect of sulfate on propionate and butyrate degradation in a psychrophilic anaerobic expanded granular sludge bed (EGSB) reactor. *Environmental Technology*. 17, pp. 997-1005.

REES, G.N.; GRASSIA, G.S.; SHEEHY, A.J.; DWIVEDI, P.P.; PATEL, B.K.C. (1995). *Desulfacinum infernum* gen. nov., sp. now., a thermophilic sulfate-reducing

bacterium from a petroleum reservoir. *International Journal of Bacteriology*, Jan. 1995, pp. 85-89.

RIBEIRO, R. (2001). Influência do tipo de substrato na dinâmica de formação do biofilme em matrizes de espuma de poliuretano. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP).

RIEKKOLA-VANHANEN, M.; MUSTIK AND MUSTIK KAMÄKI, V.P. (1997). *In situ* treatment of acid mine drainage by sulphate reducing bacteria in an open pit mine. IBS-Blomine, 1997, Sydney, Australia. Australian Mineral Foundation, 10 pp.

RINTALA, J.; SANZ MARTIN, J.L.; AND LETTINGA, G. (1991). Thermophilic anaerobic treatment of sulfate-rich pulp and paper integrate process water. *Water Science and Technology*, 24, pp. 149-160.

RINZEMA, A.; PAARDEKOOPEL, A.H.; DE VEGT, A.L.; AND LETTINGA, G. (1986). Anaerobic treatment of edible oil refinery wastewater in granular sludge UASB reactors. In: Proceedings of EWPCA Conf. Anaerobic Treatment, a Grown Up Technology, pp. 205-217. Amsterdam, The Netherlands.

RINZEMA, A. (1988). Anaerobic treatment of wastewater with high concentrations lipids or sulphate. Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

RINZEMA, A. AND LETTINGA, G. (1988). The effect of sulfide on the anaerobic degradation of propionate. *Environmental Technology Letters*, 9, 83-88.

RINZEMA, A.; AND LETTINGA, G. (1988). Anaerobic treatment of sulfate-containing wastewater. In: *Biotreatment Systems*, Vol. III, pp. 65-109. (Wise, D.L., Ed.). CRC Press, Boca Raton, FL.

RIPPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; AND CONVERSE, J.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal W.P.C.F.*, 58, pp. 406-411.

RODRÍGUEZ-MARTINEZ, J.; RODRÍGUEZ-GARZA, I.; PEDRAZA-FLORES, E.; BALAGURUSAMY, N.; SOSA-SANTILLAN, G.; GARZA-GARCÍA, Y. (2002). Kinetics of anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater in batch and Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor. *Bioresource Tecnology*, 85 (2002), pp. 235-241.

ROSE, P.; PLETSCHKE, B.; AND WHITELEY, C. (2000). Complex organic carbon compounds as electron donors for sulphate reduction - the Rhodes "Biosure" process in the treatment of mine drainage wastewaters. Proceedings of the Technology Transfer Workshop on Biological Sulphate Removal of The Anaerobic Processes Division of the Water Institute of South Africa, 22& 23 August Pretoria, South Africa.

RYU, D.D.Y.; KIM, H.S.; HISAHARU, T. (1984). Intrinsic fermentation kinetic parameters of immobilized yeast cells. *Journal of Fermentation Technology*, 62, pp. 255-261.

SANS, I.; AND FERNÁNDEZ-POLLANCO, F. (1989). Anaerobic treatment of municipal sewage in UASB and AFBR reactors. *Environmental Technology Letters*, 10, pp. 453-462.

SARNER, E. (1990). Removal of sulphate and sulphite in an anaerobic trickling (antric) filter. *Water Science and Technology*, 22, pp. 395-404.

SARTI, A. (1998). Avaliação de desempenho do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) no tratamento de substrato sintético simulando esgoto doméstico. São Carlos, SP. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP).

SAWAYAMA, S.; TSUKAHARA, K.; YAGISHITA, T; AND HANADA, S. (2001). Characterization of Lighted Upflow Anaerobic Sludge Blanket (LUASB) method under sulfate-rich conditions. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 91 No. 2, 195-201.

SCHLEGEL, H.B. (1964). Allgemeine Mikrobiologie, (4.Auflage), Thiema, Stuttgart.

SCHÖNHEIT, P.; KRISTJANSSON, J.K.; AND THAUER, R.K. (1982). Kinetic mechanism for the ability of sulfate reducers to out-compete methanogens for acetate. *Arch. Microbiol.*, 132, pp. 285-288.

SEKIGUCHI, Y.; KAMAGATA, Y.; NAKAMURA, K.; OHASHI, A.; HARADA, H. (1999). Fluorescence *In Situ* Hibridization using 16S rRNA – Targeted Oligonucleotides reveals localization of methanogens and selected uncultured bacteria in mesophilic and termophilic sludge granules. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 65, No. 3, pp. 1280-1288.

