CLÁUDIA REGINA MEGDA

**FILTRO ANAERÓBIO ASCENDENTE COMBINADO COM REATOR
AERÓBIO DE LODOS ATIVADOS EM BATELDA NO TRATAMENTO DE
ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA DE INDÚSTRIA DE POLPA
CELULÓSICA NÃO BRANQUEADA SOB CONDIÇÕES TERMOFÍLICAS**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Engenharia –
Área de Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Titular Eduardo Cleto Pires

São Carlos

2007

DEDICATÓRIA

À meu pai, Jorge, por tudo que já fez na vida
para me proporcionar essa conquista.

À minha mãe, Lair (em memória) pelo exemplo que
herdei de coragem, constância e fortaleza de espírito.

À meu irmão, Marcelo, pelos incentivos
nos momentos difíceis.

Às minhas tias, Leda e Lílian, pelo carinho
maternal e ajuda espiritual.

À minha avó, Elza, meu espelho, pelas doces
palavras e lição de vida.

À minha família em geral, que de uma forma ou outra
rezaram e torceram por mim.

À Deus, por tudo e por todos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde, força, coragem e perseverança para caminhar até aqui;

Ao Prof. Eduardo Cleto Pires, pela oportunidade, orientação, amizade e ensinamento durante o desenvolvimento desse trabalho;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa de doutorado;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pelo auxílio financeiro para a realização dessa pesquisa;

À Empresa VCP –Votorantim Celulose e Papel, unidade de Luis Antônio-SP pelo fornecimento do licor negro e inóculo aeróbio utilizados neste trabalho;

À Elizabeth Moraes e Maria Ângela Tallarico Adorno pela colaboração, carinho e amizade;

À Eloísa Pozzi, pelos exames e interpretações da microbiologia;

Aos técnicos e funcionários do SHS: Glauce, Wagner, André, Roberto, Paulo, Júlio, Cidinha, Sá, Pavi, Fernanda, Flávia, Valdecir, Chico, Rose, Edson e Maurílio, por todo auxílio prestado e pela boa vontade em fazê-lo;

A todo o corpo docente do SHS pela competência na transmissão e compartilhamento do conhecimento;

À Andréa Buzzini, pelos conselhos, orientações e dicas, sobretudo pela amizade;

Aos colegas do Laboratório de Processos Biológicos e Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento: Andréa Buzzini, Karina Querne, Monique Salgado, Erich Keller, Isabel Sakamoto, Kátia Del Aguila, Iolanda Duarte, Lorena Oliveira, Daniele Vich, Sandra Maintinguer, Bruna Fernandes, Renata Médici, Leonardo Damasceno, Cristina Iamamoto, Júlia Hirasawa, Lara Steil, Gabriel Souto, Pedro Carneiro, Renato Siman, Fernando Passig, Thiago Momenti, Mércia Domingues, Gunther Brucha, Marcelo Barroso, Ronan Contrera, Adriana Lopes, Tânia Almeida, Alexandre Ono, Jenny Victoria, Tatiana Caparro, Gláucio Filho, Thiago Martins, Katt Lapa, Diego Ruas, Luis Hamilton Garbossa, Daniel Medeiros,.... ter convivido com vocês foi um privilégio que fez toda diferença quando estive em São Carlos!

A todos àqueles que, direta e indiretamente contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, como: Prof. Sergio Ruzzante (FEB-Barretos), Prof. e ex-assessor técnico Aparecido de Almeida (SAAE-Barretos), Prof.Dr. Valter Lúcio de Pádua (UFMG- Belo Horizonte).

E, finalmente, agradeço a toda minha família, em especial aos meus pais Jorge Augusto Megda e Lair Kraut Megda (in memória) e meu irmão Marcelo Luis Megda pelo apoio incondicional de sempre e por acreditarem na minha escolha.

RESUMO

MEGDA, C. R. (2007). **Filtro anaeróbio ascendente combinado com reator aeróbio de lodos ativados em batelada no tratamento de água residuária sintética de indústria de polpa celulósica não branqueada sob condições termofílicas**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

Um sistema combinado anaeróbio-aeróbio composto de um filtro anaeróbio ascendente seguido de reator aeróbio de lodos ativados em batelada, foi continuamente alimentado com água residuária sintética da indústria de polpa celulósica não branqueada, durante o período de trezentos e sessenta e três dias, com o objetivo de verificar o desempenho dos reatores operados sob condições termofílicas. Os reatores foram inoculados com lodo mesofílico com gradual adaptação para a condição termofílica e operados em duas fases distintas. A primeira e segunda fases contemplam os períodos em que os reatores foram operados em temperatura termofílica de 55°C e 65°C, respectivamente. O filtro anaeróbio trabalhou com tempo de detenção hidráulica de 48 horas em fluxo contínuo e o reator aeróbio operado em bateladas sequenciais (RBS) com tempos de ciclo de 12, 18 e 24 horas. A melhor eficiência de remoção de DQO do sistema combinado anaeróbio-aeróbio foi de 65%, devida, em maior parte ao reator anaeróbio. O filtro anaeróbio operado em temperatura de 55°C e 65°C demonstrou eficiência na capacidade de retenção de biomassa termofílica, evitando a perda no efluente. O RBS, quando operado em temperatura de 55°C e tempo de ciclo de 18 horas, demonstrou melhor eficiência para pós-tratamento de água residuária sintética. Os resultados gerais mostram uma melhor eficiência dos reatores operados em temperatura termofílica de 55°C.

Palavras-chave: processo termofílico, filtro anaeróbio, RBS, sistema de tratamento combinado, polpa celulósica não branqueada, efluentes industriais.

ABSTRACT

MEGDA, C. R. (2007). **Upflow anaerobic filter combined with aerobic reactor of activated sludge in batch treating of synthetic wastewater from unbleached cellulose pulp plant under thermophilic conditions.** Thesis (Doctor's Degree) – Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2007.

A combined anaerobic-aerobic system, composed of an upflow anaerobic filter followed by an aerobic reactor of activated sludge in batch, was continuously feed with synthetic wastewater from unbleached cellulose pulp plant during a period of three hundred and sixty three days, aiming to verify the performance of the reactors operating under thermophilic conditions. The reactors were inoculated with mesophilic sludge having a gradual adaptation to the thermophilic condition and they were operated in two distinct phases. The first and second phases contemplate the periods in which the reactors were operated in a thermophilic temperature of 55° C and 65° C, respectively. The anaerobic filter worked with hydraulic detention time of 48 hours in a continuous flow, and the aerobic reactor was operated in a sequencing batch (SBR) with a cycle time of 12, 18 and 24 hours. The best efficiency of the combined anaerobic-aerobic system to remove DQO was 65% due to, in most part, the anaerobic reactor. The anaerobic filter, operating in temperatures of 55°C and 65°C, has demonstrated efficiency in the capacity to retain thermophilic biomass, avoiding effluent lost. The SBR reactor, when operated in a temperature of 55° C and a cycle time of 18 hours, has demonstrated better efficiency in the post-treatment of synthetic wastewater. The general results have showed a better efficiency of the reactors operating in a thermophilic temperature of 55° C.

Key words: termophilic process, anaerobic filter, SBR, combined system of treatment, unbleached cellulose pulp, industrials effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.	Fluxograma simplificado do processo de extração da polpa celulósica.....	10
Figura 3.2.	Esquema do processo de tratamento por lodos ativados de efluentes De indústria de papel e celulose.....	14
Figura 3.3.	Representação esquemática da teoria de Whitman dos dois filmes para transferência gasosa.....	49
Figura 4.1.	Fluxograma geral do sistema experimental de tratamento.....	60
Figura 4.2.	Vista interna da cabine: (a) Filtro anaeróbio ascendente e Reator aeróbio em batelada seqüencial, vista externa do sistema experimental:(b) componentes utilizados na operação dos reatores...	64
Figura 4.3.	Dispositivo de resfriamento e aquecimento.....	66
Figura 4.4.	Detalhes do dispositivo de medição de oxigênio dissolvido.....	67
Figura 4.5.	Ciclos operacionais programados para o RBS.....	76
Figura 5.1.	Valores das concentrações médios do coeficiente de transferência de oxigênio na água e no efluente pré-tratado anaerobiamente, em relação ao aumento da vazão de ar, considerando a temperatura de 55°C.....	93
Figura 5.2.	Variação do coeficiente de transferência de oxigênio (K_La) em função da velocidade superficial do ar (V_{ar}) para água de abastecimento, considerando a temperatura de 55°C	95

Figura 5.3.	Varição do coeficiente de transferência de oxigênio (K_{La}) em função da densidade de potência (P/V) para água de abastecimento, considerando a temperatura de 55°C	95
Figura 5.4.	Varição do coeficiente de transferência de oxigênio (K_{La}) em função da velocidade superficial do ar (V_{ar}) para efluente pré-tratado anaerobiamente, considerando a temperatura de 55°C....	96
Figura 5.5.	Varição do coeficiente de transferência de oxigênio (K_{La}) em função da densidade de potência (P/V) para efluente pré-tratado anaerobiamente, considerando a temperatura de 55°C....	96
Figura 5.6.	Estimativa do fator α (K_{La} água residual sintética / K_{La} água de abastecimento), considerando a temperatura de 55°C.....	98
Figura 5.7.	Estimativa do fator β (C_s água residual sintética / C_s água de abastecimento) em função da vazão de ar, considerando a temperatura de 55°C.....	98
Figura 5.8.	Valores das concentrações de DQO total na água residual sintética (ARS) e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.....	106
Figura 5.9.	Valores percentuais de remoção de DQO (%) no reator, Anaeróbio considerando as diferentes fases de operação.....	106
Figura 5.10.	Valores das concentrações de alcalinidade total na água residual sintética (ARS) e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.....	107
Figura 5.11.	Valores de pH na água residual sintética e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.....	107

Figura 5.12. Valores das concentrações de ácidos voláteis na água residuária sintética (ARS) e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.....	108
Figura 5.13. Valores de concentração de gás metano, considerando as diferentes fases de operação.....	108
Figura 5.14. Valores das concentrações de sólidos suspensos totais na água residuária sintética (ARS) e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.....	109
Figura 5.15. Valores das concentrações de sólidos suspensos voláteis na água residuária sintética (ARS) e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.....	109
Figura 5.16. Concentrações de ácidos acético, propiônico, butírico e isovalérico determinados por cromatografia gasosa em amostras da água residuária sintética (ARS) na fase I e II.....	110
Figura 5.17. Concentrações de ácidos acético, propiônico, butírico e isovalérico determinados por cromatografia gasosa em amostras do efluente do filtro na fase I e II.....	110
Figura 5.18. Exame microscópico do inóculo do filtro: semelhantes à <i>Methanosaeta</i> sp.(a) e <i>Methanosarcina</i> sp. (b).....	112
Figura 5.19. Células de formato semelhantes à <i>Methanosaeta</i> sp. (a) e <i>Methanobrevibacter</i> sp. fluorescente (b), bacilos curvos (c), <i>Methanosarcina</i> sp. fluorescente (d).....	113
Figura 5.20. Células de formato semelhantes à bacilos (a) e <i>Methanosarcina</i> sp (b).....	114

Figura 5.21.	Células de formato semelhantes à <i>Methanosaeta</i> sp.(a), cocos (b), cocobacilos (c) e bacilos diversos (d).....	114
Figura 5.22.	Células de formato semelhantes à <i>Methanosaeta</i> sp. (a) e <i>Methanosarcina</i> sp. fluorescência tênue (b) (logo após aumento da temperatura de 55°C para 65°C), <i>Methanosaeta</i> sp, bacilos e cocos (c) e <i>Methanosarcina</i> sp.(d) (depois de 64 dias em temperatura de 65°C).....	116
Figura 5.23.	Concentração de DQO no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.....	128
Figura 5.24.	Eficiência de remoção em termos de DQO para o reator aeróbio em relação ao tempo de operação.....	128
Figura 5.25.	Concentração de alcalinidade total no afluente e efluente Do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.....	129
Figura 5.26.	Valores de pH no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.....	129
Figura 5.27.	Concentração de ácidos voláteis no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.....	130
Figura 5.28.	Concentração de sólidos suspensos totais no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.....	130
Figura 5.29.	Concentração de sólidos suspensos voláteis no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.....	131
Figura 5.30.	Concentração média de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto em relação ao tempo de operação.....	131

Figura 5.31. Concentrações de ácidos acético e propiônico determinados por cromatografia gasosa em amostras do efluente do reator aeróbio na fase I e II.....	132
Figura 5.32. Morfologias observadas no inóculo do reator aeróbio em microscópio óptico: protozoário (a), rotíferos (b).....	134
Figura 5.33. Morfologias observadas na biomassa do reator no 135º dia de operação: (a) células com formato de cocos, (b) estreptococos, (c) flagelados e (d) tecamebas.....	135
Figura 5.34. Morfologias observadas na biomassa do reator ao final do ciclo de 18 horas em temperatura de 55°C: organismos filamentosos: (a) <i>N.Limicola II</i> , (b) <i>Thiothrix</i> sp.....	136
Figura 5.35. Microscopia óptica 20 dias após alteração na temperatura : (a) aspecto geral do floco, (b) feixe de <i>Thiothrix</i> sp., (c) morfologias diversas de bacilos, (d) arranjo de cocos.....	139
Figura 5.36. Médias e desvios da eficiência de remoção de DQO total do filtro anaeróbio (a), do reator aeróbio em bateladas seqüenciais (RBS) (b) e do sistema combinado (c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C.....	144
Figura 5.37. Valores médios e desvios de pH na água residuária sintética (a) e efluentes do filtro anaeróbio (b) e do reator aeróbio em bateladas seqüenciais (RBS) (c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C.....	147
Figura 5.38. Valores médios e desvios das concentrações de alcalinidade total (AT) na água residuária sintética (a) e efluentes do filtro anaeróbio (b) e do reator aeróbio em bateladas seqüenciais (c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C.....	149

- Figura 5.39. Valores médios e desvios as concentrações de ácidos voláteis (AV) na água residuária sintética (a) e efluentes do filtro anaeróbio (b) e do reator aeróbio em bateladas seqüenciais (c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C..... 152
- Figura 5.40. Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) na água residuária sintética (a) e efluentes do filtro anaeróbio(b) e do reator aeróbio em bateladas seqüenciais(c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C..... 157
- Figura 5.41. Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) na água residuária sintética (a),e efluentes do filtro (b) e o reator aeróbio em bateladas seqüenciais (RBS) (c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C..... 159

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.	Composição do licor negro intermediário usado no preparo da água residuária sintética.....	68
Tabela 4.2.	Quadro resumo das principais etapas experimentais.....	71
Tabela 4.3.	Volume de licor negro intermediário, tempo de detenção hidráulica, carga orgânica volumétrica, temperatura e tempo no filtro anaeróbio ascendente.....	73
Tabela 4.4.	Variação do tempo de ciclo em cada fase de operação do RBS.....	76
Tabela 4.5.	Volume de licor negro intermediário, tempo de ciclo, carga orgânica volumétrica, temperatura e tempo no reator aeróbio.....	77
Tabela 4.6.	Análises para o monitoramento do sistema de tratamento.....	79
Tabela 4.7.	Método de análise utilizado.....	79
Tabela 4.8.	Exames microbiológicos do lodo.....	82
Tabela 5.1.	Análise da degradação da matéria orgânica na água residuária sintética utilizada.....	88
Tabela 5.2.	Concentrações de saturação medida de oxigênio e coeficientes de transferência de oxigênio obtido em ensaio na água de abastecimento, utilizando diferentes temperaturas e vazões de ar....	90
Tabela 5.3.	Concentrações de saturação medida de oxigênio e coeficientes de transferência de oxigênio obtido em ensaio no efluente pré-tratado, utilizando diferentes temperaturas e vazões de ar.....	91

Tabela 5.4.	Determinação do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio na água de abastecimento e no efluente pré-tratado anaerobiamente, para diferentes temperaturas e vazão de ar.....	92
Tabela 5.5.	Velocidade superficial de ar (Var), potência aplicada (P), densidade de potência e coeficiente de transferência de oxigênio obtidos em ensaios na água e no efluente pré-tratado anaerobiamente, em temperatura de 55°C.....	94
Tabela 5.6.	Valores mínimos e máximos, média e desvio padrão (S), número de observações (n) dos resultados obtidos caracterização da água residuária sintética e do efluente do filtro durante fase I e II.....	111
Tabela 5.7.	Valores mínimos e máximos, média e desvio padrão (S), número de observações (n) dos resultados obtidos na caracterização do efluente do reator aeróbio (RBS) durante a fase I.....	132
Tabela 5.8.	Valores mínimos e máximos, média e desvio padrão (S), número de observações (n) dos resultados obtidos na caracterização do efluente do reator aeróbio (RBS) durante a fase II.....	133
Tabela 5.9.	Médias das eficiências de remoção de DQO encontradas nos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.....	142
Tabela 5.10.	Médias dos valores de pH na água residuária sintética (ARS) e nos efluentes dos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.....	146
TabelaA 5.11.	Médias das concentrações de alcalinidade total na água residuária sintética (ARS) e nos efluentes dos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.....	148

Tabela 5.12. Médias das concentrações de ácidos voláteis na água residuária sintética (ARS) e nos efluentes dos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.....	151
Tabela 5.13. Médias das concentrações de sólidos suspensos voláteis na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.....	156
Tabela 5.14. Médias das concentrações de sólidos suspensos totais na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.....	158

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	- área interfacial gás-líquido por unidade de volume
At	- área interfacial gás-líquido para transferência de massa
AGV	- ácidos graxos voláteis
ARS	- água residuária sintética
AT	- alcalinidade total
AV	- ácidos voláteis
BRS	- bactérias redutoras de sulfato
AOX	- halogênios orgânicos adsorvíveis
CH ₄	- metano
C _L	- concentração de oxigênio no seio do líquido
Co	- concentração de oxigênio quando se reinicia a aeração
COV	- carga orgânica volumétrica
Cs	- concentração de saturação do líquido
DBO	- demanda bioquímica de oxigênio
DQO	- demanda química de oxigênio
D	- difusividade
De	- difusividade efetiva
D _L	- difusividade molecular
EESC	- Escola de Engenharia de São Carlos
g	- constante de aceleração gravitacional
H	- constante de Henry
k _L	- coeficiente de transferência de massa do filme líquido
K _L a	- coeficiente volumétrico global de transferência de massa
LPB	- Laboratório de Processos Biológicos
n.d.	- não determinado
OD	- oxigênio dissolvido
P	- potência aplicada na massa líquida
P _{atm}	- pressão atmosférica
P _b	- pressão no fundo do reator

pH	- potencial hidrogeniônico
P_t	- pressão no topo do reator
Q_{ar}	- vazão de ar introduzida
R	- constante universal dos gases
R^2	- coeficiente de correlação
S	- desvio padrão
SHS	- Departamento de Hidráulica e Saneamento
SSV	- sólidos suspensos voláteis
SSV_{LM}	- sólidos suspensos voláteis no licor misto
ST	- sólidos totais
STF	- sólidos totais fixos
ST	- sólidos totais voláteis
SV	- sólidos voláteis
T	- temperatura
t	- tempo
t_c	- tempo de ciclo
t_s	- tempo de sedimentação
TDH	- tempo de detenção hidráulica
UASB	- “Upflow Anaerobic Sludge Blanket” (UASB)
USP	- Universidade de São Paulo
V	- volume de líquido
V_{ar}	- velocidade superficial do gás
β	- parâmetro de saturação
ρ_L	- densidade do líquido
α	- parâmetro do coeficiente de transferência de oxigênio
τ	- tempo de resposta do eletrodo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1. Efluentes gerados na produção de polpa celulósica.....	7
3.2. Tratamentos convencionais de efluentes das indústrias de papel e celulose.....	13
3.3. Fundamentos dos processos termofílicos.....	15
3.3.1. Aspectos microbiológicos.....	16
3.4. Vantagens e inconvenientes do tratamento biológico termofílico.....	17
3.4.1. Tratamento Anaeróbio Termofílico.....	17
3.4.1.1. Utilização de inóculo mesofílico para desenvolvimento de lodo anaeróbio termofílico.....	20
3.4.2. Tratamento aeróbio termofílico.....	24
3.4.2.1. Aspectos importantes sobre o lodo aeróbio termofílico.....	27
3.4.3. Sistema combinado anaeróbio-aeróbio termofílico.....	30
3.5. Aplicações de processos anaeróbios termofílicos.....	34
3.6. Aplicações de processos aeróbios termofílicos.....	38
3.7. Aplicações de processos anaeróbio-aeróbio termofílicos.....	44
3.8. Transferência de oxigênio.....	47
3.8.1. Agitação e Aeração.....	51
3.8.2. Fatores que interferem na taxa de transferência de oxigênio.....	54
3.9. Considerações finais.....	57
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.1. Sistema combinado de reatores biológicos.....	59
4.1.1. Filtro Anaeróbio Ascendente.....	61
4.1.2. Reator Aeróbio em Bateladas Seqüenciais (RBS).....	62
4.1.3. Dispositivo de resfriamento e aquecimento do licor misto para medida de oxigênio dissolvido..	65
4.2. Água residuária sintética.....	68
4.3. Inoculação dos reatores.....	70
4.4. Procedimento e operação das unidades de tratamento.....	70
4.4.1. Considerações gerais	70
4.4.2. Filtro Anaeróbio Ascendente.....	72

4.4.3. Reator Aeróbio em Bateladas Sequenciais (RBS).....	74
4.4.3.1. Descrição da automação do RBS.....	75
4.5. Manutenção do sistema combinado de reatores biológico.....	78
4.6. Parâmetros de controle.....	78
4.6.1. Análises físico-químicas.....	80
4.6.2. Análises cromatográficas.....	80
4.6.3. Exames Microbiológicos.....	82
4.7. Ensaio de transferência de massa ar-líquido.....	83
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
5.1. Análises de degradação da matéria orgânica na água residuária sintética.....	88
5.2. Determinação do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_La).....	89
5.2.1. Determinação do K_La na água de abastecimento público.....	89
5.2.2. Determinação do K_La no efluente pré-tratado anaerobiamente.....	91
5.2.3. Comparação de valores de K_La para os dois meios líquidos.....	92
5.2.4. Considerações relevantes sobre o K_La	99
5.3. Filtro Anaeróbio Ascendente Termofílico.....	100
5.3.1. Análises físico-químicas e cromatográficas.....	100
5.3.1.1. Fase I.....	100
5.3.1.2. Fase II.....	102
5.3.2. Análises microbiológicas.....	112
5.3.2.1. Fase I.....	112
5.3.2.2. Fase II.....	115
5.4. Reator Aeróbio Termofílico.....	117
5.4.1. Análises físico-químicas e cromatográficas.....	117
5.4.1.1. Fase I.....	117
5.4.1.2. Fase II.....	122
5.4.2. Análises microbiológicas.....	134
5.4.2.1. Fase I.....	134
5.4.2.2. Fase II.....	137
5.5. Sistema Combinado Anaeróbio-Aeróbio Termofílico.....	140
5.5.1. Remoção de DQO.....	140
5.5.2. pH e alcalinidade.....	145
5.5.3. Ácidos Voláteis.....	150
5.5.4. Concentração de sólidos suspensos.....	153

6. CONCLUSÕES.....	161
7. RECOMENDAÇÕES.....	163
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165
APÊNDICE.....	181

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de papel e celulose destacam-se tanto pela sua importância econômica quanto pela geração de resíduos. De acordo com Maia (2001), os efluentes dessas indústrias, principalmente de polpa celulósica, contêm substâncias orgânicas dissolvidas e sólidos suspensos (fibras, cascas, etc...) que, lançados nos cursos de água, levam a geração de lodo e podem desoxigenar o ambiente.

Segundo Satter *et al.*, (2004), uma fábrica com produção de polpa celulósica de 370.000 t/ano e 330.000 t/ano de papel produz um despejo hídrico de aproximadamente $2.600 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, equivalente à vazão para abastecimento de uma cidade de 400.000 habitantes.

De acordo com informações obtidas no banco de dados do BNDES (2003), os maiores produtores e também consumidores de papel são os países desenvolvidos. Os Estados Unidos, Japão e Canadá respondem por cerca de 47% da produção mundial, sendo que os EUA, Japão e Alemanha consomem 50% de todo o papel produzido. O Brasil ocupa o 11º lugar entre os países produtores e o 12º entre os consumidores de papel. Considerando a exportação, o Brasil já se situa como um dos três maiores fornecedores mundiais de papel para imprimir e escrever não revestido, à base de celulose.

A fabricação de papel é uma tecnologia ampla e multidisciplinar que vem se expandindo consideravelmente nos últimos anos. No mercado das indústrias de papel e celulose a competição é feita pelo preço e qualidade, que está associada a três necessidades quanto à produção: proteção ambiental, qualidade da polpa e redução do custo de produção (BNDES, 2003).

Essa preocupação com o controle ambiental e redução de custo de produção são justificadas, visto que, historicamente, as indústrias de papel e celulose têm sido consideradas como as maiores consumidoras de recursos naturais (madeira e água) e de energia (combustíveis fósseis, energia elétrica), além de contribuírem significativamente para o lançamento de poluentes no meio ambiente (THOMPSON *et al.*, 2001).

Dessa forma, os principais esforços desse tipo de indústria estão direcionados à redução do consumo de água, de energia elétrica e diminuição das cargas orgânicas lançadas nos rios.

A composição dos efluentes das fábricas de papel e celulose é única para cada fábrica e as etapas de polpação e branqueamento são as principais fontes geradoras de efluentes líquidos. A descarga e as características dos poluentes nos efluentes variam com a matéria-prima, o processo de polpação e tipo de branqueamento, a lavagem, o grau e tipo de tratamento interno e externo dos filtrados (REZENDE *et al.*, 2000). Portanto, este efluente contém misturas muito complexas de centenas de diferentes compostos originados da madeira e dos reagentes químicos e para seu tratamento efetivo exige-se não só o conhecimento de sua composição, como também a escolha do melhor processo de tratamento a ser aplicado.

Recentemente, vem se difundindo a idéia de que os processos anaeróbio e aeróbio possuem vantagens e desvantagens e que, ao invés de se contraporem, ambos poderão ser utilizados combinados, aproveitando-se melhor as vantagens que cada um oferece para o sistema de tratamento (KATO *et al.*, 1999).

Dados típicos de remoção de DQO dos efluentes da indústria de papel utilizando tratamento anaeróbio mostram eficiência de remoção de DQO relativamente constante, cerca de 80%, sendo que o efluente do tratamento anaeróbio apresenta DQO em torno de 800 mg.l⁻¹. Essa DQO remanescente significa que alguma forma adicional de tratamento é requerida (THOMPSON *et al.*, 2001). Assim, a utilização de um sistema combinado anaeróbio-aeróbio é, em princípio, indicada.

Atualmente, as principais formas de tratamento de efluentes nas indústrias de papel e celulose têm sido realizada por processos aeróbios, sendo o processo de lodos ativados o sistema dominante. Apesar do processo aeróbio ser tradicionalmente utilizado por estas indústrias, o crescente custo operacional destes sistemas, têm resultado em aumento da aplicação da tecnologia anaeróbia, em combinação com os tratamentos convencionais aeróbios, seja em lagoas aeradas, seja em processo do tipo lodos ativados (CARMO, 2004).

A possibilidade de diminuir ou eliminar a etapa de resfriamento da água residuária, necessária na maioria das indústrias de papel e celulose, para que os efluentes possam ser tratados pelo processo de lodos ativados, tem levado a grandes esforços para determinar a viabilidade de operação destes biorreatores em altas temperaturas (BARR *et al.*, 1996), visto que processos anaeróbios termofílicos têm demonstrado potencial, para tratamento de águas residuárias.

Para indústrias de papel e celulose, o sistema de tratamento deve ser robusto, capaz de assimilar grandes vazões afluentes, altas cargas de matéria orgânica, intermitência dos processos de branqueamento ou de polpação e elevadas temperaturas no efluente (superiores a 45°C). Quando a água residuária contém compostos com essas características apresenta grande potencial para a utilização do processo combinado anaeróbios e aeróbios, associado ao processo termofílico.

A opção pelo processo termofílico é interessante do ponto de vista econômico, uma vez que requer menor consumo energético que o tratamento mesofílico, pois não necessita de resfriamento, em vista da elevada temperatura em que o efluente é produzido.

A integração de sistemas de tratamento, combinando as vantagens dos processos anaeróbio, aeróbio e termofílico, seria uma alternativa, para a redução de custos de produção associada à eficiência de tratamento.

A avaliação da viabilidade técnica e econômica desta tecnologia de tratamento é de grande importância, dado o volume de efluente produzido e o grau de impacto que podem representar para o meio ambiente. Portanto, a aplicação do tratamento biológico termofílico, é de grande interesse, tanto em relação à economia na produção quanto em relação à proteção ambiental, visto que implica em menores impactos tanto pela poluição, quanto pelo custo operacional.

A presente investigação experimental é fruto de um estudo que objetivou verificar se as vantagens teóricas do sistema termofílico seriam aplicáveis ao efluente da indústria de polpa celulósica não branqueada, nas configurações de reatores anaeróbio-aeróbio escolhidas. Além disso, a escolha do sistema combinado anaeróbio-aeróbio termofílico, composto por reator anaeróbio de leito fixo e processo de lodo ativado, visa o aprimoramento das configurações dos reatores, bem como das condições operacionais, a fim de explorar o potencial desses reatores e suas viabilidades técnicas. Assim, pretendeu-se neste trabalho demonstrar os benefícios da conjugação do processo de tratamento biológico anaeróbio-aeróbio e do processo termofílico, dando continuidade à linha de pesquisa realizada no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

2. OBJETIVOS

➤ **Objetivo geral**

- Avaliar o desempenho de um sistema combinado anaeróbio-aeróbio para tratamento de água residuária sintética de indústria de polpa celulósica não branqueada em ambiente termofílico.

➤ **Objetivos específicos**

- Avaliar o uso de um Filtro Anaeróbio Ascendente no tratamento dessa água residuária, visando à redução inicial da carga orgânica e à retenção de biomassa termofílica;
- Estimar o coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_{La}) em reator aeróbio de lodos ativados operado em temperatura de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C com água de abastecimento público e água residuária sintética pré-tratada anaerobiamente;
- Avaliar as potencialidades do uso do filtro anaeróbio-reator aeróbio em bateladas sequenciais em um sistema combinado operado em temperaturas termofílicas de 55°C e 65°C.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão descritos resumidamente como são gerados os efluentes na produção da polpa celulósica e os sistemas de tratamento convencionais para este tipo de água residuária. Também, serão abordados alguns fundamentos de processos biológicos termofílicos, as vantagens e inconvenientes do tratamento biológico termofílico e algumas aplicações de configurações de reatores anaeróbios e/ou aeróbios operados sob condições termofílicas para tratamento de águas residuárias de indústrias de papel e celulose. O capítulo é finalizado com a descrição dos fenômenos envolvidos na transferência de massa, particularmente do oxigênio, em reatores aeróbios heterogêneos.

3.1. Efluentes gerados na produção de polpa celulósica

Neste item procurou-se sintetizar as informações importantes para realização e entendimento do leitor sobre o processamento da madeira na indústria de polpa celulósica e da geração da água residuária de estudo dessa pesquisa. Caso haja maior interesse sobre todo o processo industrial de produção da polpa celulósica, o leitor pode consultar as obras "*Pulp and paper: chemistry and chemical technology*" (CASEY, 1980), "*Celulose e Papel: tecnologia da fabricação da pasta celulósica*" (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO-IPT, 1988), "*Handbook for pulp & paper technologists*" (SMOOK, 1992), "*Pulp and paper Technologies and improvements in environmental emissions to aquatic environments*" (SHIMP; OWENS, 1993), "*Papermaking science and technology: Chemical pulping*" (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

A produção de polpa celulósica tem seu início no processo de cultivo de árvores para obtenção de madeira. Deve-se considerar que a madeira, um dos materiais brutos mais utilizados na indústria de polpa, é composta por celulose (polissacarídeo, composto por um grande número de monossacarídeo glicose e constitui aproximadamente 40% da madeira), hemicelulose (carboidratos, como o amido e açúcares), lignina (polímero aromático que atua como uma substância adesiva para as fibras de celulose) e os extrativos (componentes da madeira solúveis em água ou em solventes orgânicos, como os ácidos resinosos, os ácidos graxos, os compostos terpenóides e os álcoois).

A polpação é o primeiro processo na produção de polpa celulósica. Esse processo consiste na separação das fibras celulósicas dos demais constituintes da madeira, formando a polpa. Essa operação na qual as ligações da estrutura da madeira são rompidas pode ser realizada por meios mecânicos, térmicos, químicos, ou por uma combinação desses processos.

Atualmente, o processo de polpação mais utilizado é o processo *Kraft* (polpação química), que consiste no cozimento da madeira em um digestor, em temperatura de aproximadamente 180°C, na presença de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. O processo Kraft é o processo dominante para a produção de polpa branqueada e não branqueada.

O licor negro ou lixívia negra é formado juntamente com a polpa de celulose, durante o processo de polpação. Esse licor é composto por materiais dissolvidos resultantes da solubilização da madeira e pelos resíduos dos produtos utilizados no tratamento, após seu cozimento em um digestor. Depois que o licor é separado da polpa celulósica formada, ele é evaporado, concentrado e então queimado em caldeira de recuperação. Neste ponto do processo, os materiais combustíveis do licor negro são utilizados para produzir vapor e gerar energia.

Os sais de sódio presentes no licor negro, por ação do calor gerado na combustão, dão origem à massa fundente, formada essencialmente por carbonato e sulfeto de sódio. A massa fundente é dissolvida em licor branco fraco ou em água, obtendo-se o licor verde, cuja coloração é devida à presença de impurezas de ferro. A matéria insolúvel é removida e o licor clarificado resultante é submetido ao tratamento com cal viva (óxido de cálcio), onde se forma hidróxido de cálcio. Ocorre também a reação entre o hidróxido de cálcio e o carbonato de sódio, obtendo-se hidróxido de sódio solúvel e carbonato de cálcio precipitado (lamas de cal). Após a separação da mistura, resulta o licor branco clarificado que é enviado para o digestor do processo de polpação. As lamas resultantes são calcinadas num forno, após desidratação e espessamento formando óxido de cálcio. Está assim fechado o ciclo de recuperação dos componentes do licor.

Vale ressaltar que a recuperação desses produtos em pequena escala é inviável, pelo alto custo operacional. Dessa forma, o licor negro representa uma fonte de poluição muito importante em países onde pequenas indústrias são comuns. Assim, para pequenas indústrias de polpa de celulose, é necessário um processo de tratamento do efluente menos oneroso.

Antes do processo de branqueamento, a polpa celulósica obtida passa por uma etapa de pré-branqueamento, com deslignificação aplicando oxigênio à polpa. Esse procedimento diminui a quantidade de lignina da polpa e conseqüentemente reduz a quantidade de produtos químicos necessários na etapa do branqueamento e a quantidade de subprodutos gerados nesta etapa.

No processo de branqueamento, a lignina residual é removida por meio de procedimentos em múltiplos estágios que purificam a celulose e removem a cor da polpa, sendo este, portanto, o principal objetivo desta etapa. As seqüências de branqueamento podem variar, mas usualmente, essa operação ocorre por meio de uma série de etapas com a utilização do cloro elementar, dióxido de cloro, hipoclorito, oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Entre cada estágio, a polpa é lavada com água limpa ou com o filtrado da etapa seguinte. Os filtrados da cloração e estágios alcalinos são lançados como efluentes.

Um fluxograma simplificado do processo de extração da polpa celulósica é apresentado na Figura 3.1, com destaque para o efluente chamado licor negro gerado no processo de polpação, que foi utilizado no preparo da água residuária sintética dessa pesquisa.

FIGURA 3.1. Fluxograma simplificado do processo de extração da polpa celulósica.

Com relação ao licor negro proveniente do processo de polpação, ele constitui somente 10% a 15% das águas residuárias totais das indústrias de celulose, sendo a maior parte recuperada quimicamente, porém contribuindo mesmo assim, com aproximadamente 95% da carga orgânica do efluente (GROVER *et al.*, 1999).

De acordo com Mansilla *et al.* (1993) o licor negro pode representar com boa aproximação os constituintes do efluente de uma planta de polpação *Kraft*. Observa-se, no entanto, que no efluente final o licor negro encontra-se diluído.

Segundo Grover *et al.* (1999), o licor negro descartado apresenta elevada demanda bioquímica e química de oxigênio, alta concentração de sólidos totais, juntamente com compostos lignínicos, os quais são de difícil biodegradação acarretando efeitos danosos ao meio ambiente. As amostras de licor negro de uma indústria de papel e celulose, caracterizadas por estes autores apresentaram alta quantidade de sólidos totais, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos totais, pH, lignina e ácidos voláteis fracos. A alta alcalinidade do licor negro é atribuída ao uso do processo soda na fabricação de polpa celulósica. O alto valor de DBO no licor negro mostra que contenha uma grande quantidade de orgânicos biodegradáveis.

Com relação à composição dos efluentes dos processos de polpação e branqueamento, está é complexa porque depende de vários fatores, como: tipo de madeira, a química do processo de branqueamento, o grau de fechamento de circuito, o controle de derrames, o sistema de coleta e manejo dos condensados, as substâncias adicionadas no processo, a carga orgânica que entra na planta de branqueamento, o tipo de tratamento do efluente e a eficiência obtida, bem como das instabilidades no processo (REZENDE *et al.*, 2000).

Como as indústrias de papel e celulose diferem em tamanho, tipo de matéria prima processada, processos industriais aplicados e produtos finais, as características dos efluentes apresentam grande variabilidade em sua composição.

Vários setores da indústria geram efluentes que são misturados antes do tratamento, produzindo o efluente geral ou efluente combinado. Essa mistura normalmente é composta pelo licor da polpação, a água de lavagem da polpa, o efluente da planta de branqueamento e, no caso de indústrias integradas (produção da polpa e do papel no mesmo local), o efluente da máquina de papel (REZENDE *et al.*, 2000).

Vale ressaltar que, além da carga orgânica elevada e de poluentes presentes, os efluentes das indústrias de papel e celulose apresentam-se normalmente acima de temperatura ambiente.

O lançamento direto desses efluentes em rios, além dos problemas de contaminação e possível eutrofização do manancial, pode causar aumento da taxa metabólica dos organismos do rio, aumentando a demanda por oxigênio e a menor solubilidade do oxigênio em alta temperatura pode agravar o problema e provocar mudanças na população presente nesses rios. Além disso, senão houver turbulência suficiente para efetuar uma mistura completa e uniforme da temperatura no corpo receptor, pode ocorrer também choque térmico nos organismos que circularem pela área de descarte do efluente.

Logo, o estudo e o controle dos efluentes dessa indústria, têm sido objeto de consideráveis esforços, em pesquisas realizadas em todo mundo, pelo grau de impacto que podem representar para o meio ambiente.

Muitas são as questões referentes ao futuro da indústria de celulose e papel e, em relação ao tema águas residuárias, muito esforço tem sido gasto nos últimos anos para conseguir o fechamento de sistemas de água na indústria, para minimizar ou mesmo eliminar os despejos, buscando zerar o efluente lançado.

Por outro lado, o fechamento desses sistemas na indústria de celulose, ao solucionar a questão de utilização de água, levanta outro aspecto que, sob ótica ambiental, é de grande importância: o aumento do consumo de energia, necessário à operação da indústria. A avaliação dos custos e benefícios envolvidos nesta questão ainda é tema bastante controvertido, e os interesses econômicos são grandes.

3.2. Tratamentos convencionais de efluentes das indústrias de papel e celulose

Os processos de tratamento convencionais para efluentes da indústria de polpa e papel geralmente são: precipitação química, lagoas de estabilização, lodos ativados ou várias modificações desse processo. Eventualmente, encontra-se o processo anaeróbio, como pré-tratamento. O principal sistema de tratamento utilizado nessas indústrias, consiste na clarificação primária sucedida por tratamento secundário, geralmente de natureza biológica.

Dos vários processos biológicos disponíveis, o de lodos ativados é o mais utilizado pela indústria de papel e celulose. Quando os problemas econômicos e o tipo de tratamento são considerados, o tratamento anaeróbio pode ser uma opção viável para essas águas residuárias (SPRINGER, 1993; THOMPSON *et al.*, 2001; TEZEL *et al.*, 2001).

De maneira geral, se determinada água residuária é passível de ser tratada por processo aeróbio, ela o será também pelo processo anaeróbio (FORESTI, 1987).

Segundo Saunamäki (1997), um custo mais eficaz de um sistema de tratamento da água residuária das indústrias de papel e celulose parece ser a combinação de tratamento biológico anaeróbio e aeróbio.

Vale ressaltar que para utilização de ambos os processos, tanto anaeróbio, quanto aeróbio, há necessidade do resfriamento dessas águas residuárias, normalmente lançados em temperatura superior à 40°C.

Para as indústrias de papel e celulose, os processos terciários para tratamento adicional ou remoção de cor ainda são raros, mas podem tornar-se comuns no futuro, quando a legislação ficar mais rigorosa sobre este aspecto (THOMPSON *et al.*, 2001).

Um esquema do processo de tratamento por lodos ativados de efluentes de indústria de papel e celulose pode ser observado na Figura 3.2. Deve-se salientar que os sistemas de tratamento de efluentes podem variar de acordo com cada indústria.

Figura 3.2. Esquema do processo de tratamento por lodos ativados de efluentes de indústria de papel e celulose

Fonte: Indústria VCP- Votorantim Celulose e Papel – Luís Antônio-SP

3.3. Fundamentos dos processos termofílicos

A eficiência da tecnologia do processo termofílico depende de fatores relacionados à microbiologia do sistema, da manutenção da estabilidade do processo e do uso de um inóculo capaz de se desenvolver sob altas temperaturas.

É possível encontrar, na literatura, alguns trabalhos experimentais sobre processos termofílicos aplicados para efluentes de indústria de papel e celulose. Contudo, os resultados e as conclusões acerca desse processo podem variar muito, dependendo da configuração do reator, das características da água residuária tratada ou das condições operacionais utilizadas. Sendo assim, as opiniões sobre o processo termofílico, contrapondo-se ao tradicional processo mesofílico são divergentes.

De acordo com Quarmby & Foster (1995), águas residuárias industriais recalcitrantes com alta carga orgânica e lançadas em altas temperaturas, como as provenientes da indústria de papel e celulose, têm potencial para tratamento termofílico.

Nos trabalhos sobre processos termofílicos encontrados na literatura, os objetivos gerais, são o aprimoramento das configurações dos reatores, bem como das condições operacionais, a fim de explorar o potencial desses sistemas de tratamento e suas viabilidades econômicas. A maioria desses trabalhos foi realizado em escala de laboratório, empregando-se reatores anaeróbios ou aeróbios e, a combinação de ambos.

É importante destacar que o efluente da indústria de papel e celulose pode ser tratado, mas não descartado no corpo receptor, em temperatura elevada, cerca de 55°C, o que favoreceria a aplicação do tratamento biológico termofílico.

Atualmente, estão sendo implantados, em muitas indústrias, sistemas de aproveitamento da energia térmica do efluente final no próprio processo de produção (VACCARI *et al.*, 2003). Portanto, com a tendência mundial crescente de implantação deste sistema, o uso de processos termofílicos passa ser interessante no tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose.

3.3.1. Aspectos microbiológicos

Van Lier (1993) classifica os microrganismos termofílicos quanto à temperatura ótima de crescimento como: termotolerantes ou subtermofílicos, os que se desenvolvem entre 45°C e 55°C, termofílicos, os que crescem entre 55°C e 70°C; termofílicos extremos, os que suportam de 70°C a 90°C e; hipertermofílicos, aqueles que estão presentes em ambientes cuja temperatura esteja acima de 90°C. Porém, o autor salienta que os extremos das faixas mencionadas são arbitrários e que, para projeto de reatores, há que se considerar como termofílicos os microrganismos com uma temperatura ótima de crescimento superior a 45°C.

De acordo com Madigan *et al.* (1998), organismos termofílicos em tratamentos de águas residuárias são representados por dois reinos: *Archae* e *Bactéria*, sendo o segundo dominante em processos aeróbios termofílicos, atuando em uma faixa de temperatura ótima de 45°C a 65°C.

Muitos são os fatores que capacitam os termófilos a crescerem em temperatura elevada tais como: os ribossomos, as membranas e as várias enzimas dos microrganismos termofílicos. A perda da função da membrana citoplasmática em baixas temperaturas pode ser o que determina a temperatura de crescimento mínimo dos termófilos (PELCZAR JR, 1986).

Estudos sobre as enzimas termofílicas, as proteínas da célula, o mecanismo de síntese de proteínas pelos ribossomos e a estrutura da membrana lipídica rica em ácidos graxos saturados, que proporciona uma ligação hidrofóbica muito mais forte, são fatores que aumentam a estabilidade e resistência de membrana de termófilos e hipertermófilos ao aquecimento (BROCK & MADIGAN, 1998).

Segundo Jahren *et al.* (2002), baseado em resultados de vários autores, as altas necessidades energéticas para manutenção celular e os altos coeficientes de decaimento microbiano para termófilos, indicam que a quantidade de lodo excedente, pode ser bem menor para processo de tratamento termofílico do que mesofílico.

As arqueias metanogênicas que podem ser encontradas nos grânulos de lodo anaeróbio, apresentam temperatura ótima de 50°C a 58°C para gênero *Methanosarcina* e 55°C e 65°C para *Methanosaeta*. As *Methanosarcina* termofílicas tendem a perder drasticamente sua atividade ao redor de 65°C, enquanto que as *Methanosaeta* termofílicas ainda mantêm sua atividade nessa temperatura (ZINDER, 1990).

3.4. Vantagens e inconvenientes do tratamento biológico termofílico

De acordo com a revisão bibliográfica apresentada, pode-se verificar que há alguns trabalhos que indicam que o processo termofílico é mais eficiente e outros que apontam para a instabilidade do processo. O que pode ser observado, tanto na literatura, quanto em encontros científicos, é que a utilização do processo termofílico no tratamento de águas residuárias ainda não está totalmente esclarecido em alguns aspectos, o que dificulta o aprofundamento no tema.

3.4.1. Tratamento Anaeróbio Termofílico

Como principais vantagens do tratamento anaeróbio termofílico acima de 50°C estão a possibilidade da utilização de cargas orgânicas maiores que em condições mesofílicas e a destruição de patógenos (BITTON, 1994).

Jahren *et al.* (1999), baseados em resultados de outros autores, citaram a vantagem da maior taxa de degradação em tratamento anaeróbio termofílico e ainda acrescentaram que esse sistema produz mais metano que os mesofílicos.

Para Zinder (1986) como as taxas de reação aumentam com a temperatura, maiores cargas potenciais de carregamento e/ou tempos de retenção consideravelmente menores são esperados se o tratamento anaeróbio for aplicado sob condições termofílicas.

Segundo Dinsdale *et al.* (1997) a alta taxa de utilização de substrato oferece a vantagem potencial de utilização de maiores taxas de carregamento e portanto estações de tratamento menores do que sistemas mesofílicos equivalentes.

Kim *et al.* (2002b) tem demonstrado em estudos prévios, que maiores taxas de utilização de substrato e de decaimento caracterizam os microrganismos termofílicos anaeróbios quando comparados aos mesofílicos.

Kim *et al.* (2002b) apresentam outras vantagens do processo termofílico em temperaturas de 50°C a 60°C, como aumento da taxa de metabolização de sólidos orgânicos, aumento da separação líquido-sólido e maior eliminação de organismos patogênicos.

Ahn & Foster (2000) estudaram a operação de filtro anaeróbio em temperatura de 35°C e a 55°C. Os autores verificaram que a máxima taxa de utilização de DQO ocorreu no filtro termofílico, sendo cerca de 15 vezes maior que a obtida no filtro mesofílico.

Além disso, os resultados obtidos por Rintala & Lepisto (1997) sugerem a combinação do processo de tratamento anaeróbio termofílico com membranas, quando se deseja o reuso da água de processo.

Outra vantagem, citada por Lau & Fang (1997), é que sob condições termofílicas, os poluentes podem ser degradados em taxas mais elevadas e patógenos podem ser mais eficientemente eliminados.

Zábranská et al. (2002) estudaram a estabilização de lodo de estações de tratamento de esgoto. Segundo eles, os processos termofílicos têm maior eficiência na degradação de matéria orgânica em comparação com processos mesofílicos, porque pode ser obtido maior produção de biogás e menor teor de sólidos voláteis no lodo digerido que representa menos quantidade de lodo estabilizado com melhores propriedades de deságüe.

Entretanto, de acordo com Van Lier *et al.* (1996), alguns resultados divergentes e inconvenientes obtidos por vários pesquisadores utilizando tratamento anaeróbio termofílico de água residuária são, provavelmente, a razão desses processos serem raramente aplicados.

Como inconvenientes, Kugelman & Guida (1989) e Chernicharo (1997) citam a baixa qualidade do sobrenadante e a instabilidade do processo relacionada à alta concentração crônica de ácidos graxos, especialmente propionato.

Outro ponto a ser considerado é que, sob condições termofílicas, a baixa viscosidade do lodo e a ocasional ocorrência de agregados termofílicos menos estáveis podem dificultar a separação do lodo (VAN LIER *et al.*, 1997). De acordo com esses autores agregados termofílicos são menos estáveis devido à alta taxa de mineralização do lodo.

Guerrero *et al.* (1999), baseados em dados de literatura, compararam o tratamento anaeróbio termofílico com o mesofílico e também concluíram que a operação sob condições termofílicas é freqüentemente considerada como menos estável quando comparada ao tratamento mesofílico, devido à alta susceptibilidade a variações na temperatura, interrupções na alimentação e cargas de choque. Além disso, segundo os autores, um importante aspecto que deve ser considerado é o efeito da temperatura no equilíbrio de dissociação da amônia, visto que altas temperaturas favorecem maiores frações da amônia livre, podendo causar efeitos tóxicos na população de microrganismos metanogênicos.

Segundo Chernicharo (1997), a experiência da operação de digestores na faixa termofílica não têm sido totalmente satisfatória e não está claro se os benefícios advindos superam os inconvenientes. Para o autor, o processo anaeróbio termofílico é considerado muito sensível a mudanças bruscas de temperatura, podendo provocar um desbalanceamento entre as duas maiores populações microbianas e, conseqüentemente, falha do processo.

Apesar dos inconvenientes atribuídas ao processo anaeróbio termofílico, as vantagens tornam o processo atraente. Muitos pesquisadores comparam o tratamento termofílico com o mesofílico e buscam melhores configurações ou mudanças no controle operacional, avaliando a viabilidade da aplicação do tratamento termofílico.

Além disso, muitos estudos enfocaram estratégias para viabilizar a mudança de temperatura operacional de reatores e desenvolver a população microbiana capaz de crescer em temperaturas elevadas. A seguir, é apresentado uma síntese das conclusões de alguns autores sobre a utilização de inóculo mesofílico para desenvolvimento de lodo anaeróbio termofílico.

3.4.1.1. Utilização de inóculo mesofílico para desenvolvimento de lodo anaeróbio termofílico

A indisponibilidade de inóculos anaeróbios termofílicos para partida de reatores tem acarretado na possibilidade de desenvolver uma população termofílica a partir de lodo anaeróbio mesofílico.

Brock (1986) sugeriu que durante a seleção de inóculo mesofílico para um reator termofílico, o lodo deve apresentar ampla diversidade microbiana, fundamental para garantir a possibilidade de se encontrar microrganismos termófilos ou termotolerantes.

As espécies termofílicas são claramente diferentes das mesofílicas, o que significa que ocorre a mudança da população com o aumento da temperatura. Muitos microrganismos metanogênicos desaparecem enquanto outros começam a aumentar sua população, como as metanogênicas *Methanobrevibacter arboriphilus* (VAN LIER *et al.*, 1992).

Quanto às características estruturais do lodo anaeróbio, Van Lier (1993) alerta para as conseqüências do aumento súbito de temperatura quando se utiliza como inóculo lodo granular mesofílico, pois a estrutura dos grânulos mesofílicos muda drasticamente em temperaturas elevadas. No lugar do grânulo original compacto, aparece uma matriz esponjosa, onde se localizam, na superfície ou nos interstícios do grânulo, os novos organismos metanogênicos termofílicos formados. Como conseqüência da elevada quantidade de biomassa mesofílica morta retida no reator, a atividade metanogênica específica aumenta lentamente. Os grânulos originais se deterioram e a mistura líquida dentro do reator se torna completamente acidificada, o que pode provocar o arraste da biomassa termofílica ativa e, ainda, há o aparecimento de material gelatinoso, como polissacarídeos, nos grânulos metanogênicos que podem ser formados por bactérias acidificantes.

No estudo da dinâmica da população metanogênica durante a partida de dois reatores anaeróbios de bancada tratando resíduo sólido municipal e biossólidos, Griffin *et al.* (1998) concluíram que a estratégia de partida do reator termofílico ter sido agressiva em virtude do aumento súbito de temperatura direto a 55°C para um inóculo mesofílico, foi bem sucedida pela maior estabilidade e eficiência que a apresentada pelo outro reator operado com aumento gradual da temperatura.

Vazoller (1997) estudou a ecologia microbiana anaeróbia em um reator UASB termofílico alimentado com vinhaça. Dentre os resultados, a autora relatou que o inóculo utilizado (mistura de lodo de reator mesofílico e esterco bovino) foi apropriado para as condições de operação deste reator.

Uemura & Harada (1993) estudaram o efeito da temperatura a 55°C e a 65°C com a finalidade de avaliar o comportamento microbiano do lodo termofílico, com enfoque na associação sintrófica da bactéria oxidante de acetato com a arquea produtora de metano hidrogenotrófica, pois Zinder & Koch (1984), citados pelos autores, relataram que esta associação deve ser maior em condições termofílicas. No experimento os autores observaram formação de leito composto por grânulos de lodo e estabilidade do reator.

Van Lier (1996) sugeriu que a partida de processo anaeróbico termofílico inoculado com lodo mesofílico deve ser feita de 45°C para 65°C. Com o salto de temperatura, a produção de metano decresce até níveis próximos a zero e há aumento da velocidade de decaimento celular dos microrganismos mesófilos. No processo de partida, segundo estudos do autor, a metanogênese termofílica deve começar após 7 a 15 dias, dependendo do aumento da temperatura e das características do inóculo.

De acordo com Van Lier *et al.* (1996), geralmente, lodos granulados termofílicos adaptados com inóculo mesofílico são caracterizados por alta atividade específica e diâmetro de 1 mm a 3 mm. Aparentemente, a baixa atividade específica em menores temperaturas é compensada pela maior afinidade pelo substrato.

Carmo (2004) sugeriu que a partida de um reator UASB termofílico inoculado com lodo mesofílico pode ser feita diretamente para a temperatura termofílica. A autora considerou que a estratégia de incremento direto para a temperatura de trabalho desejada, ao invés de um aumento gradual, proporcionou melhor desempenho do reator. Além disso, verificou-se no reator anaeróbico que as morfologias encontradas nas fases mesofílica e termofílica foram praticamente as mesmas, porém, na termofílica, diminuiu a frequência de *Methanosarcina* e tornou-se comum a presença de vacúolos em *Methanosaeta*, bem como sua parede celular parecia estar diferenciada. Bacilos e *Methanosaeta* foram predominantes nas duas fases de operação.

Bouskova *et al.*, (2005) estudaram a adaptação de reatores mesofílico à temperatura termofílica em um reator agitado de fluxo contínuo com tempo de detenção hidráulica de 20 dias e carga orgânica de $1.38 \text{ g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Certa instabilidade foi observada entre 42°C e 47°C no reator com aumento gradual, forte distúrbio na produção de biogás, teor de metano e concentração de ácidos voláteis, que pôde ser explicado pelos intervalos dos pontos ótimos de temperatura de microrganismos anaeróbios mesófilos e termófilos. O reator com aumento súbito da temperatura apresentou logo após a mudança para 55°C um aumento de repentino nas concentrações de acetato e propionato, mas após 8 dias de operação houve redução total que persistiu até o final do experimento. Por fim, os autores concluíram que a estratégia de aumento direto para a temperatura de trabalho desejada foi a melhor forma de mudar a temperatura de operação de um reator anaeróbio mesofílico para termofílico, pois o tempo necessário para adaptação foi quase a metade daquele necessário para o reator que teve aumento gradual.

Ribas (2006) estudou a adaptação do lodo de reator UASB mesofílico para a operação sob temperatura termofílica de 55°C no reator anaeróbio operado em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada. A autora concluiu que essa adaptação foi possível e transcorreu ao longo de 50 dias após inoculação. Além disso, as morfologias semelhantes a células de *Methanosaeta* e *Methanosarcina*, bacilos fluorescentes, bacilos delgados, leveduras, bacilos curvos semelhantes a bactérias redutoras de sulfato foram observadas no final da fase de adaptação.

3.4.2. Tratamento aeróbio termofílico

Nas indústrias de papel e celulose, o aumento do reuso das águas de processo, a disponibilidade limitada e/ou os altos custos de manutenção de equipamentos de resfriamento, os abastecimentos limitados de água doce e a redução da acessibilidade de resfriamento através do efluente têm despertado o interesse na operação dos reatores de lodos ativados em faixa de temperatura termofílica (BARR *et al.*, 1996).

O tratamento aeróbio termofílico representa um processo único e relativamente novo para o tratamento de efluentes com elevada carga orgânica e/ou em altas temperaturas.