SHIN, H.S.; JUNG, J.Y.; BAE, B.U.; and PAIK, B.C. (1995). Phase-separated anaerobic toxicity assays for sulfate and sulfide. *Water Environment Research*, 67, pp. 802-806.

SHIN, H.S.; OH, S.E.; AND BAE, B.U. (1996). Competition between SRB and MPB according to temperature change in the anaerobic treatment of tannery wastes containing high sulfate. *Environmental Technology*, 17, pp. 361-370.

SILVA, A.J. (1999). Remoção de sulfato de Água Residuária Industrial Utilizando Reator Anaeróbio de Leito Fixo. São Carlos/SP. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP).

SILVA, A.J.; VARESCHE, M.B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2002). Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. *Process Biochemistry*, 37 (2002), pp. 927-935.

SMET, E.; LENS, P.; AND VAN LANGENHOVE, H. (1996). Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 281 (1), pp. 89-117.

SMITH, J.M. (1981). **Chemical Engineering Kinetics**. 3th edition. Mc-Graw -Hill, New York.

SMITH, R.L.; AND KLUG, M.J. (1981). Electron-donors utilized by sulfate reducing bacteria in entrophic lake sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 42, pp. 16-121.

SIPMA, J.; LENS, P.; VIEIRA, A.; MIRON , Y.; VAN LIER, J.B.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. (1999). Thermophilic sulphate reduction in Upflow Anaerobic Sludge Bed Reactors under acidifying onditions. *Process Biochemistry*, Vol. 35, pp. 509-522.

SONG, KI-HO; AND YOUNG, J.C. (1986). Media design factors for fixed-bed filters. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 55, pp. 1263-1270.

SPEECE, R.E. (1983). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, 17, 416 A - 427 A.

SPEECE, R.E.; PARKIN, G.F. (1983). The response of methane bacteria to toxicity. In: Proceedings of Third Int. Symposium on Anaerobic Digestion, Boston, Massachusetts, pp. 23-25.

SPEECE, R.E. (1996). **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters**. Archae Press. Nashville, Tennessee. 393 p.

STAMS, A.J.M.; HANSEN, T.A.; AND SKYRING, G.W. (1985). Utilization of amino acids as energy substrates by two marine *Desulfovibrio* strains. *FEMS Microbiology Ecology*, 31, pp. 11-15.

STAMS, A.J.M (1994). Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. *Antonie Leewuvenhoek*, 66, pp. 271-294.

STEPHENSON, R.J.; BRANION, R.M.; AND PINDER, K.L. (1994). Anaerobic 35° C and 55° C treatment of a BCTMP/TMP effluent: sulphur management strategies. *Water Science and Technology*, 29, pp. 433-445.

STUCKI, G.; HANSELMANN, K.W.; AND HÜRZELER, A. (1993). Biological sulfuric acid transformation: reactor design and process optimization. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, pp. 303-315.

SUIDAN, M.T.; STRUBLER, C.E.; KAO, S.W.; AND PFEFFER, J.T. (1983). Treatment of coal gasification wastewater with anaerobic filter technology. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 55, pp. 1263-1270.

TANIMOTO, Y.; TASAKI, M.; OKAMURA, K.; YAMAGUCHI, M; AND MINAMI, K. (1989). Screening growth inhibitors of sulfate-reducing bacteria and their effects on methane fermentation. *Journal of Fermentation Bioengineering*, 68, pp. 353-359.

TELH, M. (2001). Avaliação do uso de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo no tratamento de vinhaça sob condições termofílicas. São Carlos/SP. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP).

TUPPURAINEN, K.O.; VAISANEN, A.O.; RINTALA, J.A. (2002). Sulphate-reducing laboratory-scale high-rate anaerobic reactors for treatment of metal - and sulphate - containing mine wastewater. *Environmental Technology*, Vol.23, pp. 599-608.

UBEROI, V.; AND BHATTACHARYA, S.K. (1995). Interactions among sulfate reducers, acetogens and methanogens in anaerobic propionate systems. *Water Environment Research*, 67, pp. 330-339.

UEKI, K.; UEKI, A.; AND SIMOGOH, Y. (1988). Terminal steps in the anaerobic digestion of municipal sewage sludge: effects of inhibitors of methanogenesis and sulfate reduction. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 34, 425-432.

UEKI, A.; UEKI, K.; OGUMA, A.; AND OHTSUKI, C. (1989). The role of sulfate reduction in methanogenesis digestion of municipal sewage sludge. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 35, 155-162.

UEKI, K.; AND UEKI A. (1990). Relationship between methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic digestion of municipal sewage sludge. In: **Microbiology and Biochemistry of Strict Anaerobes Involved in Interspecies Hydrogen Transfer** (Edited by Bélaich, J.P.; Bruschi, M.; and Garcia, J.L.), pp. 485-487. Plenum Press, New York.

UEKI, K.; UEKI A.; TAKAHASHI, K.; AND IWATSU, M. (1992). The role of sulfate reduction in methanogenic digestion of municipal sewage sludge. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 38, pp. 195-207.

UMITA, T.; NENOV, V.; OMURA, T.; AIZAWA, J.; AND ONUMA, M. (1988). Biological ferrous-iron oxidation with fluidized bed reactor. *Water Pollution Control in Asia*, pp. 479-485.

VALLERO, M.V.G.; HULSHOFF POL, L.W.; LENS, P.N.L.; LETTINGA, G. (2002). Effect of high salinity on the fate of methanol during the start-up of

thermophilic (55° C) sulfate reducing reactors. *Water Science and Technology*, Vol. 45 No. 10, pp. 121-126.

VAN DER MAAREL, M.; VAN BERGEIJK, S.; VAN WERKHOVEN, A.F.; LAVERMAN, A.M.; MEIJER, W.G.; STAM, W.T.; AND HANSEN, T.A. (1996). Cleavage of dimethylsulfoniopropionate and reduction of acrylate by *Desulfovibrio acrylucus* sp. nov. *Arch. Microbiol.*, 166, pp. 109-115.

VANDERGRAAF, A.A.; MULDER, A.; DEBRUIJN P.; JETTEN, M.S.M.; ROBERTSON, L.A.; KUENEN, J.G. (1995). Anaerobic oxidation of ammonium in a biologically mediated process. *Applied and Environmental Microbiology*, 61 (4), pp. 1246-1251.

VAN DONGEN, U.; STROUS, M.; VAN DE PAS-SCHOONEN, K.; VAN LOOSDRECHT, M.; KUENEN, J.G.; AND JETTEN, M. (2000). Combination of partial-nitrification (Shanon) and anaerobic ammonium oxidation (Anammox) for the removal of ammonia from concentrated wastewater. Proceedings of the 4th International Symposium on Environmental Biotechnology, pp. 42-45. Noordwijkerhout, The Netherlands.

VAN HOUTEN, R.T.; HULSHOFF POL, L.W.; AND LETTINGA, G. (1994). Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. *Biotechnology and Bioengineering*, 44, pp. 586-594.

VARESCHE, M.B.; ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; VAZOLLER, R.F.; AND FORESTI, E. (1997). Microbial colonization of polyurethane foam matrices in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) reactor. *Applied Microbiology Biotechnology*, 48, pp. 534-538.

VAZOLLER, R.F. (1995). Avaliação do ecossistema microbiano de um biodigestor anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, operado com vinhaça sob condições termofílicas. São Carlos. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP).

VELA, F.J. (1999). Influência da relação DQO/SO_4^{-2} e da velocidade superficial do líquido sobre a velocidade de degradação da matéria orgânica em Reatores Anaeróbios de Leito Fixo. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP).

VELA, F.J.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2002). Influence of the COD to Sulphate ratio on the anaerobic organic matter degradation kinetics. *Water SA*, Vol. 28 No. 2 April 2002, pp. 213 - 216.

VIEIRA, A.M.S.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M.L.; NAKAMURA, C.V. ; AND DIAS FILHO, B.P. (2001). Microbial populations of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor treating wastewater from a gelatin industry. *Environmental Technology*, Vol.22 pp. 1477-1485.

VIJAYARAGHAVAN, K.; AND MURTHY, D.V.S. (1997). Effect of toxic substances in anaerobic treatment of tannery wastewaters. *Bioprocess Engineering* (1997), pp. 151-155.

VISSER, A.; GAO, Y.; AND LETTINGA, G. (1993 a). Effects of short term temperature increases on the mesophilic breakdown of sulfate-containing synthetic wastewater. *Water Research*, 27, 541-556.

VISSER, A.; NOZHEVNIKOVA, A.N.; AND LETTINGA, G. (1993 b). Sulphide inhibition of methanogenic activity at various pH levels at 55° C. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57, pp. 9-13.

VISSER, A. (1995). The Anaerobic treatment of sulfate containing wastewater. Ph.D. thesis, Wageningen Agricultural University. The Netherlands.

VOS, H.J.; HEEDERIK, P.J.; POTTERS, J.J.M.; AND LUYBEN K. CH.A.M. (1990). Effectiveness factor for spherical biofilm catalysts. *Bioprocess Engineering*, 5, pp. 63-72.

WEIJMA, J. (2000). Methanol an electron donor for thermophilic biological sulfate and sulfite reduction. Ph.D. Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.