Segundo Lapara & Alleman (1999), o processo de tratamento biológico aeróbio termofílico de águas residuárias contendo substratos solúveis e biodegradáveis, comparado a outras tecnologias de tratamento, ainda é pouco conhecido.

Desde 1950 que as pesquisas dessa tecnologia vêm sendo exploradas e somente recentemente surgiu interesse pelo tratamento aeróbio termofílico de águas residuárias, por causa do aumento de sistemas fechados em indústrias de papel e celulose, da alta carga orgânica desses efluentes e das temperaturas elevadas da água do processo (LAPARA & ALLEMAN, 1999). De acordo com esses autores, muitas instalações termofílicas foram desenvolvidas acidentalmente, quando águas residuárias de alta taxa foram lançadas para biodegradação e aumentaram significativamente as temperaturas dos reatores.

Para as indústrias de papel e celulose, por exemplo, Tripathi & Allen (1999) consideram que desde que o tratamento aeróbio termofílico do efluente foi inicialmente estudado, pouca informação está disponível sobre a aplicabilidade desse sistema.

Dentre as vantagens do tratamento aeróbio termofílico estão as rápidas taxas de degradação e a rápida inativação de microrganismos patogênicos. As elevadas taxas de degradação reduzem o tempo de detenção necessário para o tratamento e, conseqüentemente, a vantagem potencial do tratamento aeróbio de efluente sob condições termofílicas é o custo mínimo energético e operacional (LAPARA & ALLEMAN, 1999, TRIPATHI & ALLEN, 1999). Além disso, segundo os autores, as taxas de biodegradação podem melhorar a estabilidade do processo, pela rápida recuperação às condições de perturbação do sistema.

Para Jahren *et al.* (2002) a vantagem do tratamento aeróbio termofílico é a menor quantidade de lodo em excesso em processos de tratamento termofílico, quando comparado a mesofílico, garantida pelos altos requerimentos energéticos para manutenção e aos altos coeficientes de decaimento microbiano para termófilos.

De acordo com Lapara & Alleman (1999), águas residuárias industriais que possuem altas temperaturas e elevadas cargas orgânicas, podem ser utilizadas para tratamento aeróbio termofílico. Essas águas residuárias contêm a energia necessária para facilitar a operação endotérmica, sem necessidade de aquecimento. Os resultados obtidos por vários pesquisadores com tratamentos aeróbios termofílicos de águas residuárias de indústrias de polpa celulósica e papel foram variáveis, sendo que a limitação comum dos desempenhos foi a falta de capacidade para separar as bactérias termofílicas do efluente tratado (LAPARRA & ALLEMAN, 1999).

Para Vogellar *et al.* (2002) a alta turbidez do efluente, citada como inconvenientes do processo, não é considerada crítica. Segundo os autores, um efluente termofílico claro pode ser obtido no caso de substratos com menor quantidade de material coloidal. Considerando a aplicação em linha, do tratamento aeróbio termofílico para água residuária das indústrias de polpa celulósica e papel, a alta turbidez é provavelmente compensada pelo ganho de energia no processo termofílico, tornando o processo viável (VOGELLAR *et al.*, 2002).

Como inconvenientes no tratamento aeróbio termofílico, Barr *et al.* (1996), citam a elevada temperatura operacional do sistema. Para esses autores a temperatura de operação pode afetar a atividade microbiana, as taxas de transferência de oxigênio e as características de sedimentação do lodo, podendo influenciar na eficiência global do processo de tratamento.

Segundo Thompson *et al.* (2001) dois aspectos operacionais são críticos para sistema de tratamento de lodos ativados sob condições termofílicas: a manutenção de uma concentração de oxigênio dissolvido aceitável nos tanques de aeração e a manutenção de boas características de sedimentação do lodo.

Lapara & Alleman (1999) citam que o custo de aeração de reatores aeróbios termofílicos representa claramente um inconveniente se comparado a tecnologias anaeróbias. Para esses autores, as características de baixo crescimento do lodo no tratamento aeróbio termofílico requerem mais oxigênio que processos análogos de lodos ativados mesofílicos.

De acordo com Jahren *et al.* (2002), o tratamento aeróbio termofílico, por sua vez, é ainda mais questionado, pela dúvida de sua aplicabilidade devido às baixas concentrações de saturação de oxigênio em alta temperatura. Os valores da saturação de oxigênio em água decrescem quando a temperatura aumenta (6,9 mg.L⁻¹ a 35°C e 4,5 mg.L⁻¹ a 55°C). O coeficiente de difusão para o oxigênio entretanto, é significativamente maior em temperaturas elevadas (2,8.10⁻⁵ cm².s⁻¹ a 35°C e 4,3.10⁻⁵ cm².s⁻¹ a 55°C).

Segundo Suvilampi (2003), baseado em resultados de outros autores, processos aeróbios termofílicos removem menos DQO que os aeróbios mesofílicos, tratando águas residuárias complexas, como efluentes pré-tratados das indústrias de polpa celulósica e papel. As possíveis razões para os altos valores de DQO e turbidez nesse processo de tratamento seriam a composição da água residuária e desigualdade na estrutura da comunidade microbiana do lodo gerado sob as condições mesofílicas e termofílicas.

3.4.2.1. Aspectos importantes sobre o lodo aeróbio termofílico

As opiniões entre os pesquisadores em relação à formação do lodo aeróbio termofílico têm sido divergentes: experimentos de alguns autores têm reportado a formação do lodo aeróbio termofílico como mediana (STOVER & SAMUEL, 1997) enquanto outros consideram-na excelentes (BARR *et al.*, 1996).

De acordo com Vogelaar *et al.* (2002), vários autores mencionaram que há redução do crescimento bacteriano com o aumento de temperatura, relacionada aos altas necessidades para manutenção. Entretanto, os resultados encontrados em seu experimento não mostraram diferença significativa na produção de lodo. Os autores atribuíram este fato à grande parte do lodo ser constituído de sólidos com ligações inertes ou levemente hidrossolúveis, enquanto uma pequena fração consistia de biomassa ativa.

Liao *et al.* (2001) estudaram as combinações das propriedades da superfície do lodo com sua floculação, da capacidade de sedimentação e de sólidos suspensos no efluente. Os autores encontraram que a concentração de sólidos suspensos no efluente apresentava uma correlação profunda e inversa com a hidrofobicidade do lodo.

Segundo Laparra & Alleman (1999), a maioria dos pesquisadores têm reportado que as bactérias aeróbias termofílicas falham na agregação, sendo a separação da biomassa do efluente tratado, um critério chave para o projeto de reatores aeróbios termofílicos.

De acordo com Jenkins *et al.* (1993), a alta aeração e mudanças na temperatura de valores abaixo de 35°C para valores acima desse, podem ocasionar crescimento disperso do lodo aeróbio e alta turbidez no efluente. Depois de alguns dias, tanto o crescimento disperso do lodo quanto a turbidez efluente diminuem, assim que um novo grupo termotolerante se desenvolve no reator.

Tripathi & Allen (1999), comparando reatores de lodos ativados em faixa de temperatura mesofílica e termofílica, verificaram uma redução nas propriedades de sedimentação do lodo com o aumento da temperatura.

Para Vogelaar *et al.* (2002), algumas hipóteses podem explicar a reduzida capacidade do lodo termofílico em reduzir a DQO efluente:

i – Os protozoários são consumidores de bactérias livres e pequenas partículas coloidais e estão presentes em grande número nos sistemas mesofílicos. Sob condições termofílicas esses microrganismos desaparecem do reator aeróbio.

ii – A coesão dos flocos em reatores de lodos ativados e a habilidade para atrair partículas coloidais são governadas por vários tipos de interações, como tipo DLVO (teoria de Derjaguin-Landau-/Verwey-Overbeek), transporte de cargas negativas EPS (extracellular polymeric substances), e/ou cátions polivalentes com Ca^{2+} , Fe^{3+} e interações hidrofóbicas. A interação hidrofóbica ou mais precisamente, efeito hidrofóbico, é principalmente um fenômeno entrópico, causado mais pela dificuldade em romper as fortes interações entre as moléculas de água do que pela atração de grupos apolares. O sistema resultante é um floco hidrofóbico e/ou moléculas hidrofóbicas organizadas para minimizar a perda de entropia das moléculas de água. Em altas temperaturas, devido ao aumento do efeito randômico da água, a formação de uma estrutura ao redor da molécula não polar tem um papel menos importante, resultando em baixa interação hidrofóbica. As interações eletrostáticas (DLVO e pontes de polímeros) são apenas fracamente dependentes da temperatura na faixa de 30°C a 55°C.

Ainda de acordo com Vogelaar *et al.* (2002), em altas temperaturas, devido ao aumento do efeito randômico da água, a formação de uma estrutura ao redor da molécula não polar tem um papel menos importante, resultando em baixa interação hidrofóbica. A interação hidrofóbica ou efeito hidrofóbico, é um fenômeno entrópico, causado mais pela dificuldade em romper as fortes interações entre as moléculas de água do que pela atração de grupos apolares. O sistema resultante é um floco hidrofóbico e/ou moléculas hidrofóbicas organizadas para minimizar a perda de entropia das moléculas de água.

Complementando a hipótese (i) de Vogelaar *et al.* (2002), de acordo com Bitton (1995) o papel dos rotíferos em um sistema de lodos ativados pode ser duplo, ou seja eles podem auxiliar na remoção de bactérias suspensas livres e contribuem para a formação do floco pela produção de "pellets" fecais rodeado por muco.

Logo, o que se pode constatar sobre o lodo aeróbio é que os fatores que contribuíram para os resultados diferenciados entre experimentos de vários autores em relação à sedimentação em processos biológicos mesofílicos e termofílicos não estão ainda bem definidos.

3.4.3. Sistema combinado anaeróbio-aeróbio termofílico

As indústrias de papel e celulose, em sua grande maioria, utilizam processos aeróbios de tratamento, como o sistema de lodos ativados. Apesar do processo aeróbio ser tradicionalmente utilizado por estas indústrias, os crescentes custos operacionais de tais sistemas, têm resultado em um aumento da aplicação da tecnologia anaeróbia, em combinação com os tratamentos convencionais aeróbios, seja em lagoas aeradas, seja em processo do tipo lodos ativados (SPRINGER, 2000).

Segundo Na *et al.* (1996) o sistema anaeróbio-aeróbio apresenta resultados melhores que os tratamentos realizados apenas por processos anaeróbios. De acordo com os autores, o processo anaeróbio apresenta um papel essencial na remoção de cor e demanda química de oxigênio (DQO), gerando um efluente de melhor qualidade para ser tratado sob condições aeróbias.

De acordo com Kato *et al.* (1999), o uso combinado de reatores anaeróbios e aeróbios possui grande potencial prático para o polimento ou pós-tratamento de águas residuárias, incluindo não somente o tratamento complementar da matéria orgânica, como também, a remoção de outros poluentes, quando necessário. No reator anaeróbio ocorre a remoção da maior parte da matéria orgânica, ficando o remanescente para o reator aeróbio.

A idéia de que os processos anaeróbios e aeróbios possuem vantagens e inconvenientes vem se difundindo e que, ao invés de se contraporem, ambos poderão ser utilizados combinados, aproveitando-se melhor as vantagens que cada um oferece (KATO *et al.*, 1999).

Segundo Saunamäki (1997), um custo mais eficaz de um sistema de tratamento da água residuárias das indústrias de papel e celulose parece ser a combinação de tratamento biológico anaeróbio e aeróbio.

Como vantagens específicas do sistema combinado anaeróbio-aeróbio, quando comparado com sistema apenas aeróbio, Kato *et al.* (1999) citam:

- i – redução do volume total dos reatores;
- ii – eliminação do digestor de lodo porque a digestão ocorre no próprio reator anaeróbio;
- iii – geração de menor volume total de lodo estabilizado, facilitando o manuseio para a disposição final;
- iv – diminuição da demanda de oxigênio para o reator aeróbio;
- v – redução no gasto com energia elétrica ;
- vi – eliminação da necessidade de dimensionar os aeradores pela demanda máxima de oxigênio;

Considerando que o tratamento de efluentes da indústria de polpa celulósica freqüentemente emprega o reator de lodos ativados, deve ser salientado que, de acordo com Von Sperling *et al.* (2001), a opção da utilização destes reatores como pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios passou a ser pesquisado e utilizada em função de inúmeras vantagens, principalmente associadas ao menor consumo de energia elétrica e à menor produção de lodo. Segundo os autores, o uso de reatores anaeróbios e de lodos ativados combinados é uma alternativa promissora e está começando a ser implantada em escala real.

Ao longo dos anos, sistemas anaeróbios e aeróbios têm sido concorrentes para tratamento direto de águas residuárias das mais variadas características.

Com intuito de promover equilíbrio entre as vantagens e inconvenientes dos sistemas anaeróbios e aeróbios, diversas pesquisas caminham no sentido da integração desses processos.

No Brasil, avanços significativos na investigação, concepção e difusão de alternativas tecnológicas envolvendo os processos combinados (anaeróbio-pós tratamento), foram alcançados no âmbito do PROSAB (Programa de Pesquisas em Saneamento Básico), o qual contou com participação de várias instituições em nível nacional e um grande número de pesquisadores. As principais realizações desse programa, relacionadas com o tratamento de águas residuárias, estão relatadas em Campos (1999), Chernicharo (2000), Chernicharo (2001b) e Chernicharo (2001c), não sendo o objetivo deste trabalho detalhar as opções propostas, mas apenas fornecer uma visão geral e superficial sobre o assunto. Entre as possíveis alternativas de pós-tratamento abordados, em escala laboratorial, piloto e real, destacam-se os:

- i) sistemas de aplicação no solo;
- ii) sistemas de lagoas de polimento;
- iii) reatores com biofilme;
- iv) sistemas de lodos ativados (contínuos e em batelada);
- v) sistema de flotação (convencional e microaerófilo) e;
- vi) sistemas de desinfecção (cloro, radiação ultravioleta e ozônio).

Das opções de tratamento de efluentes líquidos, a combinação de tecnologias de tratamento anaeróbio e aeróbio tem mostrado resultados bastante satisfatórios quanto à qualidade do efluente tratado, além de gerar menor quantidade de lodo de descarte (PARSEKIAN, 2003).

Dados típicos de remoção de DQO dos efluentes da indústria de papel utilizando tratamento anaeróbio mostraram eficiência de remoção de DQO relativamente constante de 80%, sendo que o efluente gerado apresentou DQO em torno de 800 mg/L. Essa DQO remanescente significa que alguma forma adicional de tratamento é requerida (THOMPSON *et al.*, 2001). Assim, a utilização de um sistema combinado anaeróbio-aeróbio é, em princípio indicada.

Considerando-se o tratamento secundário das águas residuárias industriais, a digestão anaeróbia é um processo frequentemente empregado, mas não tão utilizado quanto o processo de lodos ativados nas indústrias de polpa e papel (AHN & FORSTER, 2002 b).

Contudo, para implementação do tratamento biológico das águas residuárias dessas indústrias, há necessidade de resfriamento, visto que são normalmente lançadas em temperatura superior a 40°C.

A possibilidade de reduzir ou eliminar o resfriamento necessário, bem como a possibilidade de velocidades de reação mais rápidas (menores equipamentos), têm levado a grandes esforços para determinar a viabilidade de operação de reatores de lodos ativados em altas temperaturas (BARR *et al.*, 1996), visto que tratamento biológico termofílico tem demonstrado potencial, ao menos em escala de laboratório, para tratamento de águas residuárias.

A aplicação do sistema combinado anaeróbio-aeróbio, como tratamento termofílico para águas residuárias de indústrias de papel e celulose mostra-se atraente, tendo em vista as vantagens verificadas em outras aplicações, conforme comentado anteriormente.

3.5. Aplicações de processos anaeróbios termofílicos

A maioria dos reatores, de qualquer configuração, tende a ser operado sob condições mesofílicas (30-35°C), mas alguns despejos industriais, como por exemplo, os provenientes de destilarias, fábricas de conservas, café instantâneo e indústria de papel e celulose, são lançados a uma temperatura (50-60°C) que torna o tratamento anaeróbio sob condições termofílicas conveniente em termos econômicos, pois não há necessidade do resfriamento do efluente para posterior tratamento.

Vários autores avaliaram o reator UASB para tratamento anaeróbio termofílico de águas residuárias industriais (LETTINGA & HULSHOFF POL, 1999, SOUZA *et al.*, 1992, HARADA *et al.*, 1996, LAU & FANG, 1997, DINSDALE *et al.*, 1997, LEPISTO & RINTALA, 1999, VIANA, 2006). Outras configurações de reatores já foram estudadas como alternativas para tratamento anaeróbio termofílico (JAHREN *et al.*, 1999, TELH, 2001, KIM *et al.*, 2002, RIBAS, 2006, MOMENTI, 2006). A seguir, são apresentados alguns estudos sobre reatores anaeróbios operando em faixa de temperatura termofílica, dando ênfase ao tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose. Deve-se salientar que são apresentados trabalhos nos quais são aplicados tratamentos mesofílicos com a finalidade de comparações.

Ahn & Forster (1999) operaram dois filtros anaeróbios ascendentes, um mesofílico (35°C) e outro termofílico (55°C) idênticos, para diferentes taxas de carregamento orgânico. Os filtros foram construídos em vidro especial, em formato cilíndrico, com 7,1 cm de diâmetro e 60 cm de altura. O meio suporte era composto por anéis de PVC (1,2 cm de diâmetro e 1,2 cm altura). Durante a operação dos filtros ocorreu a recirculação dos efluentes, para a manutenção da temperatura do filtro termofílico (55°C) e mesofílico (35°C). Os resultados mostraram que para taxa de carregamento orgânico de 1,2 a 8,3 kg DQO.m⁻³.d⁻¹, não houve diferença no desempenho dos dois filtros, em relação a remoção de DQO e produção de gás. Mas, para taxas de carregamento orgânico de 12,4 e 17 kg DQO.m⁻³.d⁻¹, o filtro termofílico obteve melhor desempenho. A produção diária de metano para o filtro

mesofílico foi menor; de 3,19 l.d⁻¹ comparada a 4,98 l.d⁻¹ para o filtro termofílico, quando os filtros foram operados com taxa de carregamento orgânico de 12,4 kg DQO.m⁻³.d⁻¹; e de 2,24 l.d⁻¹ comparado a 6,18 l.d⁻¹ para taxa de carregamento orgânico de 17 kg DQO.m⁻³.d⁻¹.

Em outro trabalho desenvolvido por Ahn & Forster (2001), eles verificaram o efeito da variação da temperatura no desempenho dos filtros anaeróbios ascendentes mesofílico (35°C) e termofílico (55°C), tratando um efluente sintético da indústria de papel e celulose. Uma taxa de carregamento orgânico de 1,95 kg DQO.m⁻³.d⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 27 horas foi usada ao longo da pesquisa pelos dois filtros anaeróbios ascendentes. A pesquisa teve duas fases, distintas, a primeira, onde ocorreu o decréscimo da temperatura no filtro mesofílico e termofílico e o retorno das temperatura aos valores iniciais; e a segunda, onde o procedimento foi idêntico para ambos os filtros, com o acréscimo da temperatura.

Quanto ao decréscimo da temperatura, os autores concluíram que o reator mesofílico foi afetado pela queda da temperatura, mas o reator termofílico só apresentou alteração significativa quando a temperatura diminuiu de 55°C para 35°C. O decréscimo da temperatura provocou diminuição da eficiência de remoção de DQO, elevada concentração de sólidos suspensos no efluente, baixa produção de biogás e acúmulo de ácidos graxos voláteis.

Em relação ao acréscimo da temperatura, de 35°C para 45°C no reator mesofílico, não ocorreu nenhum efeito prejudicial no desempenho do reator, mas quando a temperatura passou para 55°C no filtro mesofílico e de 55°C para 65°C no filtro termofílico, observou-se queda imediata na eficiência do tratamento. Os resultados demonstraram que ambos os reatores puderam recuperar sua eficiência completamente, depois do ajuste da temperatura às condições iniciais ótimas.

Show & Tay (1998) analisaram o tratamento de efluente sintético, em três filtros anaeróbios ascendentes idênticos com diferentes meios suportes, sob condições mesofílicas (35°C). No primeiro filtro o meio suporte era composto por anéis de vidro, no segundo filtro por anéis de PVC perfurados nas laterais e no terceiro filtro por anéis de PVC sem perfuração nas laterais. Todos os meios suportes dos três filtros tinham a mesma dimensão, 25 mm de diâmetro, 25 mm de altura e 2 mm de espessura. A taxa de carregamento orgânico utilizada no experimento para os três filtros foi de 0,5, 2, 4, 8, 12 e 16 g DQO.m⁻³.d⁻¹ e o tempo de detenção hidráulica foi de 60, 30, 30, 30, 20 e 15 horas, respectivamente. Os resultados mostraram que para taxa de carregamento orgânico de 16 kg DQO.m⁻³.d⁻¹, o primeiro filtro teve 78% de eficiência de remoção de DQO, o segundo 77% e o terceiro 57%. Os autores concluíram que a textura da superfície e porosidade tiveram uma função significativa no desempenho dos filtros anaeróbios ascendentes, principalmente em relação a produção de metano em cada reator. Os filtros demonstraram baixo desempenho para taxas de carregamento elevadas, provocadas pela lavagem da biomassa dos reatores, ao invés somente do fenômeno de curto circuito que ocorre dentro dos reatores.

Buzzini (2000) operou um reator anaeróbio tipo UASB com tempo de detenção hidráulica de 32 horas, em temperatura mesofílica (30±3°C) e alimentado com água residuária simulada de indústria de pasta celulósica não branqueada. A autora verificou eficiência média de remoção de DQO de 77±1% e aumento na concentração de metano no biogás durante a operação. Após alteração no tempo de detenção hidráulica de 32 horas para 24 horas foi verificado queda de 10% na eficiência de remoção, porém o reator manteve-se estável.

No experimento de Buzzini (2000) operando reator UASB em faixa mesofílica, devido a choque térmico, na qual a temperatura se manteve por 6 horas a 50±3°C, ocorreu acidificação do reator e queda da eficiência de remoção de DQO para 25%. Com retorno da temperatura para 30°C e adição de bicarbonato de sódio o reator voltou à estabilidade e a sua eficiência inicial de 80%.

Jahren *et al.*, (1999) testaram a utilização em escala de laboratório, de uma configuração de reator anaeróbio termofílico (55°C) para tratar licor branco de polpação termomecânica: reator anaeróbio híbrido, composto por um reator UASB e um filtro, com taxa de carregamento de 25 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 3,1 horas atingiu taxa de carregamento acima de 10 kg DQO.m⁻³.d⁻¹. No caso deste reator houve a necessidade de adição de nutrientes (NH₄Cl, CaCl₂2H₂O, MgSO₄7H₂O e KH₂PO₄) e elementos traços (FeCl₂4H₂O, H₃BO₃, ZnCl₂, CuCl₂2H₂O, MnCl₂4H₂O, (NH₄)Mo₇O₂₇4H₂O, AlCl₃6H₂O, CoCl₂6H₂O), NiCl₂6H₂O, Na₂SeO₅H₂O, EDTA e resazurina. Além disso, foi possível utilizar altas taxas de carregamento orgânico e tempos de detenção hidráulica reduzidos com eficiência de remoção de DQO variando de 60% a 70%.

Em um reator UASB em escala de bancada operado na faixa termofílica (45°C a 57,5°C), Carmo (2004) tratou um efluente simulado de polpa celulósica não branqueada com adição de bicarbonato de sódio e verificou eficiência de remoção de DQO de 3% a 35%, com grande perda de sólidos suspensos voláteis no efluente, cerca de 1505±238 mg.SSV. d⁻¹. Observou-se também que o reator UASB apresentou alcalinidade total efluente variando de 249 mg.L⁻¹ a 382 mg.L⁻¹; concentração de ácidos graxos variando de 41 mg.L⁻¹ a 199 mg.L⁻¹ e o pH de 7,3 a 8,0.

Lau & Fang (1997) estudaram o efeito de variações na temperatura em reatores UASB termofílicos, operados a 55°C. Os reatores que operavam com eficiência de remoção de DQO na faixa de 85% a 90% foram submetidos a aumento e a decréscimo da temperatura de operação. Os autores verificaram que a temperatura de choque reduziu significativamente o desempenho dos reatores. No reator submetido ao aumento da temperatura para 65°C por 8 dias, a eficiência de remoção diminuiu para valores abaixo de 60%. Também foi verificado aumento na concentração de butirato e acetato, de 5 mg.L⁻¹ para 20 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹ para 300 mg.L⁻¹, respectivamente. No reator submetido a uma temperatura de 37°C por 16 dias, a eficiência de remoção de DQO foi de apenas 40%. Além disso, foi verificado aumento na concentração de ácidos voláteis e ligeira queda no pH.

Ainda de acordo com Lau & Fang (1997), houve aumento na concentração de propionato de 400 mg.L^{-1} para 2500 mg.L^{-1} e, conseqüentemente, necessidade de controlar a queda de pH, pela adição de bicarbonato de sódio. Ambos reatores foram capazes de recuperar a eficiência de remoção de DQO, 18 dias após a adição de bicarbonato e reajuste da temperatura para 55°C .

3.6. Aplicações de processos aeróbios termofílicos

Geralmente o tratamento aeróbio é feito na faixa de temperatura mesofílica de 30° a 40°C , apresentando bom desempenho. Entretanto, as águas residuárias das indústrias de papel e celulose, com temperatura normalmente superior a 40°C , necessitam passar por torres de resfriamento, antes do tratamento biológico.

Segundo Vogelaar *et al.* (2002), dependendo da qualidade do efluente do tratamento biológico a 35°C , há possibilidade de seu retorno ao processo de fabricação. Para isto, é necessário o reaquecimento para 55°C . Portanto, se o tratamento da água residuária das indústrias de papel e celulose fosse feito a 55°C , as perdas de energia devidas ao resfriamento e reaquecimento seriam evitadas.

Embora um sistema de lodos ativados possa operar eficientemente em alta temperatura, é igualmente importante a habilidade do sistema permanecer estável e viável durante períodos curtos de fechamento e/ou perturbações quando a temperatura poderá oscilar, caindo substancialmente e retornando aos níveis anteriores rapidamente. Isto porque reatores de lodos ativados tratando efluentes industriais, podem ser submetidos a rápido resfriamento e reaquecimento em circunstâncias não usuais. A tolerância a mudanças radicais na temperatura e rápida retomada da eficiência de tratamento aceitável é um pré-requisito para o processo da implementação do tratamento aeróbio termofílico na indústria (BARR *et al.*, 1999).

Atualmente, muitas variações do processo de lodos ativados têm sido empregadas e podem ser classificadas, de acordo com as características hidráulicas e principalmente, o tipo de aeração, (WEF, 1987; Rojas, 2000). Uma dessas variantes do processo original comumente usado é processo de lodos ativados por batelada.

Tripathi & Allen (1999) operaram quatro reatores sequenciais em batelada (SBR), operados em paralelo, sob condições mesofílicas (35°C) e termofílicas (45°C, 55°C e 60°C), alimentados com água residuária branqueada da indústria de papel. Todos os reatores foram inoculados com lodo mesofílico proveniente de reator de lodos ativados operando em escala real, em duas indústrias de papel e celulose. A temperatura operacional foi aumentada gradualmente, por um período de oito semanas, para adaptar o lodo. A porcentagem de remoção de DQO variou de 40% a 76% com médias de $75 \pm 9,7\%$, $73 \pm 10\%$, $62 \pm 9\%$ e $63 \pm 10\%$ para os reatores operando a 35°C, 45°C, 55°C e 60°C, respectivamente. De acordo com os autores, as porcentagens de remoção de DQO foram significativamente maiores a 35°C e 45°C comparadas com as temperaturas de 55°C e 60°C, sendo que, para Tripathi & Allen (1999) não houve diferença considerável em relação à remoção de DQO para os reatores que operaram a 35°C e 45°C.

No experimento de Tripathi & Allen (1999), ainda foi observado clara redução nas concentrações de sólidos suspensos no licor misto dos reatores operados em altas temperaturas. Foi verificado um aumento da concentração de sólidos suspensos no efluente tratado, de 20 mg.L⁻¹ para 80 mg.L⁻¹ e correspondente decréscimo na concentração de SSV_{LM} de 2500 mg.L⁻¹ para 1500 mg.L⁻¹, da menor para a maior temperatura operacional.

Thipathi & Allen (1999) concluíram que durante a adaptação de reatores SBR à temperatura termofílica, o desempenho dos reatores foi menor (45% a 60% de remoção de DQO) comparado ao equilíbrio dinâmico aparente (60% a 76% de remoção de DQO). Além disso, os autores verificaram uma redução nas propriedades de sedimentação do lodo com o aumento da temperatura. Outra observação feita pelos autores foi à tendência de aumento de pH efluente quando operaram em altas temperaturas, sendo que o inverso aconteceu em relação aos sólidos suspensos no licor misto.

No trabalho de Vogelaar *et al.* (2002) foram utilizados dois reatores do tipo lodo ativado "plug flow" em escala de bancada, tratando água residuária de indústria de papel reciclado. Ambos os reatores foram operados em paralelo por seis meses, sendo um termofílico (55°C) e outro de referência, mesofílico (30°C). Os reatores foram alimentados com efluente de um reator UASB operado a 35°C. O período de adaptação do lodo aeróbio foi de dois meses para as temperaturas operacionais de 35°C e 55°C, sendo os reatores operados com 20, 15 e 10 dias de tempo de retenção de sólidos. A porcentagem de remoção de DQO durante todo o período experimental foi de $58\pm 5\%$ e $48\pm 10\%$ para as temperaturas de 35°C e 55°C, respectivamente. Os autores consideraram desprezível o efeito do tempo de retenção de sólidos na eficiência de remoção de DQO.

Segundo Vogelaar *et al.* (2002), a fração coloidal da DQO efluente esteve relacionada com a concentração de material coloidal afluente, em ambos os sistemas, sendo que, o lodo termofílico não foi capaz de reter o material coloidal afluente tão bem quanto o mesofílico, apresentando, o efluente termofílico alta turbidez. Visualmente, o efluente do reator mesofílico não era sempre completamente claro, mas significativamente menos turvo que o termofílico. Em ambos os reatores não foram observadas diferenças significativas na produção de lodo e as propriedades de sedimentação foram consideradas satisfatórias.

Vogelaar *et al.* (2002) concluíram que o tratamento aeróbio termofílico é viável para aplicação em indústria, pelo ganho de energia, compensando a turbidez efluente. Deve-se considerar, entretanto, que o trabalho desses autores foi realizado com águas residuárias de indústria de papel reciclado, com baixos teores de lignina e outros derivados do processo de polpação da madeira e que o efluente anaeróbio é proveniente de reator UASB operado em temperatura mesofílica de 35°C.

Considerando a biomassa de sistemas aeróbios termofílicos, experimentos cinéticos em batelada realizados por Suchochleb & Tripathi (1997) *apud* Tripathi & Allen (1999), mostraram que a DQO recalcitrante aumenta em temperaturas maiores, e que a DQO não recalcitrante é removida dentro do tempo de tratamento em reatores seqüenciais em batelada, indicando que os níveis de biomassa não estavam limitando a degradação global.

Segundo Lapara & Alleman (1999) a taxa máxima de utilização específica de substrato, citada na literatura para tratamento aeróbio termofílico, tem sido, tipicamente três a dez vezes maior que para sistemas mesofílicos análogos e a constante de manutenção é tipicamente dez vezes maior. Como resultado dessa característica biocinética, a taxa na qual o lodo é produzido, é extraordinariamente menor nesses sistemas, tão baixa quanto às dos processos de tratamento anaeróbio.

Jenkis *et al* (1993) menciona que há redução do crescimento bacteriano com o aumento da temperatura, relacionada aos altos requerimentos para manutenção. O autor relatou que este fato pode provocar a formação de pequena fração de biomassa ativa com baixa taxa de crescimento específico.

Barr *et al.* (1996) operaram reatores de lodos ativados de fluxo contínuo em altas temperaturas e compararam os efeitos do tempo de detenção hidráulica, do tempo de retenção de sólidos, alimentados com efluente da indústria de polpa *Kraft*. Os reatores foram aclimatados em um período de dois meses, sendo operados a 35°C, com tempo de detenção hidráulica variando de 10 a 12 horas, e tempo de retenção de sólidos variando de 12 a 15 dias. Durante esse período, os reatores removeram 32% de DQO, apresentando concentração de SSV no licor misto de 1675 mg.L⁻¹, e no efluente de 46 mg.L⁻¹. Os autores observaram que a variação do tempo de detenção teve maior influência no desempenho dos reatores do que o tempo de retenção de sólidos. Portanto, maiores tempos de detenção hidráulica implicaram em melhora na remoção de DQO, toxicidade e AOX, enquanto maiores tempos de retenção de sólidos tiveram efeito desprezível. As eficiências de remoção de DQO no reator de lodos ativados, em temperaturas de 41°C a 50°C, bem como os SSV_{LM} e a presença de SSV no efluente foram comparáveis às obtidas em faixa mesofílica. As eficiências de remoção de DQO nessa faixa de temperatura foram melhores, possivelmente, devido à maior dissolução de compostos orgânicos em altas temperaturas. Os autores concluíram que o desempenho do reator aeróbio na faixa de temperatura mesofílica, foi tão satisfatório, quanto em temperatura termofílica, entretanto, devem ser estudadas possibilidades de melhorar a estabilidade do reator termofílico quando ocorrem variações na temperatura.

Jahren *et al.* (2002) operaram um reator aeróbio com biofilme e leito móvel em condições termofílicas (55°C), para o tratamento de efluente branqueado de indústria de polpa celulósica. O reator com volume de 8,55 L teve 11% do seu volume útil ocupado pelo material suporte. A inoculação foi feita com lodo mesofílico de uma estação de lodos ativados tratando águas residuárias de indústria de papel. Durante os 107 dias de operação, houve uma remoção de 60 a 65% de DQO para carga orgânica de 2,5 a 3,5 kg DQO.m⁻³.d⁻¹ e tempo de detenção hidráulica de 13 a 22 horas. Os resultados também demonstraram que os carboidratos que correspondiam a 50 e 60% do afluente, tiveram uma remoção de 90 a 95% e cerca de 25% do DQO da água branca não eram biodegradáveis. Os autores concluíram que o reator pode ser operado sob condições termofílicas, com porcentagem de remoção aumentando linearmente com as cargas orgânicas. Além disso, concluíram que as produções de lodo são comparáveis àquelas obtidas no tratamento mesofílico de efluente similar.

Suvilampi & Rintala (2003) avaliaram a possibilidade do tratamento aeróbio termofílico sob diversas condições operacionais, cuja temperatura do processo foi de 55°C e compararam sua eficiência com o processo mesofílico a uma temperatura de 35°C. O efluente utilizado na pesquisa foi um efluente sintético preparado em laboratório, a partir de amostras coletadas de indústria de papel e celulose. Primeiramente o reator aeróbio de lodo ativado termofílico (LAT) e mesofílico (LAM), dispostos em sistemas de tratamento separados, foram comparados para diferentes tempos de detenção hidráulica (18 - 8 h) e carga orgânica (2,5 - 6 kg DQO_{filt.}.m³.d⁻¹). Os resultados demonstraram que no reator aeróbio de lodo ativado termofílico a remoção de DQO_{total} foram menores (65-75%), do que no reator mesofílico (85-90%). No entanto, os valores apresentados na remoção DQO_{filtrado} foram similares, em torno de 90%, tanto para condições termofílicas quanto para mesofílicas.

Em uma segunda etapa do experimento, Suvilampi & Rintala (2003) compararam o sistema combinado de lodo ativado termofílico-mesofílico (LATM) com sistema combinado reator aeróbico termofílico com meio suporte móvel (ATM) e reator aeróbico de lodo ativado mesofílico (LAM). O sistema combinado (LATM) apresentou remoção de 80% a 85% de $DQO_{filtrado}$ com tempo de detenção hidráulica de 36-18 horas, enquanto o sistema combinado (ATM e LAM), trabalhando com tempo de detenção hidráulica de 12 e 18 horas removeram $(60 \pm 13)\%$ e $(62 \pm 7)\%$ de $DQO_{filtrado}$, respectivamente. Deve-se considerar que para tempo de detenção hidráulica de 7 e 8 horas a remoção foi de $(48 \pm 1)\%$ e $(69 \pm 4)\%$, respectivamente.

Na terceira etapa do experimento Suvilampi & Rintala (2003) compararam a eficiência de remoção dos reatores aeróbicos de lodo ativado termofílico com meio suporte móvel em série (LATMS) e o reator aeróbico de lodo ativado termofílico (LAT) sem meio suporte móvel, analisado na primeira etapa do experimento. Os autores observaram que os (LATMS) removeram entre 49 e 77% de carbono orgânico dissolvido para carga orgânica de 3 e 14 $kg DQO_{filtrado} \cdot m^3 \cdot d^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica de 2 a 8 horas, enquanto o (LAT) removeu de 40 a 67% de carbono orgânico dissolvido, trabalhando com carga orgânica de 7 a 28 $kg DQO_{filtrado} \cdot m^3 \cdot d^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica de 1 a 4 horas. Os autores concluíram que o tratamento aeróbico termofílico é viável sob diversos parâmetros operacionais e a eficiência de remoção de $DQO_{filtrado}$ é comparável com aquela obtida durante tratamento mesofílico.

3.7. Aplicações de processos anaeróbio-aeróbio termofílicos

Inicialmente, vale ressaltar que, na literatura apenas foram encontrados os trabalhos de Jahren *et al.* (1999) e Carmo (2004), utilizando sistema combinado anaeróbio-aeróbio termofílico, para tratamento de águas residuárias de indústrias de polpa celulósica. A seguir esses trabalhos são apresentados em detalhes.

Jahren *et al.* (1999) estudaram em escala de laboratório e piloto um sistema combinado anaeróbio-aeróbio, como tratamento termofílico para águas residuárias de indústrias de papel e celulose. O reator anaeróbio foi inoculado com lodo mesofílico e o aeróbio não foi inoculado, sendo ambos operados com vinhaça por um ano e meio antes do início do experimento. Posteriormente, foi coletado licor branco de polpação termomecânica de uma indústria de polpa celulósica, duas vezes durante o experimento (substrato 1 e 2).

Depois que a partida foi dada por Jahren *et al.* (1999) utilizando licor branco como substrato, o reator anaeróbio apresentava uma concentração de biomassa de 3,3 g.SSV.L⁻¹ e o reator aeróbio de 1,6 g.SSV.L⁻¹. Logo após sete meses de operação dos reatores com o substrato 1, a biomassa no reator anaeróbio alcançou uma concentração de 5,5 g.SSV.L⁻¹ e no reator aeróbio de 6,5 g.SSV.L⁻¹. A eficiência de remoção de DQO no reator anaeróbio foi de 30% para carga orgânica volumétrica de 7 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹. A máxima eficiência atingida no sistema foi de 60%. Quando passou a ser utilizado o substrato 2, a eficiência variou de 10% a 25% no reator anaeróbio e de 5% a 15% no reator aeróbio. O tempo de retenção hidráulica para cada reator variaram de 24 a 8 horas. Segundo os autores, pode haver diferentes razões para a eficiência de remoção abaixo da expectativa, que entretanto, não foram bem esclarecidas. O processo pode ter sido inibido por constituintes da água residuárias, limitação de nutrientes, ou as frações biodegradáveis dos dois substratos eram diferentes.

Segundo Jahren *et al.* (1999), as concentrações de ácidos graxos voláteis no efluente do reator anaeróbio foram altas e não foram degradadas no reator aeróbio, clara indicação que o processo aeróbio sofreu inibição considerando que a hidrólise é normalmente uma etapa limitante da degradação aeróbia. Além disso, as concentrações de sólidos suspensos no efluente aeróbio podem também ser originado da hidrólise de sólidos no efluente anaeróbio.

O licor branco utilizado no trabalho de Jahren *et al.* (1999), apresentou altas concentrações de material pouco biodegradável ou não biodegradável, não sendo representativo dos efluentes das indústrias de polpa termomecânica.

Carmo (2004) em experimento realizado em bancada com reator anaeróbio tipo UASB seguido por reator aeróbio de lodos ativados convencional, utilizou o sistema anaeróbio-aeróbio para tratamento de águas residuárias de efluente sintético da indústria de polpa celulósica não branqueada. Os reatores foram inoculados com lodo mesofílico com gradual adaptação para condição termofílica. Na faixa mesofílica (37,5°C a 42,5°C) a eficiência média do sistema foi de (69±3%), com maior eficiência do reator anaeróbio (56±7%) e a produção de metano no biogás foi estável, aproximadamente de 75%. Depois que os reatores apresentaram equilíbrio dinâmico aparente, a temperatura foi gradualmente aumentada de 45°C para 52°C. As eficiências de remoção de DQO do sistema variaram de 57% a 88%. A porcentagem de metano no biogás foi decrescendo com o aumento da temperatura, de 77% para valores abaixo do limite de detecção do método cromatográfico utilizado.

Segundo Carmo (2004), a eficiência do reator anaeróbio foi baixa e houve acúmulo de ácidos, principalmente acético. O reator aeróbio apresentou maior eficiência de remoção de DQO, porém a concentração no licor misto foi baixa. Após a alteração no tempo de detenção hidráulica dos reatores UASB e de lodos ativados de 20 horas para 24 horas e de 12 horas para 8 horas, respectivamente, os reatores operaram em faixa de temperatura de 52°C a 57°C por 85 dias. As eficiências de remoção de DQO do sistema variaram de 54% a 70%. A eficiência do reator UASB continuou baixa enquanto o reator aeróbio apresentou oscilações. As eficiências observadas variaram de 3% a 35% para o reator anaeróbio, apresentando constante

instabilidade, e de 43% a 75% para reator aeróbio. As concentrações de SSV no licor misto aumentaram, variando de 122 mg.L⁻¹ a 2940 mg.L⁻¹. Em faixa de temperatura termofílica houve predomínio de *Methanosaetas* e bacilos no reator anaeróbio, não havendo diferenciação significativa de morfologias comparando com a fase mesofílica. No reator aeróbio houve diferenciação a partir da temperatura de 42,5°C e predominaram bacilos, cocos e filamentos em temperatura termofílica. De acordo com autora, os resultados demonstraram a viabilidade do tratamento termofílico, mas outros experimentos são necessários antes da aplicação industrial do processo.

3.8. Transferência de oxigênio

A transferência de oxigênio do meio gasoso para o meio líquido é um dos tópicos mais importantes na análise de reatores aeróbios. Em alguns processos a velocidade de transferência de oxigênio para os microrganismos é o fator limitante que determina a velocidade de conversão biológica. Atualmente os principais fenômenos envolvidos no processo de transferência são bem conhecidos e existem modelos matemáticos para as situações usuais encontradas na prática pelos profissionais da engenharia sanitária. No entanto, como neste trabalho avaliou-se o funcionamento do reator aeróbio em situações limite, qual seja, em temperaturas termofílicas, decidiu-se apresentar uma breve revisão do conhecimento sobre os processos de aeração para facilitar a apresentação e discussão dos resultados aqui relatados.

A disponibilidade de oxigênio para os microrganismos depende da solubilidade e da transferência de massa, bem como da velocidade com que o oxigênio dissolvido é utilizado, e até há poucos anos acreditava-se que os processos aeróbios termofílicos de tratamento de águas residuárias seriam inviáveis pela deficiência na transferência de oxigênio para a água. Como é mostrado neste capítulo, este não é o caso.

Um dos principais parâmetros necessários ao dimensionamento de reatores aeróbios é o coeficiente global de transferência de oxigênio entre o ar e a água, chamado K_L . Esse parâmetro é uma medida da velocidade com que o sistema de aeração transfere oxigênio para a água e serve como referência para a eficiência do processo de aeração. Independente do tipo de sistema de aeração utilizado, é possível desenvolver modelos teóricos ou semi-empíricos que expliquem o mecanismo de transferência entre as fases líquida e gasosa.

Neste item serão apresentadas algumas das principais teorias de transporte de massa, dando ênfase a teoria de dois filmes, que propõe explicar o coeficiente global de transferência de massa (K_L), parâmetro que, multiplicado por “a” (em que $a = A/V$), compõe o coeficiente volumétrico global de transferência (K_La).

Atualmente, várias teorias conceituais norteiam o campo da transferência de massa entre as fases gasosa e líquida, destacando-se a Teoria dos dois filmes” (LEWIS & WHITMAN, 1924), a Teoria da penetração” (HIGBIE, 1935); a Teoria da renovação superficial (DANCKWERTS, 1951 *apud* GULLIVER, 1991) e a Teoria de altas agitações (KISHINEVSKY E EDDY, 1955 *apud* SCHULZ, 1989).

De acordo com Metcalf & Eddy (1991), a teoria dos dois filmes é a mais simples e a mais utilizada em pelo menos 95% das situações encontradas. Os resultados obtidos são essencialmente os mesmos que aqueles verificados por meio de teorias mais complexas, sendo por isso, apresentada com maior nível de detalhamento.

A teoria de Lewis & Whitman (1924), conhecida como teoria dos dois filmes, explica os mecanismos de absorção de um gás por um líquido. Nesse modelo, quem governa o processo é a difusão molecular através de dois filmes viscosos presentes na superfície. Um filme é formado pelo gás e o outro pelo líquido. Externamente aos filmes viscosos o processo de transporte é tipicamente turbulento; a intensa mistura ocasionada na região turbulenta sugere a hipótese de que os gradientes de concentração são desprezíveis nessas regiões, externas aos filmes.

As principais hipóteses para o desenvolvimento dessa teoria são:

- i. fluxo laminar ocorre ao longo de ambos os lados da interface gás líquido;
- ii. condições de regime permanente;
- iii. estabelecimento instantâneo das condições de equilíbrio entre as fases líquida e gasosa na interface.

A Figura 3.3 mostra a transferência de massa entre as fases proposta pela teoria dos dois filmes, que é dividida em três etapas:

- Transferência de massa do meio gasoso para a superfície interfacial;
- Transferência através da interface por difusão molecular;
- Transferência da superfície interfacial para o meio líquido.

Figura 3.3 – Representação esquemática da teoria de Whitman dos dois filmes para transferência gasosa. Consideram-se as concentrações líquidas e gasosa em equilíbrio na interface, como definido pela Lei de Henry. Os gradientes nos filmes controlam a velocidade da transferência gasosa entre os fluidos.

Fonte: adaptada Levenspiel (1999)

A transferência de gás através da teoria de dois filmes é definida por meio da expressão apresentada em Metcalf e Eddy (1991).

$$r_m = K_L A (C_s - C) \quad (3.1.)$$

em que:

r_m = taxa de transferência de massa;

K_L = coeficiente de difusão;

A = área de interface através da qual o gás é difundido;

C_s = concentração de saturação do gás em solução;

C = concentração de gás em solução.

Substituindo-se $r_m = Vdc/dt$ sendo V o volume relativo ao líquido, a equação (3.1) pode ser reescrita como:

$$dc/dt = [(K_L A/V)(C_s - C)] \quad (3.2)$$

Na prática, o termo $K_L A/V$ é substituído por um fator de proporcionalidade, conhecido como coeficiente volumétrico global de transferência de massa “ $K_L a$ ” $[T]^{-1}$, que está relacionado às condições existentes de exposição do gás no líquido. A expressão “ a ” $[L]^{-1}$ substitui A/V , que corresponde à razão entre a área de interface através da qual o gás é difundido e o volume líquido por onde esse gás é difundido. K_L é coeficiente de difusão.

Portanto, a equação (3.2) pode ser novamente reescrita como:

$$dc/dt = K_L a (C_s - C) \quad (3.3)$$

onde:

$K_L a$ = coeficiente volumétrico global de transferência de massa, s^{-1}

C_s = concentração de saturação do líquido com o gás, $mg.l^{-1}$

C = concentração do gás dissolvido no seio líquido, $mg.l^{-1}$

Integrando-se a equação (3.3) obtém-se:

$$C = C_s (1 - e^{-K_L a t}) \quad (3.4)$$

3.8.1. Agitação e Aeração

As principais finalidades da aeração e agitação em sistemas biológicos aeróbios são o suprimento adequado de oxigênio para os microrganismos e a homogeneização do meio e, conseqüentemente, o aumento da velocidade de transferência de massa.

Existem inúmeras formas de aumentar a área de contato oxigênio – água, desde a presença de obstáculos naturais para promover a turbulência da água, a agitação mecânica através de pás ou até a aeração por injeção de bolhas de ar no sistema através de difusores, chamada de aeração por bolhas. A utilização de um ou outro método depende não somente do espaço físico, mas também das características do resíduo a ser tratado e do orçamento disponível para a implantação do sistema de tratamento.

Nos reatores em que não há agitação mecânica, a introdução de ar é responsável pela aeração e a mistura no sistema. A expressão da equação (3.5) apresentada em Chisti (1989) e recomendada para reatores em coluna (torre), considera que a potência introduzida no sistema origina-se de duas fontes:

- i. da expansão isotérmica da corrente de gás através da coluna;
- ii. da energia cinética do gás injetado no reator.

Segundo CHISTI (1989), a contribuição da segunda fonte pode ser desconsiderada, por ser estimada em menos de 1,5% da potência introduzida.

$$P = Q_m.R.T.(\ln.p_b/p_t) \quad (3.5)$$

em que:

p_b = pressão no fundo do reator (pressão atmosférica local adicionada da altura do reator);

p_t = pressão no topo do reator (pressão atmosférica local).

A potência introduzida por volume unitário de reator pode ser representada pela seguinte expressão:

$$P/V = \rho_l . g . V_{ar} \quad (3.6)$$

em que:

P/V = densidade de potência ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$)

ρ_l = densidade do líquido ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

V_{ar} = velocidade superficial de ar ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

A potência aplicada é, freqüentemente, usada para correlacionar parâmetros de transferência de massa, por exemplo, o coeficiente global de transferência de massa.

A determinação do coeficiente global volumétrico de transferência de massa (K_{La}), sob várias condições operacionais, pode ser realizado pelo método dinâmico. Esse parâmetro é importante para um correto dimensionamento do sistema de transferência de oxigênio, além de auxiliar quando se pretende comparar o desempenho de diferentes sistemas de agitação e aeração.

Segundo Atkinson e Mavituna (1991), a transferência de oxigênio em biorreatores por meio da dispersão do gás no meio líquido, pode ser acelerada com a aplicação de potência na massa líquida do reator, mediante recirculação do líquido, compressão do gás ou agitação interna.

Em processos aeróbios é importante a quantificação das limitações à transferência de massa para que se possam projetar reatores que apresentem melhor desempenho. Esse desempenho está diretamente relacionado com a minimização dessas limitações, pois a velocidade global de reação nesses sistemas heterogêneos pode ser reduzida devido à transferência de massa entre as fases (FAZOLO, 2003).

Levenspiel (1999) analisa o efeito de reações químicas no processo de transferência. Além das parcelas de resistência física das fases líquida e gasosa, o autor também considera a resistência exercida pelas reações químicas, presentes no corpo principal do líquido.

Segundo Brailey & Ollis (1989), Chisti (1989) e Blanch & Clark (1996), nas principais etapas de transporte de oxigênio, podemos identificar oito possíveis estruturas resistivas à transferência de massa, que estão:

- 1 – no filme gasoso dentro da bolha, entre o seio do gás na bolha e a interface gás-líquido;
- 2- na interface gás-líquido
- 3- no filme líquido próximo à interface gás-líquido, entre essa interface e o meio líquido;
- 4- no meio líquido
- 5- no filme entre o meio líquido e a interface líquido-sólido (resistência externa);
- 6- na interface líquido-sólido
- 7- na fase sólida (resistência interna)
- 8- nos sítios de reação bioquímica (dentro dos microrganismos).

O sistema estudado neste trabalho compreende as etapas de 1, 2, 3 e parte da etapa 4.

De acordo com Bailey e Ollis (1986), a magnitude relativa dessas resistências depende da hidrodinâmica da bolha de gás, da solubilidade do oxigênio, da temperatura, da atividade celular, da composição da solução e de fenômenos interfaciais, entre outros.

Em geral, a principal resistência é a da interface gás-líquido, sendo a determinante do processo global de transferência. O oxigênio, por ser pouco solúvel em água, torna-se freqüentemente o fator limitante em processos aeróbios.

3.8.2. Fatores que interferem na taxa de transferência de oxigênio

A taxa de transferência de oxigênio do equipamento de aeração a ser instalado em uma estação é freqüentemente determinada em condições distintas daquelas nas quais ele operará. É importante, portanto, que se possa quantificar os fatores de influência na taxa de transferência de oxigênio, para possibilitar a estimativa da taxa de transferência nas condições de operação.

A literatura técnica costuma utilizar amplamente a equação (3.3) na determinação do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_{La}), para quaisquer sistemas de aeração, seja através de dispositivos submersos, seja através de misturadores superficiais. Nesses sistemas podem existir a predominância dos processos de transferência gasosa via ação sub-superficial, que acontecem no corpo da massa líquida, ou via processos de transferência superficial, através das trocas gasosas entre a atmosfera e a superfície líquida.

Os fatores que mais influenciam a taxa de transferência de oxigênio são: temperatura, altitude, concentração de oxigênio dissolvido, características das águas residuárias, características do sistema de aeração e geometria do reator.

Em relação a influência da temperatura podemos descrever duas situações distintas: na primeira sobre a alteração da concentração de saturação C_s , ou seja a elevação da temperatura causa uma redução da concentração de saturação C_s , o que, por sua vez, implica na redução da taxa de transferência de oxigênio. Na segunda em relação a alteração do coeficiente global de transferência de oxigênio K_{La} . Nesta segunda situação, a elevação da temperatura causa um aumento no coeficiente K_{La} , o que implica no aumento da taxa de transferência de oxigênio.

A escolha dos equipamentos de aeração é normalmente determinada em relação à água limpa, em condições padrão de temperatura e pressão. A razão entre os valores dos parâmetros cinéticos da água sob condição de processo e da água limpa determina os valores dos parâmetros de correção.

Para os sistemas aeróbios de tratamento de água residuária, são conhecidos cinco principais parâmetros: alfa (α), beta (β), teta (θ), tau (τ) e omega (Ω). Alfa (α) e beta (β) são fatores influenciados pelos efeitos característicos da água sob condições de processo, sendo que alfa corrige o coeficiente volumétrico global de transferência de massa (K_La) e beta corrige a concentração de saturação (C_s). Teta (θ) e tau (τ) corrigem o efeito da temperatura para K_La e para C_s , respectivamente, e omega (Ω) corrige o efeito da pressão para C_s .

Segundo a ASCE (1988), os valores de alfa e beta são necessários para descrever a influência das características do lodo misturado (substâncias dissolvidas e sólidos suspensos nas águas residuárias) comparado à capacidade de transferência do equipamento de aeração para água limpa.

Os valores de K_La e C_s foram determinados neste trabalho. A determinação dos parâmetros de correção alfa e beta é dada pela razão entre os parâmetros da água sob condições de processo e os mesmos parâmetros com a água limpa, conforme definido na equação (3.7) e (3.8) respectivamente. Como se trata de uma razão, considerando que, neste trabalho, as condições de temperatura e pressão em laboratório foram as mesmas para a água limpa e para a água sob condições de processos, não foi necessária a utilização dos fatores θ , τ e Ω .

$$\alpha = \frac{K_La' \text{ na água sob condição de processo}}{K_La \text{ na água limpa}} \quad (3.7)$$

$$\beta = \frac{C_s' \text{ na água sob condição de processo}}{C_s \text{ na água limpa}} \quad (3.8)$$

De acordo com inúmeros pesquisadores, vários fatores podem influenciar a determinação do parâmetro de correção alfa (α), tais como presença de surfactantes, turbulência, potência introduzida por unidade de volume, geometria do reator, grau exigido de tratamento, tamanho e distribuição das bolhas, relação geométrica entre o reator e os dispositivos de aeração e outros fatores. Portanto, é imprescindível que a determinação do fator de correção alfa (α) mereça o devido cuidado conceitual necessário para uma resposta adequada dos sistemas de tratamento.

Alguns estudos de caso sobre a influência de substâncias e da temperatura do meio líquido, que modificam a estrutura da interface gás-líquido são resumidos abaixo:

Zieminnski & Lessard (1969) estudaram o efeito de aditivos químicos no desempenho de um dispositivo de contato entre ar e água e atribuíram o aumento da velocidade de transferência de oxigênio ao aumento da área superficial de contato.

Koide *et al.* (1976) analisaram a transferência de massa de bolhas isoladas em soluções aquosas contendo surfactante e verificaram que o valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa diminuiu na presença de tais compostos.

Leu *et al.* (1997) estudaram os efeitos de surfactantes e de sólidos suspensos sobre a velocidade de transferência de oxigênio e perceberam que os valores do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio diminuía mesmo com pequenas adições de surfactantes e de sólidos suspensos.

Vogelaar *et al.* (2002) analisaram a taxa de transferência de oxigênio em diferentes temperaturas (20°C a 55°C), em água de torneira e água residuária proveniente da indústria de papel reciclado. Os autores verificaram que a taxa de transferência de oxigênio permaneceu constante para a média de temperatura especificada para água de torneira e apresentou um leve aumento no caso da água de processo da indústria de papel. No caso da água de torneira, em temperaturas mais elevadas, a menor concentração de saturação de oxigênio foi completamente compensada pelo aumento do coeficiente de transferência de oxigênio global.