WESTERMANN, P.; AND AHRING., B.K. (1987). Dynamics of methane production, sulfate reduction and denitrification in permanently waterlogged alder swamps. *Applied and Environmental Microbiology*, 53, pp. 2554-2559.

WIDDEL, P.; PFENNIG, N. (1984). Dissimilatory sulfate or sulfur-reducing bacteria. In: **Bergey's Manual of Systematic Bacteriology** 9th edition. Vol. 1. Edited by Krieg, N. R. and Holt, J.G. William & Wilkins, Baltimore.

WIDDEL, F. (1988). Microbiology and ecology of sulfate and sulfur reducing bacteria. In: **Biology of Anaerobic Microorganisms**, Zehnder A.J.B. (ed.), John Wiley & Sons, New York, pp. 469-586.

WIDDEL, F.; AND HANSEN, T.A. (1992). The dissimilatory sulfate and sulfur-reducing bacteria. In: *The Prokaryotes*, 2nd ed.; pp. 583-624. (Balows, A.; Trüper, H.G.; Dworkin, M.; Harder, W.; and Schleifer, K.- H., Editors). Springer-Verlag, New York.

WIDDEL, F.; BAK, F. (1992). Gram-negative mesophilic sulfate-reducing bacteria. In: Balows A.; Trüper, H.G.; Dworkin M.; Harder, W. & Schleifer, K.H. (Editors). *The Prokaryotes*. 2nd edition (pp. 3352-3378). Springer, New York.

WILHELM, E.; BATTINO, R.; AND WILCOCK, R.J. (1977). Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chem. Rev.*, 77, pp. 219-262.

WINFREY, M.R.; AND ZEIKUS, J.G. (1977). Effect of sulfate on carbon and electron flow during methanogenesis in freshwater sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 33, pp. 275-281.

WU, WEI-MIN; HICKEY, ROBERT F.; ZEIKUS, J. GREGORY (1991). Characterization of metabolic performance of methanogenic granules treating brewery wastewater: role of sulfate-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 57, No. 12, pp. 3438-3449.

YADAV, V.K.; AND ARCHER, D.B. (1989). Sodium molybdate inhibits sulphate reduction in the anaerobic treatment of high sulphate molasses wastewater. *Applied Microbiology Biotechnology*, 31, pp. 103-106.

YAMAGUCHI, T.; HARADA, H.; HISANO, T.; YAMAZAKI, S; AND TSENG, I.-C. (1999). Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulfate. *Water Research*, Vol.33 No. 14, pp. 3182-3190.

YODA, M.; KITAGAWA, M. AND MIYAJI, Y. (1987). Long term competition between sulfate-reducing and methane-producing bacteria in an anaerobic biofilm. *Water Research*, 21, pp. 1547-1556.

YOO, E.S. (2002). Kinetics of chemical decolorization of the Azo Dye C.I. Reactive Orange 96 by sulfide. *Chemosphere*, 47 (2002), pp. 925-931.

YOUNGER, P.L.; CURTIS, T.P.; JARVIS, A.; AND PENNELL, R. (1997). Effective passive treatment of aluminium-rich colliery spoil drainage using a compost wetland at Quaking Houses, County Durham. *J. Chartered Inst. Water and Environment Management*, 11, pp. 200-208.

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 Química*, 11 (2), pp. 33-42.

ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; AND FORESTI, E. (1994). Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge reactor for wastewater treatment: conception and performance evaluation. *Revista Brasileira de Engenharia - Caderno de Engenharia Química*, 11, pp. 33-42. (in Portuguese).

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 washout and external mass transfer resistance in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge Bed Reactor (HAIS). *Water Research*, Vol. 30, No. 10, pp.. 2435-2439.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; AND FORESTI, E. (1996 a). Spatial and temporal variations of monitoring performance parameters in Horizontal-Flow Anaerobic

Sludge (HAIS) reactor treating synthetic substrate. Proceedings of the 51st Purdue Industrial Waste Conference, Ann Arbor Press, W. Lafayette, IN, USA.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; CABRAL, A.K. A., DE NARDI, I.R., F.J.; FORESTI, E. (1997 a). Rational basis for designing Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor for wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 14(1), pp. 01-08.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; FORESTI, E. (1997 b). Spatial and temporal variations of monitoring performance parameters in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor treating synthetic substrate. *Water Research*, 31 (7), pp. 1760-1766.

ZELLNER, G.; VOGEL, P.; KNEIFEL, H.; WINTER, J. (1987). Anaerobic digestion of whey and permeate with suspended and immobilized complex and defined consortia. *Applied Microbiology and Biotechnology* , 27, pp. 306-314.

ZHANG, T.C.; AND NOIKE, T. (1994). Influence of retention time on reactor performance and bacterial trophic populations in anaerobic digestion processes. *Water Research*, 28, pp. 27-36.