Além disso, Vogelaar *et al.* (2000) concluíram que os valores de transferência de oxigênio levemente menores na água residuária comparativamente a água de torneira foi causado pelas baixas concentrações de saturação de oxigênio nesse líquido. Pode-se observar também, que os valores dos coeficientes de transferência de oxigênio global nestes líquidos não diferiram significativamente dos valores encontrados para água de torneira. Segundo os autores, a taxa de transferência de oxigênio somente é afetada levemente pela temperatura do líquido. Este efeito poderia ser ligeiramente positivo, negativo ou nulo, dependendo do diâmetro da bolha e o tipo de reator.

Fazolo (2003) avaliou os parâmetros de transferência de massa de um reator radial aeróbio-anóxico de leito fixo, utilizando como meio líquido água de abastecimento público e esgoto pré-tratado em reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Os valores de K_{La} , para velocidades superficiais de ar entre 0,14 e 0,95 cm.s^{-1} , variaram na faixa de 20,8 e 58,8 h^{-1} para água do sistema de abastecimento público, e 16,8 a 53,0 h^{-1} para esgoto pré-tratado anaerobiamente. O autor concluiu que os valores de K_{La} aumentaram quando a vazão de ar foi acrescida, seguindo uma equação de potência.

3.9. Considerações finais

A idéia principal deste trabalho foi prosseguir a linha de pesquisa desenvolvida no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (USP), visando o tratamento de águas residuárias das indústrias de papel e celulose, buscando, além de eficiência no tratamento, decréscimos nos custos de implantação e de operação. Considerando os efluentes da indústria de papel e celulose, em 1991 foi iniciada essa linha de pesquisa com abordagem de diferentes pontos de tratamento, englobando os trabalhos dos autores (CARRHA, 1991, GUAGLIANONI, 1993, BUZZINI, 1995, LIMA, 1996, ROSA, 1997, NOLASCO, 1998, GUAGLIANONI, 1998, PIRONEL, 1999, BUZZINI, 2000, NALIM, 2001, MOMENTI, 2002, CARMO, 2004, MOMENTI, 2006). Com intuito de dar continuidade a essa linha de pesquisa, dada a importância do tratamento dos efluentes da indústria de papel e celulose, considerando toda a experiência

acumulada citada, além das experiências obtidas por Carmo (2004) utilizando o tratamento biológico termofílico, foi proposto este trabalho de pesquisa.

O presente trabalho foi feito aplicando um sistema combinado de reatores anaeróbio e aeróbio em fase termofílica. A escolha pelo sistema combinado anaeróbio-aeróbio teve por objetivo otimizar o processo de tratamento de efluente, potencializando as vantagens de cada tratamento, baseada em dados da literatura.

A água residuária sintética (ARS) utilizada na pesquisa foi preparada em laboratório, com licor negro diluído. Como descrito no item 3.1 este licor negro puro não é direcionado à estação de tratamento de efluentes finais, geralmente ele recebe tratamento termoquímico para reaproveitamento de insumos. Entretanto, esse licor pode simular satisfatoriamente o efluente dessas indústrias porque contém os reagentes utilizados no processo de fabricação da pasta celulósica e os subprodutos gerados na decomposição dos constituintes da madeira. Além disso, segundo Carmo (2004), o licor negro já foi empregado por outros pesquisadores, como base para composição de efluente sintético de indústrias integradas de papel e celulose ou apenas de pasta celulósica, mostrando-se adequado para o preparo do substrato.

Vale ressaltar que, o estudo do tratamento combinado anaeróbio-aeróbio termofílico mostra-se atraente e sua aplicação, em busca feita na literatura especializada, só foi encontrada no artigo de Jähren *et al.* (1999). Assim, a investigação experimental é fruto de um estudo que objetivou verificar se as vantagens teóricas do sistema termofílico seriam aplicáveis ao efluente da indústria de pasta de celulose não branqueada, nas configurações de reatores escolhidas.

É importante destacar que este projeto de pesquisa é o primeiro trabalho de avaliação das potencialidades do uso dessas configurações de reatores em um sistema combinado operado em temperatura termofílica, por isso foi realizado em escala de bancada. Portanto pouco se conhece sobre o potencial de uso dessas configurações de reatores para esse tipo de água residuária, assim como não está definido qual condição de temperatura termofílica permite a obtenção do melhor desempenho e maior estabilidade operacional dos reatores escolhidos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as unidades e os componentes que compunham o sistema experimental e apresentados os procedimentos empregados no desenvolvimento do trabalho. Primeiramente, são apresentados os procedimentos e análises realizadas para monitoramento do sistema experimental composto pela combinação de reatores biológicos. Logo em seguida, são demonstradas as condições experimentais utilizadas para obtenção de parâmetros cinéticos de transferência de massa, que possibilitassem uma operação segura do conjunto reator aeróbio/sistema de aeração.

4.1. Sistema combinado de reatores biológicos

O sistema combinado de reatores biológicos em escala de bancada foi construído e instalado nas dependências do Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Esse sistema era constituído por um filtro anaeróbio ascendente seguido de reator aeróbio operado em bateladas seqüenciais

Os reatores foram mantidos em uma cabine metálica de 1,20 m de largura, 2,00 m de altura e 0,5 m de profundidade, revestida internamente com isopor, para manter a temperatura interna constante. O controle da temperatura foi feito pela utilização de termostato que controlava três resistências de 200W cada uma. O termostato tinha uma variação de temperatura de 20 a 100°C. Inicialmente, a temperatura fixada para a operação dos reatores foi de 55°C e, posteriormente, a temperatura foi aumentada subitamente para 65°C.

Vale ressaltar que os componentes como aparelhos, equipamentos, bombas e dispositivos, foram instalados no lado externo da cabine, para evitar as interferências nas medições provocadas pela alta temperatura interna no funcionamento dos mesmos.

Um fluxograma geral do sistema experimental pode ser observado na Figura 4.1 e consistia basicamente em: reservatório de armazenamento de água residuária sintética de polpa celulósica não branqueada (afluente); bomba dosadora acoplada a um programador; filtro anaeróbio ascendente (FAA); sifão invertido; reservatório de armazenamento de efluente do (FAA); bomba dosadora com timers programáveis; reator aeróbio de lodos ativados operado em batelada seqüencial (RBS); dispositivo de resfriamento e aquecimento; reservatório de armazenamento de efluente do (RBS); compressor de ar comprimido, medidor de vazão de ar; cilindro de nitrogênio gasoso; aparelho para medição da concentração de oxigênio dissolvido, microcomputador. A seguir são descritas detalhadamente cada unidade e os componentes do sistema experimental.

Figura 4.1 – Fluxograma geral do sistema experimental de tratamento

4.1.1- Filtro Anaeróbio Ascendente (FAA)

Como primeira etapa do sistema de tratamento combinado anaeróbio-aeróbio, foi utilizado o filtro anaeróbio ascendente (FAA), construído em chapa de aço carbono com 3,0 mm de espessura, de formato cilíndrico, com diâmetro interno de 145 mm, altura total de 1,20 m e volume de tratamento de 18 litros. A altura do filtro foi obtida pela união de um segmento de 0,90 m de comprimento localizado na parte central do filtro e, duas peças de 0,15 m cada uma nas extremidades (para entrada e saída), conforme visualiza-se na Figura 4.2 (a).

A primeira peça que ficava na parte inferior do filtro tinha dois orifícios, ambos localizados na lateral do cilindro em posições opostas: o primeiro tinha duas derivações, onde estavam instalados dois registros de esfera (P2 e P3) que permitiam por manuseio a recirculação do efluente e o descarte da água de lavagem, respectivamente; o outro orifício tinha apenas uma derivação, onde estava instalado o registro de esfera (P1), que permitia a entrada do afluente. Na segunda peça, localizada na parte superior do filtro, havia dois orifícios, um localizado na lateral do cilindro, onde existiam duas derivações, compostas também, por registros de esfera (P6 e P5), que permitiam a saída e a recirculação do efluente do filtro anaeróbio e; outro orifício (P7) localizado na tampa do cilindro, permitia a saída do biogás.

Entre as peças e o segmento, havia uma placa perfurada para sustentação (peça inferior) e outra para impedimento da expansão (peça superior) do material suporte. O material suporte do filtro era composto de cilindros ocos de poliéster (conduítes corrugados amarelos marca Tigre) com 20 mm de diâmetro e altura de 20 mm, e posicionado a 10 cm da base do filtro.

O material suporte apresentava uma altura total aproximada de 90 cm distribuídos uniformemente no interior do reator. Na região média da parte central do filtro havia um registro de esfera (P4) que permitia por manobras adequadas, a coleta do efluente no meio do material suporte.

O sifão invertido foi construído com tubos aquatherm, marca Tigre específico para água quente, com diâmetro de 15 mm. Este sifão teve por finalidade garantir a separação entre as fases líquida e gasosa, de tal forma que a mistura gasosa resultante do processo pudesse ser armazenada na câmara, isto é, nos 10 cm restantes entre o nível do despejo líquido no interior do filtro e a tampa do mesmo. Na tampa do filtro (parte superior) foi conectado tubo aquatherm que encaminhava o biogás ao seu dispositivo de medida de produção.

A alimentação do filtro anaeróbio ascendente foi feita utilizando-se bomba dosadora peristáltica marca Provitec, série dosamini, modelo AS-AX, com vazão regulável de 0,1 a 1 L.h⁻¹.

4.1.2. Reator Aeróbio em Bateladas Seqüenciais (RBS)

O reator aeróbio em bateladas seqüenciais (RBS) foi construído em acrílico, de formato cilíndrico, com diâmetro interno de 145 mm e altura total de 0,90 m e volume de tratamento de 9 litros, conforme mostra a Figura 4.2(a).

A altura do (RBS) foi obtida pela união de três peças, uma de 0,10 m de comprimento, (parte inferior – dispositivo de introdução de ar e nitrogênio gasoso), a segunda de 0,60 m (parte central do reator aeróbio) e a terceira de 0,20 m (parte superior – aparato para evitar o transbordamento do líquido durante aeração). A união entre as três peças na montagem do reator aeróbio foi feita com flanges.

Na base do reator havia duas entradas: uma para introdução de ar comprimido e outra para injeção de nitrogênio gasoso. O ar comprimido e o nitrogênio gasoso foram distribuídos por meio de uma pedra porosa de diâmetro de 14 cm instalada 7 cm acima da base do reator.

Ao longo da altura do reator aeróbio existiam tomadas instaladas nas alturas de 0,0 m (T1); 0,18 m (T2); 0,33 m (T3); medidos a partir da pedra porosa. Do lado oposto da tomada (T1), (T2) e (T3) existiam mais três tomadas (T4), (T5) e (T6).

As tomadas (T1) e (T6) eram providas de registro de esfera, onde ocorriam a coleta do lodo sedimentado e do licor misto, respectivamente. Na tomada (T3) estava instalado uma válvula solenóide, a qual em determinado tempo programável, era aberta para ocorrer o descarte do efluente do reator aeróbio.

Nas tomadas (T4) e (T5), a primeira provida de válvula de retenção, e a segunda, provida de registro de esfera, ocorriam a recirculação do licor misto no reator aeróbio. Esta recirculação tinha como finalidade provocar o resfriamento do licor misto, possibilitando a medição do oxigênio dissolvido, uma vez que o medidor de OD empregado requer líquido com temperatura inferior a 45°C. Após passar pela célula de medição o licor misto era reaquecido para retornar ao reator com a mesma temperatura inicial. Estes dois dispositivos (resfriamento e aquecimento) foram construídos conforme descrito nos itens 4.2.1. e 4.2.2.

A vazão de ar era fornecida por um compressor de ar, marca Fiac, modelo 2000, com vazão de ar máxima de 34 L.min⁻¹. O volume de ar fornecido ao reator foi controlado por um medidor de vazão, com capacidade de medição de ar de 2 a 20 L.min⁻¹, marca Key. As vazões de aeração inicialmente determinadas por meio de testes de transferência de oxigênio foram de 6 L.min⁻¹ para temperatura de 55°C e 7 L.min⁻¹ para temperatura de 65°C.

O controle da concentração de oxigênio foi feito por oxímetro da marca Orion, modelo 810.

A alimentação do reator aeróbio foi feita com bomba dosadora, marca Prominent, tipo 0223, vazão com máxima contrapressão de 23 L.h⁻¹ e era conectada ao controlador de tempo de marca Provitec série Dosatemp, modelo Formula 4000. O descarte do efluente tratado foi feito utilizando-se uma bomba dosadora da marca Prominent, série Gama 4, tipo 1002, vazão com máxima contrapressão de 2,3 l.h⁻¹. O controlador era conectado às duas bombas dosadoras (alimentação e descarte), que captava sinais de um programador portátil de tempo de funcionamento, marca Provitec.

(a)

(b)

FIGURA 4.2. Vista interna da cabine: (a) Filtro anaeróbio ascendente (lado direito) e Reator aeróbio em bateladas sequenciais (lado esquerdo); Vista externa do sistema experimental: (b) componentes utilizados na operação dos reatores.

4.1.3. Dispositivo de resfriamento e aquecimento do licor misto para medida de oxigênio dissolvido

Como uma das etapas preliminares deste trabalho foi a determinação do coeficiente de transferência de massa (K_{La}) no reator aeróbio, para diversas temperaturas (25°C, 35°C, 45°C e 55°C), tanto para água de abastecimento quanto para efluente pré-tratado em filtro anaeróbio ascendente, houve a necessidade da medição da variação da concentração de oxigênio dissolvido até atingir a concentração de saturação. O medidor de oxigênio dissolvido apresentava limitações na medição da concentração para meio líquido com temperaturas superiores a 45°C, com leituras que oscilavam constantemente, tornando-se instáveis e portanto não confiáveis.

Portanto, concluiu-se que para a realização dos ensaios, cuja temperatura do líquido fosse de 45°C e 55°C, haveria a necessidade de resfriar o líquido, medir a concentração do oxigênio e, posteriormente aquecer o mesmo para retorná-lo ao reator aeróbio. Para isso foi necessária a instalação de uma linha de recirculação, onde o líquido proveniente do reator aeróbio, passava por dispositivos de resfriamento e aquecimento (Figura 4.3 e 4.4).

Para a construção do dispositivo de resfriamento foi utilizado uma caixa de isopor pequena, tubo de cobre com diâmetro de 8 mm, mangueiras de silicone e uma bomba eletrônica programável com timer. O tubo de cobre foi moldado em espiral com diâmetro aproximado de 20 cm e altura de 5 cm e colocado dentro da caixa de isopor. As mangueiras de silicone foram conectadas nas bordas da espiral. Na caixa de isopor há uma entrada (parte inferior) e saída (parte superior) para a passagem de água de torneira dentro da caixa.

A bomba succionava o líquido do interior do reator aeróbio, que entrando pela parte inferior da espiral, circulava pela espiral e era resfriado, sendo então direcionado para o eletrodo do medidor de oxigênio, quando a leitura era registrada e enviada para o microcomputador, permitindo a aquisição on-line de dados.

O dispositivo para aquecimento foi construído de forma semelhante ao de resfriamento. A única alteração notável foi a maneira de prover o aquecimento, pois empregou-se o contato do tubo de cobre com o corpo do filtro anaeróbico e a circulação de ar do interior da cabine, onde os reatores foram instalados. Após o reaquecimento o licor misto era imediatamente retornado ao reator aeróbio.

O tempo médio de percurso da amostra, desde o ponto onde era coletada até a passagem pelo eletrodo do medidor de OD era de aproximadamente 10 segundos. Como todas as leituras, desde o instante zero, são feitas com o mesmo circuito e como para o cálculo do parâmetro $K_L a$ interessa apenas a taxa de variação do OD, não há necessidade de prever-se a correção relativa aos instantes em que as medidas de OD foram efetuadas e o instante em que o valor de OD observado foi atingido no interior do reator aeróbio. Foram tomados todos os cuidados para evitar que houvesse infiltração de oxigênio no circuito de resfriamento/aquecimento.

A temperatura da massa líquida dentro do reator aeróbio era conferida com auxílio de um termômetro de precisão, que ficava mergulhado constantemente no líquido.

Figura 4.3. Dispositivo de resfriamento e aquecimento

Figura 4.4. Detalhes do dispositivo de medição de oxigênio dissolvido

4.2. Água residuária sintética

O licor negro como base para a composição da água residuária sintética já foi empregado por outros pesquisadores e mostrou-se adequado para estudos em escala de bancada do tratamento de efluentes de indústrias integradas de celulose e papel ou apenas de pasta celulósica (NOLASCO, 1998; BUZZINI, 2000; CARMO, 2004).

Licor negro intermediário é a denominação dada pela indústria Votorantin Celulose e Papel – VCP, unidade de Luís Antônio - São Paulo, para designar o licor com teor de sólidos em torno de 20%. Esta indústria forneceu o licor negro para o desenvolvimento deste trabalho e ela utiliza o processo Kraft e a madeira digerida é o eucalipto.

Foram realizadas duas coletas de licor negro na indústria VCP. A composição do licor negro intermediário coletado no mês de fevereiro e novembro de 2004, usado no preparo da água residuária sintética encontra-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição do licor negro intermediário usado no preparo da água residuária sintética

Parâmetro	Licor Negro	
	Fevereiro/05	Novembro/05
pH	13	13,6
DQO (mg/L)	243.000	279.000
DBO (mg/L)	81.455	97.835
Sulfeto (mg/L)	n.d.	1.225
Carbono orgânico total	55.110	63.103
Zn (mg/L)	n.d	1,5
Pb (mg/L)	0,29	2,7
Cd (mg/L)	0,20	1,2
Ni (mg/L)	0,77	2,1
Fe (mg/L)	1,56	3,8
Mn (mg/L)	1,80	4,3
Cu (mg/L)	1,40	1,9

Para simular em laboratório, o efluente gerado pelas indústrias de polpa de celulose não branqueada, foi utilizado licor negro intermediário diluído em água, adicionando-se nutrientes. No preparo da água residuária sintética um determinado volume do licor (Tabela 4.3, página 73) era adicionado em balão volumétrico de 2 L de água e depois recebia cloreto de amônia e fosfato de sódio monobásico anidro, de forma a suprir as quantidades de nitrogênio e fósforo recomendadas para o processo anaeróbio (relação de DQO:N:P de 500:5:1). Posteriormente, o meio era diluído em água no volume de 25 litros para manter a DQO nos valores desejados e o pH era ajustado com ácido sulfúrico até atingir o valor aproximado de 7,0.

Com intuito de verificar se a água residuária sintética poderia ficar armazenada no reservatório por 48 horas, analisou-se a degradação natural da mesma. Preparou-se a água residuária sintética e foram realizadas análises de DQO em triplicata, após 12 h, 24 h, 48 h, 72 h e 96 h. O reservatório de armazenamento do afluente foi mantido na temperatura de operação do reator anaeróbio.

4.3. Inoculação dos reatores

O filtro anaeróbio ascendente (FAA) foi inoculado com lodo mesofílico proveniente de um reator UASB tratando efluente de um abatedouro de aves, Avícola Dacar S.A.(Tietê – São Paulo).

A partida do filtro anaeróbio foi iniciada com a introdução de 50% do seu volume útil de inóculo. O inóculo ficou em repouso por um período aproximado de 24 horas, possibilitando a sua adaptação gradual à temperatura ambiente.

O reator aeróbio em bateladas seqüenciais (RBS) foi inoculado após 113 dias de operação do filtro anaeróbio ascendente. Foram utilizados 4,5 litros de lodo mesofílico de reator aeróbio da indústria de papel e celulose Votorantin (VCP).

A segunda e terceira inoculação do reator aeróbio ocorreram depois de 113 dias e 193 dias da partida, respectivamente. Foi adicionado em cada inoculação, um volume de 3,5 litros de lodo, obtido também no reator de lodos ativados da indústria VCP. A finalidade da adição de lodo era provocar um acréscimo de biomassa dentro do reator, com intuito de melhorar a eficiência de remoção que estava baixa. Além disso, visava também aumentar a concentração de sólidos suspensos voláteis que estava baixa no licor misto

4.4. Procedimento e operação das unidades de tratamento

4.4.1. Considerações gerais

O sistema experimental foi operado durante 363 dias divididos em duas fases distintas: na primeira fase, os reatores anaeróbio e aeróbio foram operados em temperatura de 55°C. Na segunda fase, os reatores trabalharam em temperatura de 65°C. Cada fase foi subdividida em etapas. A fase I e II contemplam 7 e 2 etapas, respectivamente. Cada etapa representa as variações nas condições operacionais dos reatores (Tabela 4.2).

Vale ressaltar que o reator aeróbio operado em bateladas sequenciais (RBS) entrou em funcionamento no 114º dia de operação e foi alimentado com o efluente do reator anaeróbio.

A temperatura foi regulada para 55°C, desde o início da partida do filtro anaeróbio e o aumento da temperatura de 55°C para 65°C foi de forma súbita.

Tabela 4.2. Quadro resumo das principais etapas experimentais

Fases	Etapas	Dias	Unidades	Condição operacional
I	1	1 a 23	Filtro anaeróbio	- batelada - 24 dias
	2	24 a 89	Filtro anaeróbio	- contínuo, - TDH = 48h
	3	90 a 113		
	4	114 a 153	Reator de lodos ativados	- batelada - ciclo de 12 horas - vazão de ar = 6 L.min ⁻¹
	5	154 a 177	Filtro anaeróbio + reator de lodos ativados	-Filtro- contínuo, TDH = 48h - Reator aeróbio - batelada ciclo de 12 h, ta = 520 min vazão de ar = 6 L.min ⁻¹
	6	178 a 193		- Filtro-contínuo-TDH = 48h - Reator aeróbio - batelada ciclo de 12 h, ta = 340 min vazão de ar = 6 L.min ⁻¹
	7	194 a 267		Filtro-contínuo-TDH = 48h - Reator aeróbio - batelada ciclo de 18 h, ta = 520 min vazão de ar = 6 L.min ⁻¹
II	8	268 a 326	Filtro anaeróbio + reator de lodos ativados	- Filtro-contínuo-TDH = 48h Reator aeróbio - batelada ciclo de 18 h, ta = 520 min vazão de ar = 7 L.min ⁻¹
	9	327 a 363		- Filtro-contínuo-TDH = 48h Reator aeróbio - batelada ciclo de 24 h, ta = 700 min vazão de ar = 7 L.min ⁻¹

TDH: tempo de detenção hidráulica ; ta = tempo de aeração.

4.4.2. Filtro Anaeróbio Ascendente

Após a inoculação, o filtro foi alimentado com água residuária sintética diluída ($\cong 500$ mg/L de DQO), até que o mesmo atingisse o total do volume útil do filtro anaeróbio de 18 L. Logo após, a temperatura da cabine foi regulada para 55°C e foi realizada a recirculação completa do efluente por alguns dias. Por conseguinte, o filtro foi mantido em batelada durante 23 dias. A partir do 24º dia de operação, o tempo de detenção hidráulica fixado foi de 48 horas e o reator foi operado de forma contínua. Posteriormente, quando se ajustou a DQO de trabalho ($\cong 1500$ mg/L) e o tempo de detenção hidráulica de 48 horas, iniciou-se a avaliação do reator anaeróbio na temperatura termofílica de 55°C .

O filtro anaeróbio ascendente dispunha de bomba dosadora peristáltica utilizada para bombear a água residuária sintética do reservatório ao filtro.

A água residuária sintética bombeada entrava pela parte inferior do filtro, onde localiza-se o registro de esfera (P1). Logo após, o afluente era distribuído uniformemente com auxílio da placa perfurada inferior e percolava verticalmente pelo material suporte, até passar pela placa perfurada superior e atingir o sifão invertido (P6). Por conseguinte, por gravidade o efluente era encaminhado ao reservatório instalado na parte inferior da cabine. O efluente do filtro alimentava o reator aeróbio. A primeira fase contemplou o período em que o filtro foi operado em temperatura de 55°C , durante 267 dias. Na segunda fase corresponde à operação do reator anaeróbio em temperatura de 65°C por 96 dias.

Durante as fases I e II o reator anaeróbio operou em fluxo contínuo com vazão de $0,38 \text{ L.h}^{-1}$ e tempo de detenção hidráulica de 48 horas.

Na Tabela 4.3. são apresentadas as duas fases e as temperaturas correspondentes, bem como o volume de licor negro intermediário, o tempo de detenção hidráulica, a taxa de carregamento orgânico e o tempo que o filtro anaeróbio operou na etapa citada.

Tabela 4.3. Volume de licor negro intermediário, tempo de detenção hidráulica, taxa de carregamento orgânico, temperatura e tempo de duração da etapa no filtro anaeróbio.

Fase	Etapa	Volume de licor negro intermediário	TDH (h)	TCO (Kg.DQO.m ³ .d ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (dias)
I	1	67ml:25L	batelada	0,25 – 0,32	55	23
		160mL:20L	48	0,68 – 0,84	55	11
	2	180mL:25L	48	0,67 – 0,88	55	23
		200mL:25L	48	0,50 – 0,96	55	32
	3	180mL:25L	48	0,66 – 0,79	55	24
		175mL:25L	48	0,78	55	4
	4	180mL:25L	48	0,70 – 0,78	55	14
		185mL:25L	48	0,79 – 0,96	55	22
	5	180mL:25L	48	0,56 – 1,01	5	24
	6	180mL:25L	48	0,77 – 1,02	55	16
		135mL:25L	48	0,76	55	7
		140mL:25L	48	0,81 – 0,90	55	23
	7	145mL:25L	48	0,93	55	6
		160mL:25L	48	0,69 – 0,71	55	18
		165mL:25L	48	1,04	55	7
		180mL:25L	48	1,02	55	13
II		155mL:25L	48	0,72 – 0,90	65	29
	8	165mL:25L	48	0,78	65	14
		170mL:25L	48	0,83	65	2
		180mL:25L	48	0,84 – 0,89	65	14
		155mL:25L	48	0,71	65	1
	9	160mL:25L	48	0,73 – 0,82	65	10
		170mL:25L	48	0,76	65	5
		180mL:25L	48	0,72 – 0,83	65	21

4.4.3. Reator Aeróbio em Bateladas Seqüenciais (RBS)

Desde a partida, o reator foi mantido em batelada com efluente do filtro anaeróbio e operado em temperatura de 55°C. Depois de 154 dias da partida do reator aeróbio iniciou-se a operação em temperatura de 65°C.

O reator aeróbio em bateladas seqüenciais (RBS) tinha as seguintes etapas: enchimento, reação, sedimentação e descarte.

A bomba dosadora conectada ao controlador de tempo succionava o efluente do filtro anaeróbio armazenado no reservatório e com auxílio de mangueiras introduzia o efluente no reator aeróbio pela tomada (T2). Assim, ocorria em tempo pré-determinado o enchimento do reator aeróbio com o efluente do filtro. Logo em seguida, o compressor de ar comprimido era acionado, o ar passava por um medidor de vazão e por uma pedra porosa e era introduzido no reator iniciando a fase de reação. Depois de um determinado tempo, o compressor de ar era desligado, iniciando a fase de sedimentação. O acionamento e desligamento do compressor de ar foram feitos utilizando-se temporizadores programáveis. Os sólidos suspensos sedimentavam-se após algum tempo e; em seguida; realizava-se o descarte do efluente tratado, que ocorria através da tomada (T3) com o acionamento de válvula solenóide (Figura 4.1). Logo em seguida, iniciava-se outro ciclo no reator aeróbio, com o mesmo procedimento descrito acima.

Vale ressaltar que o controle operacional do reator aeróbio, no que se refere ao acionamento da válvula solenóide para o descarte do sobrenadante do reator, entrada da água residuária sintética (afluente), assim como o controle das etapas de reação e sedimentação foram executados por um controlador conectado às duas bombas dosadoras (alimentação e descarte), que captava sinais de um programador portátil de tempo de funcionamento.

O ciclo operacional do reator RBS foi controlado através da automação do conjunto reator aeróbio/sistema de aeração, conforme descrito no item 4.4.3.1.

4.4.3.1. Descrição da automação do RBS

O RBS possuía um sistema de operação automático, com possibilidade de alteração do tempo de ciclo (Figuras 4.5 a 4.9). Foram programados 4 tempos principais: no instante t_0 , o sistema iniciava o enchimento, abrindo a válvula de alimentação do reator aeróbio. Passado 1 min eram iniciadas a aeração e agitação do lodo. No instante t_1 , a válvula de alimentação era fechada (fim do enchimento e início da reação). No instante t_2 a aeração do líquido era desligada. No instante t_3 tinha início o descarte do sobrenadante através da abertura da válvula de descarte. Ao final do instante t_3 um novo ciclo era iniciado. Os tempos de enchimento e de descarte foram padronizados para durarem 10 min. O tempo de sedimentação, reação e ciclo foram relacionados com a eficiência de remoção desejada. Após o descarte, automaticamente iniciava-se a operação de enchimento.

Na fase I o reator aeróbio foi operado em temperatura de 55°C durante 154 dias. A fase II corresponde à operação do reator aeróbio em temperatura de 65°C por 96 dias.

Para se obter a melhor condição operacional tratando água residuária sintética proveniente de reator anaeróbio, variou-se o tempo de ciclo no reator aeróbio no decorrer da pesquisa.

O reator aeróbio trabalhou na fase I com tempos de ciclo de 12 horas e 18 horas. O tempo de sedimentação foi de 3 e 6 horas (ciclo de 12 horas) e 9 horas (ciclo de 18 horas). Na fase II, o reator aeróbio foi operado com tempos de ciclo de 18 e 24 horas e os tempos de sedimentação testados foram de 9 e 12 horas, respectivamente. Na Figura 4.5 e Tabela 4.4. são apresentados os ciclos operacionais programados para o RBS.

Etapas	t ₀	t ₁										t ₂										t ₃
Enchimento	*																					
Aeração	1 min após início do enchimento/ desliga ao iniciar a sedimentação																					
Reação	Inicia e termina junto com a aeração																					
Sedimentação											Inicia c/ a interrupção da aeração e termina c/ a abertura da válvula de descarte											
Descarte																						*

* 10 min para enchimento e 10 min para descarte

Figura 4.5. Ciclos operacionais programados para o RBS

Tabela 4.4. Variação do tempo de ciclo em cada fase de operação do RBS

Fases	Etapas	Período de Operação (dia)	Tempo de ciclo (h)	Tempo de Enchimento (min)	Tempo de Aeração (min)	Tempo de Sedimentação (min)	Tempo de Descarte (min)
I	4	114-153	12	10	520	180	10
	5	154-177	12	10	520	180	10
	6	178-193	12	10	340	360	10
	7	194-267	18	10	520	540	10
II	8	268-326	18	10	520	540	10
	9	327-363	24	10	700	720	10

Na Tabela 4.5. são apresentadas as duas fases e temperaturas correspondentes, bem como o volume de licor negro intermediário, o tempo de ciclo, tempo de sedimentação, a taxa de carregamento orgânico e o tempo que o reator aeróbio operou na etapa citada.

Tabela 4.5. Volume de licor negro intermediário, tempo de ciclo, taxa de carregamento orgânico, temperatura e tempo de duração da etapa no reator aeróbio.

Fase	Etapa	Volume de licor negro intermediário	Ciclo (h)	TCO (Kg.DQO. m ³ .d ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (dias)
I	4	175mL:25L	12	1,96	55	4
		180mL:25L	12	1,48 – 1,98	55	14
		185mL:25L	12	1,94 – 2,65	55	22
	5	180mL:25L	12	1,28 – 3,3	5	24
	6	180mL:25L	12	1,67 – 2,65	55	16
	7	135mL:25L	18	1,30	55	7
		140mL:25L	18	1,39 – 1,64	55	23
		145mL:25L	18	1,73	55	6
		160mL:25L	18	1,05 – 1,32	55	18
		165mL:25L	18	1,79	55	7
		180mL:25L	18	1,56 – 1,61	55	13
	8	155mL:25L	18	1,33 – 1,81	65	29
		165mL:25L	18	1,15 – 1,68	65	14
		170mL:25L	18	1,90	65	2
		180mL:25L	18	1,33 – 1,82	65	14
II	9	155mL:25L	24	0,95	65	1
		160mL:25L	24	0,92 – 0,98	65	10
		170mL:25L	24	0,99	65	5
		180mL:25L	24	0,85 – 1,23	65	21

OBS: Enchimento e descarte: 10 min cada etapa; aeração: 1 min após o enchimento/desliga ao iniciar a sedimentação; reação: inicia e terminar junto com a aeração.

4.5. Manutenção do sistema combinado de reatores biológicos

Para a manutenção do sistema combinado de reatores biológicos foram realizados alguns procedimentos diariamente, tais como: limpeza dos reservatórios de armazenamento de afluentes e efluentes dos reatores, verificação da vazão de alimentação dos reatores, da vazão de ar introduzida no reator, dos tempos programáveis de cada etapa do ciclo operacional no reator aeróbio e da temperatura do licor misto resfriado e aquecido. Além disso, realizava-se todos as semanas a limpeza das mangueiras de alimentação e descarte, da parede do reator aeróbio toda vez que se notava um processo de incrustação acentuado.

As coletas das amostras do reator aeróbio, para futuras análises, eram sempre feitas no início de cada ciclo (coleta de amostra do afluente e do licor misto) e fim do ciclo anterior (coleta do efluente).

As análises, sempre que possível, eram efetuadas imediatamente após a coleta das amostras.

4.6. Parâmetros de controle

Com o objetivo de analisar, avaliar e controlar, por meio de análises físico-químicas e exames microbiológicos, o andamento do sistema de tratamento, foi feito um acompanhamento, cuja frequência, dependendo do parâmetro observado, foi diária, semanal ou mensal, conforme descrito na Tabela 4.6.

Na Tabela 4.7 são apresentados os métodos de análises dos parâmetros que foram utilizados na pesquisa.

Tabela 4.6-Análises para o monitoramento do sistema de tratamento

Parâmetros	Unidade	Local de coleta	Frequência
pH	----	Afl. (FAA); efl. (FAA) e (RBS)	diariamente
Temperatura	°C	efl. (FAA) e (RBS)	diariamente
DQO	mg.L ⁻¹	Afl. (FAA); efl. (FAA) e (RBS)	2 vezes/semana
Sólidos totais fixos	mg.L ⁻¹	Afl.(FAA); efl. (FAA) e (RBS) e; tanque de aeração	2 vezes/semana
Sólidos suspensos totais	mg.L ⁻¹	Afl.(FAA); efl. (FAA) e (RBS) e; tanque de aeração	2 vezes/semana
Sólidos suspensos voláteis	mg.L ⁻¹	Afl.(FAA); efl. (FAA) e (RBS) e; tanque de aeração	2 vezes/semana
Oxigênio dissolvido	mg.L ⁻¹	tanque de aeração	diariamente
Alcalinidade (CaCO ₃)	mg.L ⁻¹	Afl. (FAA); efl. (FAA) e (RBS)	2 vezes/semana
Ácidos voláteis (Hac)	mg.L ⁻¹	Afl. (FAA); efl. (FAA) e (RBS)	2 vezes/semana
Composição do gás (%)	----	Saída de gás	2 vezes/semana
Exame microscópico	----	Lodo anaeróbio e aeróbio, licor misto do reator aeróbio	mensal ou variável*

Notas: Afl.=afluente; efl.=efluente; FAA-filtro anaeróbio ascendente; RBS- Reator aeróbio em batelada seqüencial, * variável em função das alterações operacionais.

Tabela 4.7. – Método de análise utilizado

Parâmetros	Unidade	Método
pH	----	Potenciométrico
temperatura	°C	Leitura direta
DQO	mg.L ⁻¹	Espectrofotométrico
Sólidos totais fixos	mg.L ⁻¹	Gravimétrico
Sólidos suspensos totais	mg.L ⁻¹	Gravimétrico
Sólidos suspensos voláteis	mg.L ⁻¹	Gravimétrico
Oxigênio dissolvido	mg.L ⁻¹	Eletrométrico
Alcalinidade (CaCO ₃)	mg.L ⁻¹	Titulométrico
Ácidos voláteis (Hac)	mg.L ⁻¹	Titulométrico
Composição do gás	----	Cromatografia gasosa
Exame microbiológico	----	Microscopia óptica

4.6.1. Análises físico-químicas

As metodologias utilizadas para determinação da DQO e sólidos foram as descritas pelo "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*" (APHA,1998).

A leitura da absorbância das amostras foi realizada em espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR4000. As análises de DQO foram realizadas por meio de digestão com refluxo fechado durante duas horas e utilizando-se o método colorimétrico no comprimento de onda de 620 nm.

A alcalinidade foi analisada de acordo com a metodologia descrita por Dilallo & Albertson (1961) e modificados por Ripley *et al.* (1986).

Para a análise de pH, ácidos voláteis e alcalinidade foi utilizado o medidor de pH da marca Denver, modelo 1000. Todas as análises físico-químicas foram realizadas em duplicata.

4.6.2. Análises Cromatográficas

As análises da concentração de ácidos voláteis por cromatografia foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Moraes *et. al.* (2000).

Como as amostras desta pesquisa continham lignina foi necessária a realização de um tratamento prévio, antes das mesmas serem injetadas no cromatógrafo. Este tratamento prévio consistia nos seguintes procedimentos:

- i) Filtração de 5 ml da amostra;
- ii) Adição de 20 µL de solução de ácido sulfúrico;
- iii) Adição de $\cong$ 1 grama de celulose microcristalina;
- iv) Agitação da amostra por 1 minuto em agitador de tubos Vórtex;
- v) Centrifugação da amostra em 1800 rpm por 1 minuto;
- vi) Transferência de 2 ml do sobrenadante para o tubo de ensaio.

A seguir, eram adicionados 1 grama de NaCl (P.A); 100 μL de solução de H_2SO_4 1M; 100 μL de solução de ácido crotônico (700 mg.l^{-1}) e 0,60 ml de éter etílico purificado e gelado, no tubo de ensaio contendo 2 ml de amostra. Logo em seguida, essa amostra era agitada e depois centrifugada durante 1 minuto. Posteriormente, o tubo de ensaio contendo a amostra homogenizada era armazenado em freezer até o momento da injeção no cromatógrafo.

Depois de retirar 1 μL da amostra homogenizada, a injeção era feita em cromatógrafo a gás HP6890, com detector de ionização de chama a 300°C , equipado com coluna HP INNOWAX (Crow Linked Polyethylene) com $300 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ e $0,25 \mu\text{m}$ de espessura de filme. O injetor operou a 250°C , com taxa de "split" de 1:20. Os gases utilizados foram hidrogênio como gás de arraste, nitrogênio como gás auxiliar e ar sintético com fluxos de 30 ml.min^{-1} ; 33 ml.min^{-1} e 300 ml.min^{-1} , respectivamente.

A quantificação foi realizada pelo método do padrão interno, utilizando o ácido crotônico. Os resultados foram obtidos por comparação com curva de calibração feita com padrões em concentrações conhecidas e preparadas pelo mesmo método utilizado para as amostras.

Para análises do biogás foi utilizado um cromatógrafo da marca Gow Mac, equipado com detector de condutividade térmica e coluna Porapak Q ($2 \text{ m} \times 1/4''$ - 80 a 100 mesh). Foram utilizadas as seguintes condições operacionais: vazão do gás de arraste (H_2) = 60 ml/min ; temperatura do detector= 70°C ; temperatura do injetor = 50°C ; temperatura do forno= 50°C .

Foram injetados no cromatógrafo 1 ml de amostra do "headspace" do reator anaeróbio.

4.6.3. Exames Microbiológicos

Neste trabalho foi realizado microscopia óptica para se ter idéia da diversidade microbiana presente nos reatores. A coleta de amostras para exame microbiológico do lodo de cada reator, bem como a justificativa e frequência, estão relacionadas na Tabela 4.8.

TABELA 4.8. Exames microbiológicos do lodo

Justificativa	Frequência
Inoculação do reator anaeróbio (partida)	no dia 1
Coleta de amostras do filtro anaeróbio ascendente na temperatura de 55°C	mensal
Primeira inoculação do reator aeróbio (partida)	no dia 114
Coleta de amostras do reator aeróbio em batelada seqüencial na temperatura de 55°C (lodo e licor misto)	mensal ou variável*
Segunda inoculação do reator aeróbio	no dia 227
Alteração na temperatura de 55°C para 65 °C – reator anaeróbio e aeróbio	cada 15 dias no primeiro mês
Coleta de amostras do filtro anaeróbio ascendente na temperatura de 65°C	mensal
Coleta de amostras do reator aeróbio em batelada seqüencial na temperatura de 65°C (lodo e licor misto)	mensal ou variável*
Terceira inoculação do reator aeróbio	no dia 307
Fim do experimento	no dia 363

variável* = em função das alterações operacionais

No decorrer do período operacional as amostras de lodo dos reatores foram examinadas por microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência, utilizando-se microscópio Olympus BX60, acoplado à câmera com captura de imagem e software Image-Proplus.

Deve-se levar em consideração, que antes do exame microscópico óptico, as amostras do filtro anaeróbio ascendente eram colocadas em frasco fechado com pérolas de vidro e agitadas manualmente até a maceração dos grânulos.

A coleta do lodo do filtro anaeróbio era realizada no ponto P4 e no reator aeróbio eram coletadas na tomada T1 (lodo sedimentado) e T6 (licor misto).

Deve-se salientar que não houve descarte de lodo dos reatores anaeróbio e aeróbio durante o experimento e que todas as coletas das amostras do lodo dos reatores eram feitas minutos antes do exame.

4.7. Ensaios de transferência de massa ar-líquido

Deve-se salientar que o reator aeróbio, primeiramente foi utilizado para a determinação dos parâmetros cinéticos de transferência de massa com água de abastecimento público e efluente pré-tratado anaerobiamente, para depois ser operado definitivamente em temperatura termofílica de 55°C.

Para a realização dos ensaios experimentais para determinação dos coeficientes volumétricos de transferência de massa ar-líquido (K_{La}) utilizou-se nitrogênio gasoso para retirar o oxigênio do meio líquido.

A injeção de nitrogênio gasoso ocorria por uma das entradas na base do reator. O nitrogênio saía do cilindro passava por um medidor de vazão e era distribuído por meio de uma pedra porosa. O acionamento e desligamento da injeção do nitrogênio no reator eram feitos manualmente, através da abertura do registro do cilindro e do registro de agulha do medidor de vazão.

Para esses ensaios, inicialmente injetou-se nitrogênio gasoso para remoção do oxigênio da fase líquida, até ser registrada a concentração próxima de zero. Em seguida, interrompeu-se a alimentação de nitrogênio e injetou-se uma vazão de ar constante, até que a concentração de oxigênio dissolvido se estabilizasse. Como não havia consumo de oxigênio no meio líquido em aeração, a concentração de oxigênio aumentava segundo uma taxa exponencial decrescente. Assim, a concentração tendia assintoticamente até o valor do estado estacionário ou seja, a concentração de saturação.

Todos experimentos para determinação dos coeficientes volumétricos de transferência de massa ar-líquido (K_La) no reator aeróbio, foram efetuados sem a presença de biomassa, para temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C e vazões de ar de 2, 6 e 10 L.min⁻¹, utilizando-se água do sistema público de abastecimento e efluente do filtro anaeróbio termofílico. As medidas foram feitas com o reator cheio.

O reator ficou instalado em cabine com temperatura controlada por termostato, sendo as temperaturas ajustadas em cada ensaio. Para cada temperatura desejada foram testadas as três vazões de ar.

O reator aeróbio em batelada sequencial utilizado para obtenção de parâmetros de transferência de massa, foi acoplado ao dispositivo de resfriamento e aquecimento, descrito na seção 4.1.3., que entrava em funcionamento apenas nos ensaios 3 e 4, que correspondiam respectivamente as temperaturas de 45°C e 55°C. Todos os ensaios foram feitos em triplicata e realizados na ausência de microrganismos.

Para medição da variação do oxigênio dissolvido no reator aeróbio em batelada sequencial, utilizou-se um medidor de oxigênio dissolvido marca Orion – modelo 810 conectado a um computador, permitindo a aquisição on-line de dados com intervalo de 10 segundos. A injeção de ar no reator foi realizada por meio de um compressor de ar marca Fiac- modelo 2000.

Os parâmetros cinéticos de transferência de massa foram obtidos empregando-se o método dinâmico, o qual consistia em medir-se a variação da concentração de oxigênio dissolvido na água em estado transiente, mantendo-se a vazão de ar constante em cada ensaio, durante determinado intervalo de tempo. O método dinâmico é aplicado para determinação do coeficiente volumétrico global de transferência de massa (K_La) em biorreatores.

Esse tipo de experimento necessita de eletrodo de resposta rápida, o qual permite a obtenção da resposta final em poucos segundos. Segundo Schmidell *et al.* (2001), uma sonda razoavelmente rápida permite obtenção de 90% da resposta em 20 segundos. O atraso no sinal de resposta registrado pelo eletrodo pode ser levado em consideração nos estudos, corrigindo o valor de K_La obtido. Porém, nesse experimento essa correção foi desprezada, pois o eletrodo utilizado permitiu a aquisição de dados com tempo de 10 segundos.

Nas estimativas dos parâmetros em que os dados experimentais foram ajustados às curvas teóricas, utilizou-se o método de regressão não linear de Levenberg-Marquardt por meio do software Microcal Origin 6.0, com intervalo de confiança de 95%.

Para o cálculo da potência requerida, foi necessário transformar a vazão de ar injetada no sistema, quantificada em litros por minuto, para mols por minuto adequando-a à constante universal dos gases (R). Se considerarmos que o ar possui peso molecular de 28,97 gramas e densidade de $1,2928 \text{ g.L}^{-1}$ (Metcalf & Eddy, 2002) temos $4,462547 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Sabendo-se que: $1 \text{ mca} = 0,09678 \text{ atm}$;
 $1 \text{ W} = 60 \text{ J.min}^{-1}$.

A pressão atmosférica local foi estimada pela equação (Metcalf & Eddy, 2002):

$$\frac{P_b}{P_a} = \exp \left[- \frac{g \times M \times (z_b - z_a)}{R \times T} \right] \quad (4.1)$$

em que:

P_b é a pressão atmosférica local (atm).

P_a é a pressão atmosférica ao nível do mar (1 atm).

g é a aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$).

M é o número de mols do ar ($28,97 \text{ kg}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).

z_b é a altitude do local (m).

z_a é a altitude ao nível do mar (0 m).

R é a constante universal dos gases ($8314 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

T é a temperatura do local (K).

Assim, a pressão atmosférica local, considerando altitude média de 910 m para a cidade de São Carlos, resulta em 0,8999 atm.

Para calcular a potência fornecida ao sistema utilizou-se a equação (3.5) e em seguida, determinou-se a densidade de potência para o ensaio 4 (temperatura de 55°C), ou seja, a potência fornecida por unidade de volume líquido do reator.

Para avaliar a variação do coeficiente volumétrico global de transferência de massa (K_{La}) em função da velocidade superficial de ar e da densidade de potência (ϕ), considerando a temperatura de 55°C , foram ajustadas curvas utilizando os dados experimentais, tomando-se por base a equação da potência.

Para determinar os parâmetros de correção α e β para temperatura de 55°C utilizou-se a equação (3.7) e (3.8).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dada a complexidade do sistema experimental estudado, neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos (i) na análise de degradação da matéria orgânica na água residuária sintética, (ii) na determinação dos coeficientes volumétricos globais de transferência de oxigênio (K_{La}), (iii) e (iv) no desempenho de cada uma das unidades de tratamento, separadamente, seguido das caracterizações visuais dos lodos obtidas por microscopia óptica. Por fim, os resultados obtidos no desempenho global do sistema anaeróbio-aeróbio termofílico (v).

Desde a partida dos reatores a temperatura operacional foi fixada em $55\pm 1^\circ\text{C}$. A fixação da temperatura em $55\pm 1^\circ\text{C}$ foi baseada no experimento realizado por Carmo (2004), que operou reator anaeróbio/aeróbio em temperatura na faixa mesofílica e termofílica. A autora concluiu que a fixação da temperatura na faixa termofílica, desde o início do experimento, proporcionou melhor desempenho dos reatores do que um aumento gradual.

A diferença de condições experimentais termofílicas utilizadas pelos autores, dificultou, assim, a comparação dos resultados deste trabalho com os resultados dos experimentos encontrados na literatura. Outro fator que dificulta a comparação dos resultados é a configuração dos reatores. Portanto, a comparação e generalização dos resultados devem ser realizadas com extrema cautela.

5.1. Análise de degradação da matéria orgânica na água residuária sintética

Avaliou-se a degradação da matéria orgânica na água residuária sintética no reservatório afluente do filtro anaeróbio por meio de análises de DQO durante um período de 96 horas após o preparo. A Tabela 5.1. apresenta os resultados obtidos nos ensaios preliminares sobre a degradação da água residuária sintética antes da operação do reator anaeróbio.

Tabela 5.1. Análise da degradação da matéria orgânica na água residuária sintética utilizada na pesquisa.

Período (h)	DQO (mg/L)
0	1465
12	1456
24	1433
48	1420
72	1407
96	1381

Pode-se observar pelos resultados apresentados na Tabela 5.1, que a degradação natural após 48 horas da preparação da água residuária sintética foi de 3% e após 96 horas não ultrapassou 6%. Portanto, pode-se garantir que a degradação da matéria orgânica na água residuária sintética no reservatório afluente não foi superior a 6%. Assim, o preparo da água residuária sintética era realizado a cada dois dias no mesmo horário e em um único reservatório de armazenamento, de forma a garantir a eficiência real de remoção de DQO do filtro anaeróbio.

5.2. Determinação do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_{La})

Uma das principais dúvidas em relação à aplicação do tratamento aeróbio termofílico é o suprimento de oxigênio, visto que, a concentração de saturação de oxigênio em alta temperatura é baixa. Assim, para avaliar melhor este comportamento, foram realizados ensaios preliminares para analisar as concentrações de saturação do oxigênio e seus coeficientes volumétricos globais de transferência de oxigênio em diferentes temperaturas e vazões de aeração, utilizando o reator aeróbio.

Os resultados da determinação dos coeficientes volumétricos globais de transferência de oxigênio para o meio líquido (K_{La}) serão apresentados considerando-se duas condições experimentais: na primeira, os ensaios foram realizados com água de abastecimento público e na segunda com efluente pré-tratado anaerobiamente. Cada condição experimental foi subdividida em quatro ensaios, de acordo com as respectivas temperaturas do líquido de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. Para cada temperatura testada foram avaliadas as vazões de ar de 2, 6 e 10 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$.

As curvas de ajuste dos pontos experimentais ao modelo para cada vazão de ar e temperatura, tanto na água de abastecimento quanto no efluente pré-tratado anaerobiamente são apresentadas no apêndice A.

As concentrações de oxigênio no início da aeração variaram de 0,30 a 0,36 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, atendendo a norma da ASCE (1984), que recomenda valor inferior a 30% da saturação.

5.2.1. Determinação do K_{La} na água de abastecimento público

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores médios das concentrações de saturação de oxigênio e seus respectivos coeficientes de transferência obtidos no reator em bateladas sequenciais (RBS) com água de abastecimento. Os resultados demonstram uma tendência de decréscimo da concentração de saturação de oxigênio à medida que a temperatura sofre um acréscimo, nas diferentes vazões de ar testadas.

Pode ser verificado também na Tabela 5.2. que à medida que a concentração de saturação diminui, aumenta o coeficiente de transferência de oxigênio, para todas as vazões de ar estudadas.

TABELA 5.2. Concentrações de saturação medida de oxigênio e coeficientes de transferência de oxigênio obtido em ensaio na água de abastecimento, utilizando diferentes temperaturas e vazão de ar.

Parâmetros	Vazão de ar (l. min ⁻¹)					
Temperatura (°C)	2		6		10	
	Cs (mg O ₂ .l ⁻¹)	K _{La} (h ⁻¹)	Cs (mg O ₂ .l ⁻¹)	K _{La} (h ⁻¹)	Cs (mg O ₂ .l ⁻¹)	K _{La} (h ⁻¹)
25	7,01	19,8	7,38	34,7	7,45	39,7
35	6,64	22,9	6,82	43,7	7,00	46,8
45	6,36	36,6	6,77	45,1	6,92	49,8
55	4,22	40,9	5,80	49,7	6,78	51,9

Cs = concentração de saturação medida de oxigênio e K_{La} = coeficiente de transferência de oxigênio.

Comparando esses resultados com os obtidos nas pesquisas realizadas por Vogelaar *et al.* (2002) que utilizou um reator cilíndrico de 3 L para ensaios com água de torneira, variando a temperatura na faixa de 20°C a 55 °C e taxas de aeração de 0,15; 0,30; 0,45 e 0,56 Vvm (volume de ar por volume de líquido por minuto), observamos que há concordância nos resultados, ou seja, em ambos experimentos se observa aumento do coeficiente de transferência de oxigênio com a temperatura.

Carmo (2004) estudou a transferência de oxigênio em água de abastecimento, no reator de lodos ativados, em diferentes temperaturas (5; 15; 25 e 35°C) e vazões de ar (15; 30 e 45 l.h⁻¹). Os valores de K_{La} situaram-se entre 0,064 min⁻¹ e 0,203 min⁻¹ para temperatura de 5°C; entre 0,090 min⁻¹ e 0,204 min⁻¹ para temperatura de 15°C; entre 0,094 min⁻¹ e 0,292 min⁻¹ para temperatura de 25°C e entre 0,105 min⁻¹ e 0,328 min⁻¹ para temperatura 35°C. A autora mostra que em reator aeróbio operado em altas temperaturas, a concentração de saturação diminui porém aumenta o coeficiente de transferência de oxigênio, tornando possível a operação de processos aeróbios.

5.2.2. Determinação do K_{La} no efluente pré-tratado anaerobiamente

Na Tabela 5.3. são apresentados os valores médios das concentrações de saturação de oxigênio e seus respectivos coeficientes de transferência obtidos no reator de lodos ativados (batelada) com efluente pré-tratado anaerobiamente. Logo, pelo que foi demonstrado na Tabela 5.3, observamos que também ocorreu um acréscimo nos valores de K_{La} e um decréscimo nos valores de C_s , na medida que a temperatura é aumentada, para as diversas vazões testadas, quando o meio líquido utilizado foi o efluente pré-tratado em filtro anaeróbio ascendente.

TABELA 5.3. Concentrações de saturação medida de oxigênio e coeficientes de transferência de oxigênio obtido em ensaio no efluente pré-tratado anaerobiamente, utilizando diferentes temperaturas e vazão de ar.

Parâmetros	Vazão de ar (l. min^{-1})					
	2		6		10	
	C_s ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$)	K_{La} (h^{-1})	C_s ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$)	K_{La} (h^{-1})	C_s ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$)	K_{La} (h^{-1})
25	6,31	15,1	6,65	19,9	6,85	24,6
35	4,92	16,7	5,30	24,3	6,29	25,1
45	3,82	22,8	4,73	27,8	6,25	38,4
55	3,50	28,4	4,50	34,9	5,73	39,1

C_s = concentração de saturação medida de oxigênio e K_{La} = coeficiente de transferência de oxigênio.

Comparando as Tabelas 5.2 e 5.3. para vazão de ar de 2, 6 e 10 l. min^{-1} , observamos que o comportamento dos parâmetros (C_s e K_{La}), utilizando-se efluente pré-tratado anaerobiamente é similar ao da água de abastecimento, ou seja quando a temperatura é aumentada, a concentração de saturação diminui e o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio aumenta. Isto também foi observado por Carmo (2004).

5.2.3. Comparação de valores de K_{La} para os dois meios líquidos

Comparando os valores de K_{La} para os dois meios líquidos estudados, verificamos pela Tabela 5.4, que os valores de K_{La} no efluente pré-tratado em reator anaeróbio é menor que na água de abastecimento, para as diferentes temperaturas e vazões de ar testadas, apresentadas no apêndice A. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Vogelaar *et al.* (2002).

Tabela 5.4. Determinação do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio na água de abastecimento e no efluente pré-tratado anaerobiamente, para diferentes temperaturas e vazão de ar.

Parâmetros	Vazão de ar (l.min^{-1})					
Temperatura (°C)	2		6		10	
	K_{La} (h^{-1}) água	K_{La} (h^{-1}) efluente	K_{La} (h^{-1}) água	K_{La} (h^{-1}) efluente	K_{La} (h^{-1}) água	K_{La} (h^{-1}) efluente
25	19,8	15,1	34,7	19,9	39,7	24,6
35	22,9	16,7	43,7	24,3	46,8	25,1
45	36,6	22,8	45,1	27,8	49,8	38,4
55	40,9	28,4	49,7	34,9	51,9	39,1

Na Tabela 5.5 e nas Figuras 5.1 a 5.5 são apresentadas a relação de K_{La} com a vazão de ar, a velocidade superficial de ar, a potência aplicada e a densidade de potência, tanto para água de abastecimento quanto para efluente pré-tratado anaerobiamente, considerando a temperatura de 55°C, que foi a temperatura fixada para a operação do reator aeróbio desde a partida.

A relação entre K_{La} e a vazões de ar, para a temperatura de 55°C, é apresentada na Figura 5.1. Esses resultados mostram que para a faixa de vazões estudadas há uma correlação linear positiva entre este parâmetro e o valor do coeficiente de transferência de oxigênio.

Figura 5.1. Valores médios do coeficiente de transferência de oxigênio na água e no efluente pré-tratado anaerobiamente, em relação ao aumento da vazão de ar, considerando a temperatura de 55 °C.

Como se sabe, o custo de operação dos sistemas aeróbios se relaciona à necessidade de introduzir potência na massa líquida para promover a aeração e a mistura do meio. Portanto, na Tabela 5.5. são apresentados a relação entre os coeficientes de transferência de massa e a potência aplicada na água de abastecimento e no efluente pré-tratado por unidade de volume, para diferentes vazões de ar.

Tabela 5.5. Velocidade superficial de ar (Var), potência aplicada (P), densidade de potência (P/V) e coeficiente de transferência de oxigênio (K_{La}) obtidos em ensaios na água e no efluente pré-tratado anaerobiamente, em temperatura de 55°C.

Q _{ar}	Var	P	P/V	K _{La} água	K _{La} Efluente pré-tratado
(l.min ⁻¹)	(cm.s ⁻¹)	(W)	(W.m ⁻³)	(h ⁻¹)	(h ⁻¹)
2	1,70	0,43	32,6	40,9 ± 0,5	28,4 ± 0,1
6	5,09	1,29	97,7	49,7 ± 0,1	34,9 ± 0,1
10	8,49	2,15	162,8	51,9 ± 0,1	39,1 ± 0,5

De acordo com Metcalf e Eddy (2002), valores típicos de potência para manter o reator completamente misturado por meio de aeradores mecânicos variam de 19 a 39 W.m⁻³, dependendo da geometria do tanque ou lagoa.

Nas Figuras 5.2 a 5.5 são apresentadas as curvas de ajustes, para os valores de K_{La} em função da velocidade superficial de ar e da densidade de potência, para água de abastecimento e efluente pré-tratado em filtro anaeróbio ascendente, considerando a temperatura de 55°C. Para os dados experimentais foram ajustadas curvas, tomando-se por base a equação da potência, utilizada com frequência para caracterizar reatores tipo torre ou de coluna, conforme citado por Chisti (1989).

Figura 5.2. Variação do coeficiente de transferência de oxigênio (K_{La}) em função da velocidade superficial de ar (Var) para água de abastecimento, considerando a temperatura de 55°C.

Figura 5.3. Variação do coeficiente de transferência de oxigênio (K_{La}) em função da densidade de potência (P/V) para água de abastecimento, considerando a temperatura de 55°C.

Figura 5.4. Variação do coeficiente de transferência de oxigênio (K_{La}) em função da velocidade superficial de ar (Var) para efluente pré-tratado anaerobicamente, considerando a temperatura de 55°C.

Figura 5.5. Variação do coeficiente transferência de oxigênio (K_{La}) em função da densidade de potência (P/V) para efluente pré-tratado anaerobicamente, considerando a temperatura de 55°C.

Foi observado, pela análise das Figuras 5.2 a 5.5, que os valores de K_{La} apresentam comportamento próximo à uma curva de potência, tanto para a variação da velocidade ascensional de ar (V_{ar}), quanto para a densidade de potência (ϕ). Este comportamento semelhante era de se esperar, já que a velocidade de ar e vazão de ar são diretamente proporcionais. Este comportamento, semelhante à uma curva do tipo potência, mostra que o valor de K_{La} aumenta com o aumento da velocidade de ar e, conseqüentemente, da potência fornecida, até o ponto em que o incremento da transferência de massa não é significativo. Este comportamento também foi observado por Fazolo (2003).

Além disso, constatou-se que o valor do expoente na expressão de potência para efluente pré-tratado em filtro anaeróbio ascendente (0,20) foi superior ao verificado para água (0,15), o que indica que, com aumento da vazão de ar e, conseqüentemente, da potência introduzida no sistema, o aumento do K_{La} será mais efetivo no meio contendo água residuária sintética de pasta de celulose pré-tratada anaerobiamente.

Para comparar a transferência de massa na água de abastecimento e no efluente pré-tratado em filtro anaeróbio ascendente, em determinado sistema de aeração, para a temperatura de 55°C, calculou-se o coeficiente alfa (α), definido como a relação entre K_{La} da *água residuária* e K_{La} da *água limpa* (Figura 5.6). Verifica-se que, os valores para água residuária sintética correspondem a aproximadamente 75% dos valores para água de abastecimento.

De acordo com Eckernfelder (1989) e Metcalf e Eddy (1991), valores típicos de α para aeração com ar difuso, variam na faixa de 0,4 a 0,9 em tanque de aeração, contendo biomassa em suspensão. Para Stenstrom e Gilbert (1981), o fator α varia com uma série de condições, tais como características da água residuária, intensidade de mistura, concentração de sólidos em suspensão, método de aeração, escala e outros fatores.

Figura 5.6. Estimativa do fator α (K_L água residuária sintética / K_L água de abastecimento), considerando a temperatura de 55°C.

Observando-se a Figura 5.7, pode-se avaliar a relação entre as concentrações de oxigênio dissolvido na massa líquida em equilíbrio com a fase gasosa, para efluente pré-tratado anaerobiamente e para a água de abastecimento, denominado de fator β , para diferentes vazões de ar.

Figura 5.7. Estimativa do fator β (C_s água residuária sintética / C_s água de abastecimento) em função da vazão de ar, considerando a temperatura de 55°C.

Foi observado que os valores do fator β sofrem um acréscimo quando a vazão de ar é aumentada. Constatou-se que para a temperatura de 55°C o efluente pré-tratado em filtro anaeróbio ascendente afetou pouco a concentração de equilíbrio no meio líquido, comparando-se com a água de abastecimento.

5.2.4. Considerações relevantes sobre o K_La

Observando-se a equação (3.7), que define o parâmetro de correção alfa, nota-se que o numerador é representado por K_La' , que pode possuir dois sentidos distintos: 1) pode ser o próprio K_La modificado pela presença de substâncias que alteram a estrutura da interface gás-líquido, como surfactantes e hidrocarbonetos; 2) pode não haver a alteração do coeficiente, a nesse caso, o valor de K_La' resulta de fontes e/ou sumidouros de OD, situação que será denominada modificação “aparente” de K_La .

Para o caso em que há a presença de fontes e/ou sumidouros de OD no sistema, que ocorre a participação combinada no cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio, de parcelas não explícitas responsáveis pelo fornecimento ou retirada de oxigênio do sistema. Como exemplos de coeficientes de retirada de OD podem ser citados os coeficientes de desoxigenação, que quantificam: i) o consumo microbiano do OD, ii) oxidantes químicos que consomem o OD do seio líquido, iii) o processo de introdução de gases, que retiram o OD do sistema por interações físicas. Nesse caso K_La' não representa o coeficiente volumétrico de transferência (K_La), modificado por mudanças na estrutura da interface, mas sim K_La combinado com outros coeficientes gerados pelas fontes (coeficiente de reoxigenação) e/ou sumidouros (coeficientes de desoxigenação).

Portanto, quando há a presença de fontes e/ou sumidouros de OD, K_La' é resultado da combinação de K_La com outros coeficientes. Quando há presença de substâncias que possam alterar a estrutura na interface gás-líquido, K_La' é resultado da modificação efetiva de K_La ; ou seja, K_La' é de fato o coeficiente volumétrico do sistema ensaiado.

5.3. Filtro Anaeróbio Ascendente Termofílico

A apresentação dos resultados e discussão do monitoramento do filtro anaeróbio ascendente serão divididas em duas fases. Na primeira fase, serão considerados os resultados obtidos no monitoramento do filtro durante 268 dias e operado em temperatura de $55\pm 1^{\circ}\text{C}$. Na segunda fase, destacam-se os resultados atingidos na operação do filtro em temperatura $65\pm 1^{\circ}\text{C}$ por 95 dias consecutivos. A temperatura foi ajustada para $55\pm 1^{\circ}\text{C}$ desde a partida do reator anaeróbio e a mudança para a temperatura de 65°C ocorreu de forma súbita, no dia 268 de operação.

5.3.1. Análises físico-químicas e cromatográficas

5.3.1.1. Fase I

Depois da partida do reator anaeróbio utilizou-se operação em batelada durante 23 dias, alimentado com DQO em torno de 500 mg.L^{-1} . A partir do 24º dia de operação, o filtro anaeróbio passou a funcionar em fluxo contínuo, com DQO afluyente ajustada em torno de 1400 mg.L^{-1} e o tempo de detenção hidráulica de 48 horas. O aumento da carga orgânica volumétrica de $0,29 \text{ kg.DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ para $0,76 \text{ kg.DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ provocou uma queda na eficiência de remoção de DQO que passou de 70% para 62%, como pode ser visto na Figura 5.8. A concentração de metano diminuiu de $5,6 \mu\text{mol.mL}^{-1}$ para $4,7 \mu\text{mol.mL}^{-1}$.

Os valores obtidos na análise de DQO e a eficiência de remoção do filtro anaeróbio, bem como os valores obtidos na análise do pH afluyente e efluente são apresentados na Figura 5.8, 5.9 e 5.11, respectivamente.

Verificou-se que a DQO da água residuária sintética oscilou de 1100 a 2082 mg.L^{-1} (Figura 5.8), depois do 24º dia de operação. Este fato também ocorreu no experimento de Vogellar *et al.* (2002) que atribuíram essas oscilações na DQO da água residuária sintética, as altas concentrações de material particulado presente no afluyente do reator. O mesmo também foi observado por Carmo (2004).

Nos primeiros 20 dias de operação do filtro, a concentração de metano produzido durante este período oscilou em torno de $5 \mu\text{mol.mL}^{-1}$. A eficiência média de remoção neste período ficou em $58 \pm 4\%$. Entre os dias 40 e 80, houve alguns problemas durante a operação do filtro, como falha no sistema de aquecimento, que impediram o reator de ser operado em temperatura termofílica por um dia, causando variações na produção de metano. A concentração de metano diminuiu para $2,3 \mu\text{mol.mL}^{-1}$ e a eficiência de remoção de DQO diminuiu para 25%. Depois de 12 dias que o filtro estava sendo operado em temperatura de 55°C , a eficiência de remoção de DQO aumentou para 42% e permaneceu em torno de $36 \pm 9\%$ até o final da fase I. A concentração de metano no biogás subiu para $3,7 \mu\text{mol.mL}^{-1}$ após os 12 dias e ficou em torno de $3 \mu\text{mol.mL}^{-1}$ até o final da fase I.

Em relação às concentrações de sólidos suspensos voláteis (Figura 5.15) no efluente do filtro anaeróbio foram verificadas reduções de 460 mg.L^{-1} para 100 mg.L^{-1} no 24º dia de operação. Foi verificado neste dia que a eficiência de remoção de SSV atingiu valores em torno de 83%. Do 25º dia de operação até o final da fase I, as concentrações de SSV no efluente variaram entre 16 e 110 mg.L^{-1} .

Na fase I, os valores de pH na água residuária sintética (ARS) e no efluente variaram entre 6,1 a 8,5 e 6,6 a 8,7, respectivamente, (Figura 5.11). Na fase I não houve problemas com o controle de pH no filtro anaeróbio.

A partir do 25º dia, as concentrações de AGV na água residuária sintética (ARS) e no efluente do filtro foram determinados por cromatografia gasosa e o ácido acético foi detectado em concentrações que variaram de 8 a 126 mg.L^{-1} (ARS) e 12 a 153 mg.L^{-1} (efluente). O ácido propiônico também foi encontrado em algumas amostras do efluente, porém em concentrações bem menores, e variou de $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ a 3 mg.L^{-1} (Figura 5.16).

Não foram detectados ácido butírico e isovalérico na água residuária sintética nem no efluente durante a fase I.

As concentrações de alcalinidade e ácidos no efluente, quando o filtro foi operado em temperatura de 55°C, variaram de 376 a 630 mg.L⁻¹ e 15 a 195 mg.L⁻¹ respectivamente, Figuras 5.10 e 5.12.

Durante todo o período em que o filtro foi operado em temperatura de 55°C, a concentração de SSV no efluente variou de 16 a 460 mg.L⁻¹, Figura 5.15.

5.3.1.2. Fase II

No 268º dia de operação do filtro anaeróbio, quando ocorreu aumento na temperatura de 55°C para 65°C, foi registrado um acréscimo inicial na concentração de ácidos voláteis de 36 mg.L⁻¹ para 126 mg.L⁻¹ no efluente, Figura 5.12. Observa-se também que as concentrações desses ácidos permaneceram com valores superiores aos registrados anteriormente à mudança na temperatura, e oscilaram em torno de 111 mg.L⁻¹ até o final do experimento.

As concentrações de ácido acético encontrado na água residuária sintética e no efluente do filtro, durante a fase II (65°C) variaram de 30 a 125 mg.L⁻¹ e 47 mg.L⁻¹ a 181 mg.L⁻¹, respectivamente. Observou-se que a concentração de ácido acético no efluente aumentou em relação à fase I, quando o filtro também foi operado em temperatura de 55°C (Figura 5.17).

Depois que ocorreu o aumento da temperatura para 65°C, os valores de pH no efluente do filtro variaram de 7,3 a 9,0. Os valores de pH efluente não apresentaram alterações significativas em relação aos valores obtidos anteriormente, quando o filtro trabalhou em temperatura de 55°C (Figura 5.11). O mesmo foi observado por Ahn & Forster (2002a) que operando um filtro anaeróbio termofílico, verificaram que os valores de pH no efluente não apresentaram diferenças significativas, quando a temperatura do reator foi aumentada de 55°C para 65°C.

A acidificação, entretanto, parece ser comum em experimentos utilizando reatores anaeróbios operados em altas temperaturas (SPEECE, 1996). Entretanto, no presente trabalho não houve necessidade do controle dos níveis de ácidos com adição de bicarbonato de sódio ou hidróxido de sódio, mesmo depois do aumento súbito da temperatura. Além disso, constatou-se que durante toda a fase II não ocorreu a acidificação do reator anaeróbio e o pH efluente oscilou em torno de 8,0.

A concentração de metano diminuiu de $3,4 \mu\text{mol.mL}^{-1}$ para $1,5 \mu\text{mol.mL}^{-1}$ após o aumento da temperatura de 55°C para 65°C , devido provavelmente a um desequilíbrio do consórcio metanogênico provocado pelo aumento da temperatura. Para Zinder (1986) a menor produção de metano é resultado da incapacidade do consórcio metanogênico de, eficientemente, converter ácidos em alta temperatura.

Segundo Vazoller (1995), a faixa de temperatura das arqueas metanogênicas é ampla, sendo observada produção de metano em temperaturas de 40°C a 55°C , com rendimento ótimo entre 35°C e 45°C .

De acordo com Ahring *et al.* (2001), baseados em outros autores, na digestão anaeróbia, os caminhos metabólicos encontrados parecem ser idênticos para as condições mesofílicas e termofílicas. Entretanto, a degradação de carboidratos sob condições termofílicas tem apresentado menor produção de metabólitos fermentados. Os autores concluíram que os altos níveis de ácidos voláteis, o acúmulo inicial e a queda simultânea na produção de metano, indicam que a degradação de ácidos voláteis e o consórcio metanogênico foram afetados pelo aumento na temperatura e que essas populações são incapazes de balancear a atividade da população fermentativa. Por outro lado, a alta temperatura não reduziu significativamente a eficiência da hidrólise microbiana e fermentativa.

Apesar da concentração de metano ter diminuído, depois do filtro ter sido exposto ao aumento de 10°C na temperatura operacional, a concentração de metano foi restabelecida depois de 42 dias após a temperatura ser alterada para 65°C . No 310º dia de operação, a concentração de metano no filtro atingiu $3,2 \mu\text{mol.mL}^{-1}$ e depois ficou em torno deste valor até o final do experimento, conforme apresentada na Figura 5.13.

Depois que a temperatura mudou de 55°C para 65°C, a alcalinidade no filtro diminuiu de 455 mg.L⁻¹ para 360 mg.L⁻¹ (Figura 5.10), e permaneceu oscilando em torno de 411 mg.L⁻¹ até o final da fase II.

Foi verificada uma pequena perda de sólidos suspensos voláteis (média de 21 mgSSV.L⁻¹) no efluente após o aumento da temperatura. A concentração original voltou em 18 dias, podendo considerar que a perda da biomassa foi pouco significativa em termo de valores. Este fato também foi verificado por Ahn & Forster (2002b) que operando um filtro anaeróbio em temperatura de 55°C, constatou que a concentração de SSV no efluente não teve alteração significativa, quando a temperatura do reator foi aumentada para 65°C.

Apesar do pH no efluente estar na faixa adequada de operação, a eficiência de remoção de DQO variou de 13% a 43% quando o filtro foi operado em temperatura de 65°C. Provavelmente, devido a menor atividade metanogênica, os ácidos ficaram acumulados no filtro. Portanto, para que a DQO no efluente diminuísse, as metanoarqueas deveriam consumir os ácidos presentes no meio e produzir metano, reequilibrando as relações entre a microbiota presente no filtro.

Imediatamente após o aumento da temperatura de 55°C para 65°C, a eficiência de remoção de DQO, diminuiu de 42% para 36%.

As análises cromatográficas para identificação dos ácidos no efluente foram feitas antes e após o aumento da temperatura. Quando o filtro anaeróbio operava em temperatura de 65°C, começou a haver acúmulo de ácido acético que passou a ser detectado em concentrações de 47 mg.L⁻¹ a 214 mg.L⁻¹. Foi verificado que o súbito aumento na temperatura, de 55° para 65°C, inicialmente provocou um efeito negativo no desempenho do reator, ocasionado pelo acúmulo inicial de ácido e simultânea redução na produção de metano, mas não levou a acidificação do filtro.

A partir do 312° dia, foi verificado que a concentração de ácido acético no efluente do filtro operado em temperatura de 65°C, diminuiu com o tempo, atingindo concentração em torno de 69 mg.L⁻¹ no final da fase II, Figura 5.17.

A concentração de ácido acético também sofreu um acréscimo quando Ahn & Forster (2002) operando um filtro anaeróbio aumentaram a temperatura de 55°C para 65°C. Além disso, verificaram também diminuição gradual na concentração de ácido acético, quando a temperatura permaneceu em 65°C, demonstrando que os microrganismos termofílicos são capazes de se adaptarem às altas temperaturas em poucos dias de aclimação.

No efluente do filtro, o ácido propiônico passou a ser detectado em maior concentração após o aumento da temperatura, variando de 0,7 mg.L⁻¹ a 3,9 mg.L⁻¹. Os ácidos butírico e isovalérico passaram a ser detectados após o aumento da temperatura de 55°C para 65°C, variando de 0,1 mg.L⁻¹ a 1,2 mg.L⁻¹ e 0,2 mg.L⁻¹ a 0,6 mg.L⁻¹, respectivamente, Figura 5.17.

As Figuras 5.8 a 5.17 representam a variação da DQO total, alcalinidade, pH, ácidos voláteis, sólidos suspensos totais e voláteis, afluente e efluente, bem como, a eficiência de remoção em termos de DQO e a concentração de metano no biogás. Por conseguinte, são apresentadas as concentrações de AGV (ácidos acético, propiônico, butírico e isovalérico) no afluente e efluente do filtro, obtidos por cromatografia gasosa.

A Tabela 5.6. apresenta os valores mínimos e máximos, valores médios, desvio padrão e números de observações dos parâmetros monitorados durante a primeira e segunda fase de operação do reator anaeróbio.

FIGURA 5.8. Valores das concentrações de DQO na água residuária sintética (ARS) e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.

FIGURA 5.9. Valores percentuais de remoção de DQO (%) no reator anaeróbio, considerando as diferentes fases de operação.

FIGURA 5.10. Valores das concentrações de alcalinidade total na água residuária sintética (ARS) e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.

FIGURA 5.11. Valores de pH na água residuária sintética e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.

FIGURA 5.12. Valores das concentrações de ácidos voláteis na água residuária sintética(ARS) e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.

FIGURA 5.13. Valores das concentrações de gás metano, considerando as diferentes fases de operação.

FIGURA 5.14. Valores das concentrações de sólidos suspensos totais na água residuária sintética (ARS) e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.

FIGURA 5.15. Valores das concentrações de sólidos suspensos voláteis na água residuária sintética (ARS) e no efluente do filtro, considerando as diferentes fases de operação.

FIGURA 5.16. Concentrações de ácidos acético, propiônico, butírico e isovalérico determinados por cromatografia gasosa em amostras da água residual sintética (ARS) na fase I e II.

FIGURA 5.17. Concentrações de ácidos acético, propiônico, butírico e isovalérico determinados por cromatografia gasosa em amostras do efluente do filtro na fase I e II.

TABELA 5.6 - Valores mínimos e máximos, média e desvio padrão (S), número de observações (n) dos resultados obtidos na caracterização da água residuária sintética (ARS) e do efluente do reator anaeróbio durante a primeira e segunda fase de operação.

Parâmetros	Água residuária sintética (ARS)		Efluente do Filtro	
	mínimo-máximo média±S (n)	mínimo-máximo média±S (n)	mínimo-máximo média±S (n)	mínimo-máximo média±S (n)
	Fase I	Fase II	Fase I	Fase II
Temperatura	55°C	65°C	55°C	65°C
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	1010 - 2082 1566± 226 (69)	1360 - 1821 1578± 129 (20)	504 - 1878 1053± 279 (69)	854 - 1443 1094± 166 (20)
Eficiência de remoção (%)	-----	-----	17 – 70 36± 9 (62)	13 – 44 31± 7 (44)
pH	6,1 – 8,9 7,4± 0,2 (99)	6,2 – 8,5 7,4± 0,3 (46)	6,6 – 8,5 7,8± 0,2 (99)	7,3 – 9,0 7,9± 0,3 (46)
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	93 – 338 188± 43 (69)	101 – 356 225± 65 (20)	376 – 627 466± 32 (69)	280 – 539 387± 53 (20)
Ácidos	21 – 265 104± 55 (69)	42 – 151 97± 27 (20)	15– 195 98± 23 (69)	48 – 165 107± 30 (20)
SSV (mg.L ⁻¹)	18 – 146 57± 15 (69)	22 – 115 57± 23 (20)	15 – 450 108± 50 (69)	54 – 126 78± 14 (20)
SST (mg.L ⁻¹)	28 – 198 78± 23 (69)	28 – 176 91± 32 (20)	22 – 483 133± 48 (69)	70 – 130 89± 13 (20)
CH ₄ (μmol.mL ⁻¹)	-----	-----	1,7 – 5,6 3,0± 1 (69)	0,8 – 3,0 1,6± 1 (21)

5.3.2. Análises Microbiológicas

5.3.2.1. Fase I

A investigação experimental iniciou-se com a inoculação apenas do filtro anaeróbio. Os exames microbiológicos do lodo foram realizados apenas com intuito de acompanhar o desenvolvimento da microbiota durante a operação. Vale ressaltar, que, para estudo específico dos microrganismos termofílicos envolvidos no processo, seria necessário um acompanhamento mais detalhado e a realização de exames específicos, que não eram os principais objetivos deste trabalho de pesquisa.

O lodo utilizado como inóculo era granulado, com morfologias celulares diversificadas, composto por microrganismos semelhantes à *Methanosaeta* sp. e *Methanosarcina* sp, como pode ser visto na Figura 5.18.

FIGURA 5.18 -Exame microscópico do inóculo: semelhantes à *Methanosaeta* sp.(a) e *Methanosarcina* sp. (b).

Após 24 dias de operação do filtro, foi feita microscopia óptica e observou-se a presença de células semelhantes à *Methanosaeta* sp. e sarcina com fluorescência, com predomínio da primeira, como pode ser visto na Figura 5.19 (a) e (d). Verificou-se ainda a presença de bacilos curvos semelhantes às bactérias redutoras de sulfato (Figura 5.19 c). Estas bactérias, anaeróbias estritas, são consideradas como um grupo muito versátil, capazes de utilizar uma imensa variedade de substratos (RINZEMA, 1988). Foi observado também no exame

microbiológico do lodo coletado no 35º dia de operação do filtro, a presença de células semelhantes à *Methanobrevibacter* fluorescentes (Figura 5.19 b).

FIGURA 5.19- Células semelhantes à: *Methanosaeta* sp.(a), *Methanobrevibacter* sp. fluorescente (b), Bacilos curvos (c) e *Methanosarcina* sp. fluorescente (d).

No dia 60º de operação foi coletado novamente lodo e pela microscopia verificou-se a presença de células em formato semelhantes à bacilos e *Methanosarcina* sp. A maioria dos bacilos e sarcina não apresentava boa fluorescência (Figura 5.20 a e b). A concentração de metano diminuiu de $5 \mu\text{mol.mL}^{-1}$ para $2 \mu\text{mol.mL}^{-1}$. O aumento do volume de licor negro, ocorrido a partir do 24º dia de operação, talvez tenha favorecido as bactérias redutoras de sulfato, que competem com as metanogênicas pelo mesmo substrato, H_2 e acetato. Vale salientar, que o licor negro possui sulfeto, além de componentes derivados da lignina, taninos, resinas constituintes da madeira entre outros compostos de difícil degradação. Portanto, com o aumento do volume de licor negro, resultou no aumento da carga orgânica, dificultando ainda mais a degradação desses compostos pelos microrganismos termofílicos.

FIGURA 5.20. Células em formato semelhante à bacilos (a) e *Methanosarcina* sp (b).

Os exames microscópicos das amostras de lodo coletados nos dias 96°, 124°, 155°, 188°, 215°, 244° e 267°, indicaram a presença de vários organismos semelhantes à bacilos e cocos, alguns filamentos não fluorescentes agrupados, relacionados ao gênero *Methanosaeta* sp. Além disso, visualizou-se células em formato semelhantes à cocobacilos e bacilos fluorescentes relacionados ao grupo metanogênico (Figura 5.21 a, b, c e d).

FIGURA 5.21 – Células em formato semelhantes à: *Methanosaeta* sp. (a), cocos (b), cocobacilos (c) e bacilos diversos (d).

5.3.2.2. Fase II

O monitoramento microbiológico foi feito após alteração na temperatura de 55°C para 65°C, utilizando microscopia óptica.

No 292º dia de operação, verificou-se que os organismos semelhantes ao gênero *Methanosarcina* sp. diminuíram na temperatura de 65°C e a fluorescência ficou tênue. Nesta fase houve acúmulo de ácido acético e o gênero *Methanosarcina* sp. tem menor afinidade por este ácido do que o gênero *Methanosaeta* sp, porém, possui maior taxa de utilização específica (Figura 5.22 a,b).

A concentração de gás metano diminuiu de 3,4 $\mu\text{mol.mL}^{-1}$ para 2,1 $\mu\text{mol.mL}^{-1}$, imediatamente após o aumento da temperatura de 55°C para 65°C. Observou-se, que a concentração de ácidos voláteis também sofreu acréscimo com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura afetou o consórcio microbiano, mas não prejudicou o desempenho global do filtro anaeróbio. Provavelmente, houve um imediato distúrbio no balanço entre fermentativas, microrganismos produtores de ácidos e consumidores de ácidos envolvidos na metanogênese. Ahring *et al* (2001) observaram o mesmo comportamento. Além disso, estes autores concluíram que o aumento na concentração de ácidos voláteis e a queda simultânea na produção de metano indicam que a degradação de ácidos voláteis e o consórcio metanogênico foram afetados pelo aumento na temperatura e que essas populações são incapazes de balancear a atividade da população fermentativa. Por outro lado, a alta temperatura operacional não reduziu significativamente a eficiência da hidrólise microbiana e fermentativa. O fato da capacidade de acidificação das populações fermentativas e hidrolíticas não terem sido significativamente afetadas pode, provavelmente, ser explicado por uma maior taxa metabólica de populações termofílicas e extremófilas de bactérias hidrolíticas e fermentativas com aumento da temperatura (AHRIN *et al.*, 2001).

Depois de 64 dias de operação em temperatura de 65°C, os microrganismos termofílicos foram capazes de recuperar a atividade metanogênica. Durante 10 dias, os microrganismos termofílicos passaram por um período de adaptação, quando foram submetidos à temperatura de 65°C. A concentração de metano começou a aumentar gradativamente depois da adaptação, até atingir a concentração média de 3 $\mu\text{mol.mL}^{-1}$.

Vale ressaltar que o substrato não foi suplementado com vitaminas para fortalecer as metanogênicas anaeróbias, quando ocorreu a mudança na temperatura. Na prática não é viável oferecer todas as condições ótimas para o desenvolvimento dos microrganismos, pois os custos seriam mais elevados e a operação necessitaria de controle rigoroso, para manter todos os parâmetros nas faixas ótimas. A adaptação gradativa dos microrganismos termofílicos à temperatura de 65°C, possibilitou uma avaliação melhor do desempenho do filtro, quanto a sua flexibilidade, frente às variações operacionais repentinas. Através do exame microscópico do lodo no 332º dia de operação, conforme apresentado na Figura 5.22 c e d, observamos novamente a presença de células em formato semelhantes à *Methanosaeta* sp., bacilos, cocos e sarcinas.

Segundo Lau & Fang (1997), baseado em resultados de outros autores, o efeito da temperatura dependerá do tempo de exposição e da composição bacteriana do lodo. Para Ahn & Forster (2002), os microrganismos termofílicos parecem ser mais resistentes ao aumento de temperatura do que os mesofílicos.

FIGURA 5.22. Células semelhantes à: *Methanosaeta* sp. (a), *Methanosarcina* sp. com fluorescência própria (b) (logo após aumento da temperatura de 55°C para 65°C), *Methanosaeta* sp., bacilos e cocos (c) e *Methanosarcina* sp. (d) (depois de 64 dias em temperatura de 65°C).

5.4. Reator Aeróbio Termofílico

Para facilitar a apresentação e discussão, os resultados obtidos no monitoramento do reator aeróbio termofílico operado em bateladas sequenciais também foram divididos em duas fases. A primeira fase corresponde ao período de 154 dias, quando o reator aeróbio trabalhou com temperatura de 55°C e tempo de ciclo de 12 horas e 18 horas. A segunda fase correspondeu a 95 dias e caracterizou-se pela operação do reator aeróbio em temperatura de 65°C e tempo de ciclo de 18 horas e 24 horas.

Vale ressaltar que o reator aeróbio foi alimentado com o efluente do filtro e sua partida ocorreu 114 dias após o início da operação do reator anaeróbio.

5.4.1. Análises físico-químicas e cromatográficas

5.4.1.1. Fase I

Após 113 dias de operação filtro anaeróbio, o reator aeróbio foi inoculado com lodo mesofílico, obtido de reator de lodos ativados operando em escala real, em uma indústria de papel e celulose. O objetivo de utilização do inóculo desta indústria foi otimizar a adaptação do lodo ao efluente do filtro anaeróbio. A temperatura não foi aumentada gradualmente para adaptar o lodo.

Desde o início da operação do reator aeróbio, a vazão de ar foi controlada por rotâmetro e a concentração de oxigênio dissolvido variou entre 5 e 6 mg.L⁻¹. Esses valores são considerados elevados, quando comparados aos valores normalmente recomendados na literatura (> 1,5 mg.L⁻¹). Os valores altos de OD foram devido a grande vazão de ar fornecida ao reator aeróbio, necessária para manter uma mistura eficiente de sólidos e substrato.

O reator aeróbio foi operado com tempo de ciclo de 12 e 18 horas, por 39 dias e 73 dias, respectivamente; somando-se um total de 154 dias operado em temperatura de 55°C. Os tempos de aeração e sedimentação variaram em cada ciclo, conforme apresentados na Tabela 4.4.

Nos primeiros 40 dias de operação (entre 114° e 153° dia), a DQO efluente foi maior que a afluenta. A concentração média afluenta foi de $1142 \pm 219 \text{ mg.L}^{-1}$ e a concentração média efluente foi de $1395 \pm 274 \text{ mg.L}^{-1}$. Esse comportamento provavelmente está relacionado com o período de aclimação do lodo mesofílico às condições termofílicas.

Após 154 dias da inoculação do reator aeróbio a DQO efluente começou a apresentar valores inferiores a DQO afluenta. Entre os dias 154 e 177, a DQO de entrada e de saída do reator permaneceram sempre no patamar médio de $931 \pm 140 \text{ mg.L}^{-1}$ e $798 \pm 255 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. No dia 166, a concentração de SSV no efluente atingiu um pico de 154 mg.L^{-1} e a eficiência de remoção de DQO diminuiu de 19% para 9%. A eficiência de remoção média em termos de DQO do reator aeróbio (dias 154 a 177) manteve-se em 14% (Figura 5.24).

No efluente do reator aeróbio, a concentração média de sólidos suspensos voláteis foi de $87 \pm 35 \text{ mg.L}^{-1}$ (entre os dias 154 e 177), quando o reator trabalhou com tempo de ciclo de 12 horas e tempo de sedimentação de 3 horas. Inicialmente a perda de sólidos foi reduzida de $87 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}}.\text{L}^{-1}$ para $75 \text{ mgSSV}_{\text{efluente}}.\text{L}^{-1}$ com o aumento do tempo de sedimentação de 3 horas para 6 horas.

As concentrações de sólidos suspensos voláteis no efluente do reator aeróbio são mostrados na Figura 5.29.

No dia 178 foi observado pico na DQO de entrada (1678 mg.L^{-1}), devido a alterações momentâneas na eficiência de remoção de DQO do filtro anaeróbio. Entretanto, notou-se também que as variações da concentração afluyente do reator aeróbio provocaram um aumento na perda de sólidos no efluente, atingindo 105 mg.L^{-1} , com média de $73 \pm 21 \text{ mg.L}^{-1}$ até o dia 193. Vale ressaltar que o afluyente do reator de lodos ativados é totalmente dependente do desempenho do filtro anaeróbio.

Considerando os resultados obtidos para a concentração de sólidos suspensos voláteis no licor misto, na operação do RBS com tempo de sedimentação de 3 horas, os valores observados foram diminuindo desde a partida até o dia 177, atingindo 1582 mg.L^{-1} . A partir daí, com o tempo de sedimentação de 6 horas, os resultados tiveram uma pequena melhora, permanecendo em $1677 \text{ mg SSV}_{\text{LM}} .\text{L}^{-1}$ até o dia 193 (Figura 5.30). A perda diminuiu, mas ainda continuou existindo até o final do ciclo de 12 horas.

Quando o reator aeróbio passou a operar com o tempo de sedimentação de 6 horas, a eficiência de remoção de DQO aumentou de 14% para 22%.

Com a intenção de melhorar o desempenho do reator aeróbio, no dia 194 o tempo de ciclo foi aumentado de 12 horas para 18 horas, com tempo de sedimentação de 9 horas. Observou-se que entre os dias 194 e 226, a eficiência de remoção de DQO aumentou em 9% e manteve-se em 29%. As concentrações de sólidos suspensos voláteis no efluente diminuíram de 73 mg.L^{-1} para 38 mg.L^{-1} , como pode ser visto na Figura 5.29.

Em relação à concentração de sólidos suspensos totais, no efluente do reator aeróbio (entre os dias 194 e 226), foi verificada uma variação de 35 a 84 mg.L^{-1} , com média de $54 \pm 8 \text{ mg.L}^{-1}$. Estes valores ficaram abaixo dos encontrados por Thipathi & Allen (1998), quando operaram um reator aeróbio em bateladas sequenciais em temperatura de 55°C . Os autores obtiveram média de $90 \pm 11 \text{ mg.L}^{-1}$ de sólidos suspensos totais no efluente.

Entre os dias 194 e 226, apesar da perda média de biomassa ter diminuído, continuou existindo até o final do período, atingindo concentrações de SSV no licor misto de 922 mg.L^{-1} (Figura 5.30).

Com intuito de manter a concentração de SSV no licor misto igual ou acima de 1500 mg.L^{-1} , no dia 227 ocorreu a segunda inoculação do reator aeróbio. O lodo mesofílico foi coletado em reator de lodos ativados na estação de tratamento da indústria de papel e celulose (VCP-Votorantim Celulose e Papel-Luís Antônio-SP), assim como o primeiro inóculo.

Logo que ocorreu a segunda inoculação do reator aeróbio, foi observado um pico de 160 mg.L^{-1} na concentração de SSV no efluente e a eficiência de remoção de DQO diminuiu para 6%. Estes resultados provavelmente estão relacionados com o período de adaptação do consórcio aeróbio ao efluente utilizado e à temperatura termofílica. Posteriormente, constatou-se que, após 28 dias de operação, a concentração de SSV no efluente atingiu média de 78 mg.L^{-1} . A partir do dia 255, a eficiência de remoção de DQO aumentou para 31%, permanecendo neste patamar até o dia 267, quando ocorreu o final da fase I.

A concentração de SSV no licor misto atingiu um pico de 2428 mg.L^{-1} logo após a inoculação. A concentração média de SSV_{LM} foi de $1627 \pm 105 \text{ mg.L}^{-1}$ e 1807 mg.L^{-1} , quando o reator aeróbio foi operado com tempo de ciclo de 12 e 18 horas, respectivamente.

Thipathi & Allen (1998) também observaram que a concentração de SSV no licor misto do reator aeróbio em batelada seqüencial operado em temperatura termofílica (55°C e 60°C) foi bem menor que em temperatura mesofílica (35°C). Segundo estes autores, a diferença de SSV no licor misto entre reatores aeróbios mesofílicos e termofílicos, pode ser devida a desigualdades na estrutura da comunidade microbiana do lodo gerado sob condições mesofílicas e termofílicas. Isto poderia ser uma possível explicação para a incompleta sedimentação e/ou deterioração do lodo, que é observado em altas temperaturas.

Segundo Suvilampi (2003), baseado em resultados de outros autores, os altos valores de DQO no efluente de reatores aeróbios, estão diretamente relacionados com a composição da água residuária que alimenta o reator, a alta densidade de bactérias livres e a fraca formação de floco e, com alta concentração de substâncias complexas.

Para tempo de ciclo de 12 horas (entre os dias 154 e 193) a concentração de ácidos no efluente variou entre 50 e 86 mg.L⁻¹. Neste período a alcalinidade variou de 266 a 381 mg.L⁻¹. Quando o tempo de ciclo passou para 18 horas (dias 194 e 267), as concentrações foram de 42 a 74 mg.L⁻¹ para ácidos voláteis e de 302 a 500 mg.L⁻¹ para alcalinidade. Estes resultados, como pode ser visto nas Figuras 5.27 e 5.25, demonstraram que na operação do RBS com tempo de ciclo de 18 horas, os valores encontrados foram melhores em comparação ao ciclo de 12 horas.

Com tempo de ciclo de 18 horas, o reator aeróbio apresentou maior eficiência de remoção de DQO (30%) em comparação ao tempo de ciclo de 12 horas com tempo de sedimentação de 3 horas (14%) e 6 horas (22%), respectivamente.

Os valores de pH no efluente variaram de 7,4 a 8,7 com tempo de ciclo de 12 horas (entre os dias 154 e 193) e 7,9 a 8,9 com tempo de ciclo de 18 horas (entre os dias 194 e 267). Além disso, observou-se que na maior parte da etapa 1, o pH manteve-se em torno de 8,3, (Figura 5.26).

As concentrações de ácido acético e propiônico detectadas no efluente do reator aeróbio na fase I variaram de 18 a 63 mg.L⁻¹ e 0,3 a 1,04 mg.L⁻¹, respectivamente. Os ácidos butírico e isovalérico não foram detectados por cromatografia gasosa (Figura 5.31).

5.4.1.2. Fase II

No dia 268, o reator aeróbio foi submetido à temperatura de 65°C e operou com tempo de ciclo de 18 horas por 39 dias e 24 horas por 56 dias.

Nessa fase, as concentrações de oxigênio dissolvido oscilaram entre 4 mg.L⁻¹ e 5 mg.L⁻¹, constatando diminuição nos seus valores, quando a temperatura foi aumentada de 55°C para 65°C. Tripathi & Allen (1999) também verificaram queda na concentração de oxigênio quando a temperatura foi aumentada (4,8 mg.L⁻¹ a 35°C para 2,5 mg.L⁻¹ a 60°C). Considerando-se que há diminuição na concentração de saturação do oxigênio dissolvido com o aumento da temperatura, este é um resultado esperado.

A eficiência de remoção de DQO diminuiu de 31% para 24%, logo após a temperatura ter sido alterada para 65°C, e depois de 9 dias caiu para 17% (Figura 5.24). Constatou-se também aumento na concentração de SSV no efluente de 46 mg.L⁻¹ para 82 mg.L⁻¹, depois de 9 dias (Figuras 5.29).

Depois que a temperatura foi aumentada de 55°C para 65°C, as concentrações de SSV no licor misto diminuíram, imediatamente, de 2050 para 1750 mg.L⁻¹. A perda de biomassa foi de aproximadamente de 300 mg.L⁻¹.

No efluente do reator aeróbio, foram detectados ácidos por cromatografia gasosa, após a mudança da temperatura de 55°C para 65°C. Durante os primeiros 25 dias verificou-se que as concentrações de ácido acético variaram de 48 a 79 mg.L⁻¹ e ácido propiônico de 0,77 a 1,20 mg.L⁻¹. Deve-se salientar que o ácido propiônico foi detectado em análises anteriores em concentrações menores na fase I, conforme observou-se na Figura 5.31. Além disso, verificou-se que a concentração de ácido acético aumentou de 36 mg.L⁻¹ na fase I (55°C) para 69 mg.L⁻¹ na fase II (65°C). Esses resultados coincidem com os obtidos por Tripathi & Allen (1998) que constataram aumento na concentração de ácidos após aumento da temperatura de 55°C para 60°C.

A oscilação na eficiência de remoção de DQO e a perda de SSV no efluente do reator aeróbio, provavelmente estão relacionadas a adaptação dos microrganismos à nova temperatura termofílica de 65°C. Segundo Barr *et al.* (1996), a temperatura de operação de sistemas de lodos ativados pode afetar a atividade microbiana, as taxas de transferência de oxigênio e as características de sedimentação do lodo, podendo influenciar na eficiência global do processo de tratamento.

Entre os dias 282 e 286, a eficiência de remoção de DQO foi aumentando gradualmente de 17% para 26% e depois de 21 dias trabalhando com temperatura de 65°C, atingiu 42%.

No dia 291 o reator aeróbio apresentou novamente instabilidade. A eficiência de remoção de DQO diminuiu novamente, chegando a 20%. Além disso, foi observado aumento na concentração de SSV no efluente, de 52 mg.L⁻¹ para 71 mg.L⁻¹. Foi verificada diminuição da alcalinidade do reator aeróbio de 419 mg.L⁻¹ para 373 mg.L⁻¹. Constatou-se também que, a concentração de ácidos no efluente atingiu um pico de 77 mg.L⁻¹. Pela análise cromatográfica, a concentração de ácido acético foi de 79 mg.L⁻¹ e ácido propiônico foi detectado em concentração de 1,2 mg.L⁻¹.

Desde a mudança na temperatura, no dia 268, a perda de biomassa continuou existindo até o dia 307 e a concentração de SSV no licor misto atingiu 740 mg.L⁻¹ (Figura 5.30).

Segundo Jahren *et al.* (2002), a pequena formação de biomassa em reatores de lodos ativados poderia ser justificada por duas hipóteses: baixas taxas de carregamento (2,5 kg DQO.m⁻³.d⁻¹ a 3,5 kg DQO.m⁻³.d⁻¹) ou limitação de nutrientes. Estes autores relatam que a relação DQO:N:P de 100:2,2:0,5 indicou possibilidade de deficiência em nitrogênio e fósforo no reator, causando baixa produção de lodo e redução na eficiência de remoção. Vale ressaltar que no presente trabalho não houve adição de nutrientes entre o reator anaeróbio e o aeróbio, sendo o afluente do reator de lodos ativados dependente do desempenho do filtro anaeróbio ascendente.

Com o intuito de manter a concentração de SSV no licor misto igual ou maior do que 1500 mg.L^{-1} , no dia 307 o reator aeróbio foi inoculado novamente com lodo mesofílico. O lodo com o qual o reator aeróbio foi inoculado foi o mesmo utilizado nas inoculações anteriores.

Depois da terceira inoculação, a eficiência de remoção de DQO piorou devido a adaptação do lodo mesofílico às condições termofílicas. A concentração de SSV no efluente variou de 77 mg.L^{-1} a 115 mg.L^{-1} , tendo um pico de 175 mg.L^{-1} logo após a inoculação. A eficiência de remoção de DQO diminuiu de 18% para 7%.

Após 12 dias de operação, a eficiência de remoção de DQO atingiu 33%. A concentração média de ácidos e de alcalinidade no efluente foi de $61 \pm 16 \text{ mg.L}^{-1}$ e de $354 \pm 38 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Os valores de pH no efluente variaram de 7,8 a 9,2 e a concentração de SSV no licor misto permaneceu em torno de 1782 mg.L^{-1} .

Os valores de pH efluente sofreram um acréscimo com o aumento da temperatura de 55°C para 65°C (Figura 5.26). O mesmo comportamento foi encontrado por Tripathi & Allen (1998), quando trataram efluente de polpa celulósica branqueada em reator aeróbio em batelada seqüencial com temperatura de 55°C e 60°C .

Segundo Tripathi & Allen (1998), o aumento sistemático dos valores de pH em reatores aeróbios operados em altas temperaturas está relacionada com a presença de biomassa. De acordo com esses autores, experimentos realizados em batelada para diferentes temperaturas (10°C e 60°C), sem a presença de biomassa no reator aeróbio, indicaram que os valores de pH diminuíram ligeiramente de 7,0 para 6,6 com o aumento da temperatura de 10°C para 60°C .

O reator aeróbio apresentou aumento na eficiência de remoção de DQO após a terceira inoculação, contudo, posteriormente, houve queda na eficiência de remoção e nova instabilidade. No dia 323 foi verificado que a eficiência de remoção de DQO decresceu durante 2 dias e que no dia 326 a queda foi drástica (33% para 8%). Na tentativa de buscar o equilíbrio do reator aeróbio no dia 327 aumentou-se o tempo de ciclo de 18 horas para 24 horas.

Vale salientar que quando a eficiência de remoção de DQO diminuiu para 8%, a concentração de SSV no efluente chegou a 113 mg.L⁻¹ e a de SSV no licor misto foi de 742 mg.L⁻¹. A concentração de ácido subiu de 53 mg.L⁻¹ para 102 mg.L⁻¹ e a alcalinidade diminuiu de 322 mg.L⁻¹ para 275 mg.L⁻¹. Além disso, a análise de cromatografia gasosa, detectou que a concentração de ácido acético subiu de 43 para 77 mg.L⁻¹ e de ácido propiônico de 0,46 mg.L⁻¹ para 0,97 mg.L⁻¹.

A partir do dia 327, o reator aeróbio operou durante 36 dias consecutivos, com tempo de ciclo de 24 horas e de sedimentação de 12 horas. Depois de 20 dias, a eficiência de remoção de DQO aumentou de 8% para 13% e a concentração de SSV no efluente diminuiu de 115 mg.L⁻¹ para 71 mg.L⁻¹. As concentrações de ácido acético e propiônico diminuíram de 77 mg.L⁻¹ para 61 mg.L⁻¹ e de 1,0 mg.L⁻¹ para 0,72 mg.L⁻¹, respectivamente.

No efluente do reator aeróbio foram detectados ácidos por cromatografia gasosa, depois da alteração do tempo de ciclo de 18 horas para 24 horas. Foram identificados os ácidos acético e o propiônico em concentrações de 61 mg.L⁻¹ e 0,7 mg.L⁻¹, respectivamente (Figura 5.31). Os ácidos butírico e o isovalérico passaram a ser detectados na fase II, variando de 0,2 a 1,3 mg.L⁻¹. O mesmo foi observado por Carmo (2004), quando aumentou a temperatura de 47,5°C para 57°C.

No dia 339, o reator aeróbio demonstrou um aparente desequilíbrio. Em relação à concentração de sólidos suspensos voláteis, no efluente do reator aeróbio, foi verificado aumento de 71 mg.L⁻¹ para 119 mg.L⁻¹. Depois de seis dias, ocorreu diminuição desse valor permanecendo em torno de 70 mg.L⁻¹ até o final da fase II.

Entre os dias 345 e 363, a eficiência de remoção de DQO ficou oscilando em torno de 16%. No dia 364 ocorreu o encerramento da operação com o sistema de reatores, devido problemas sucessivos no sistema de aquecimento.

No presente trabalho, um dos maiores problemas encontrados no tratamento biológico aeróbio termofílico foi à diminuição constante da concentração de SSV no licor misto, em ambas as temperaturas estudadas. Este fato pode estar relacionado

com a defloculação dos lodos ativados que ocorreu durante a operação do reator, resultando em sedimentação insatisfatória e perda de biomassa no efluente.

De acordo com Bitton (1995) a sedimentação insatisfatória pode ser causada por mudanças repentinas nos parâmetros físicos (temperatura, pH), ausência de nutrientes e presença de compostos de difícil degradação, as quais podem causar defloculação nos lodos ativados. Portanto, no presente trabalho, alguns fatores citados acima podem ter contribuído para que a sedimentação do lodo não fosse satisfatória. A água residuária sintética é composta por licor negro (tem alguns compostos de difícil degradação) e a temperatura era elevada.

Para Jahren *et al.* (2002) pode haver frações orgânicas na água residuária que são menos biodegradáveis em altas temperaturas, dificultando o tratamento aeróbio.

A maioria dos pesquisadores tem reportado que as bactérias termofílicas aeróbias falham na agregação, durante a operação dos reatores; sendo a separação da biomassa, do efluente tratado, um critério chave para o projeto (LAPARRA & ALLEMAN, 1999). Entretanto, de acordo com Laparra & Alleman (1999), as opiniões entre os pesquisadores em relação à formação de floco aeróbio termofílico têm sido divergentes: alguns pesquisadores têm reportado a formação de floco termofílico como mediana (STOVER & SAMUEL, 1997) enquanto outros consideram-na satisfatória (GEHM, 1996 *apud* BARR, 1996; BARR *et al.*, 1996). Logo, os fatores que contribuíram para esses resultados diferenciados entre experimentos de vários autores em relação à sedimentação em processos biológicos aeróbios termofílicos não estão bem claros.

É importante esclarecer que o equilíbrio dinâmico aparente do processo aeróbio é reflexo das interações de espécies bacterianas que promovem as condições ótimas para o metabolismo. Portanto, a formação de produtos por um determinado grupo bacteriano é regulada pela utilização destes produtos por outro grupo de bactérias. Todos os processos de crescimento de microrganismos são dependentes de reações químicas e as velocidades destas reações são influenciadas pela temperatura. A temperatura é um dos fatores ambientais que influenciam o crescimento e a sobrevivência de qualquer organismo. Os microrganismos que crescem em temperaturas elevadas apresentam características metabólicas que promovem reações

celulares catalizadas ou não por enzimas. A uma certa temperatura, proteínas, ácidos nucléicos, enzimas e outros componentes celulares são sensíveis, podendo ser irreversivelmente desnaturados (BROCK, 1994).

Segundo Wiegel (1995), é provável que os microrganismos termofílicos possuam dois conjuntos enzimáticos, em que a síntese das enzimas é regulada pela temperatura, o que possibilitaria o crescimento das células em duas diferentes faixas de temperatura. De qualquer modo, é necessário enfatizar que nem todos os organismos de um grupo são capazes de crescer perto do limite superior para este mesmo grupo. Usualmente, somente algumas espécies ou gêneros são capazes de se desenvolver com sucesso perto do limite superior de temperatura.

Para Barr *et al.* (1996), na maioria dos trabalhos de pesquisa com alguma tentativa para estudar o efeito da temperatura no desempenho dos reatores aeróbios, a comparação de resultados não foi possível pelas diferenças das fontes de inóculo, dos períodos de aclimação na operação à altas temperaturas e das taxas nas quais a mudança de temperatura foi introduzida. Além disso, diferenças nas variáveis inerentes a investigação experimental, como batelada versus alimentação contínua, escala de laboratório versus escala piloto, tipo de água residuária (licor negro, Kraft, sulfito, sintético, real), bem como tempo de retenção hidráulica e idade do lodo tornam comparações diretas difíceis.

Para as indústrias de papel e celulose, Thipathi & Allen (1998) consideram que desde que o tratamento aeróbio termofílico do efluente foi inicialmente pesquisado, pouca informação está disponível sobre a aplicabilidade desse sistema.

As Figuras 5.23 a 5.31 representam, graficamente, o comportamento do reator aeróbio. Cada gráfico está dividido por linhas pontilhadas na vertical, que correspondem ao período que ocorre cada tempo de ciclo (parte superior do gráfico; exemplo ciclo 12 h) e seu respectivo tempo de sedimentação (parte inferior do gráfico, exemplo 3h). As Tabelas 5.7 e 5.8 apresentam os valores mínimos, máximos, médios, desvio padrão e números de observações de cada um dos parâmetros monitorados, quando o reator foi operado em temperatura de 55°C e 65°C.

FIGURA 5.23 - Concentração de DQO no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.

FIGURA 5.24 - Eficiência de remoção em termos de DQO para o reator aeróbio em relação ao tempo de operação.

FIGURA 5.25 - Concentração de alcalinidade total no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação

FIGURA 5.26 - pH no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.

FIGURA 5.27 – Concentração de ácidos voláteis no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.

FIGURA 5.28 - Concentração de sólidos suspensos totais no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.

FIGURA 5.29 - Concentração de sólidos suspensos voláteis no afluente e efluente do reator aeróbio em relação ao tempo de operação.

FIGURA 5.30 – Concentração média de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto em relação ao tempo de operação.

FIGURA 5.31. Concentrações de ácidos acético e propiônico determinados por cromatografia gasosa em amostras do efluente do reator aeróbio na fase I e II.

TABELA 5.7 - Valores mínimos e máximos, média e desvio padrão (S), número de observações (n) dos resultados obtidos na caracterização do efluente do reator aeróbio (RBS) durante a fase I.

Parâmetros	Efluente do RBS		
	Fase I - 55°C		
	Tempo de ciclo (horas)		
	12		18
	Tempo de sedimentação		Tempo de sedimentação
	3 horas	6 horas	9 horas
	mínimo-máximo	mínimo-máximo	mínimo-máximo
	média±S (n)	média±S (n)	média±S (n)
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	526 – 1401 798±255 (8)	642 – 1074 879±136 (6)	550 – 1170 758±172 (11)
Eficiência de remoção (%)	4 – 20 14±4 (8)	17 – 28 22±4 (6)	6 – 46 30±9 (11)
pH	7,4 – 8,7 8,3±0,3 (31)	7,8 – 8,6 8,4±0,1 (12)	7,9 – 8,9 8,5±0,2 (8)
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	290 – 357 323±20 (8)	266 – 314 284±19 (6)	271 – 500 340±71 (11)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	53 – 83 69±9 (8)	50 – 86 67±11 (6)	47 – 74 56±9 (11)
SSV (mg.L ⁻¹)	57 – 154 87±36 (5)	44 – 105 72±23 (4)	23 – 160 65±42 (9)
SST (mg.L ⁻¹)	67 – 172 100±36 (5)	69 – 131 93±22 (4)	35 – 176 76±40 (9)
SSV _{LM} (mg.L ⁻¹)	1436 – 1644 1564±64 (5)	1437 – 1706 1627±105 (4)	922 – 2428 1807±451 (9)

TABELA 5.8 – Valores mínimos e máximos, média e desvio padrão (S), número de observações (n) dos resultados obtidos na caracterização do efluente do reator aeróbio (RBS) durante a fase II.

Parâmetros	Efluente do RBS					
	Fase II – 65°C					
	Tempo de ciclo (horas)					
	18			24		
	Tempo de sedimentação			Tempo de sedimentação		
	9 horas			12 horas		
	mínimo-máximo	média±S	(n)	mínimo-máximo	média±S	(n)
DQO _{total} (mg.L ⁻¹)	737 – 1211	953±142	(13)	728 – 1015	839±97	(8)
Eficiência remoção (%)	7 – 43	20±8	(13)	8 – 19	16±2	(8)
pH	8,2 – 9,2	8,6±0,1	(29)	8,3 – 8,9	8,6±0,2	(16)
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	300 – 419	356±34	(13)	268 – 390	335±41	(8)
Ácidos (mg.L ⁻¹)	35 – 77	61±16	(13)	57 – 102	70±8	(8)
SSV (mg.L ⁻¹)	34 – 175	73±37	(10)	51 – 133	90±30	(6)
SST (mg.L ⁻¹)	54 – 184	87±35	(10)	53 – 137	103±34	(6)
SSV _{LM} (mg.L ⁻¹)	742 – 2412	1586±510	(10)	578 – 1512	1074±314	(6)

5.4.2. Análises Microbiológicas

5.4.2.1. Fase I

O lodo utilizado nesta fase apresentava boa flocculação e havia sido coletado em reator de lodos ativados mesofílico na estação de tratamento da indústria de papel e celulose. No inóculo do reator aeróbio foram observados protozoários, rotíferos, livres nadantes e bactérias, Figura 5.32.

FIGURA 5.32 – Morfologias observadas no inóculo do reator aeróbio em microscópio óptico: Protozoário (a), Rotíferos (b)

No reator aeróbio operado em temperatura de 55°C, foi observado a predominância de bactérias: cocos, estreptococos. Além disso, estavam presentes flagelados, tecamebas semelhantes a *Euglypha* sp., como pode ser visto na Figura 5.33 a, b, c e d. Deve-se salientar que, de acordo com Jenkins et al. (1993), flocos de lodos ativados desenvolvidos em águas residuárias industriais freqüentemente exibem uma variedade limitada de tipos morfológicos de bactérias, dependendo da composição do resíduo.

Segundo Lapara & Alleman (1999), as bactérias mais prováveis de proliferação em reatores aeróbios termofílicos apresentam, comumente, exigências nutricionais únicas e específicas. Esta teoria é confirmada por Tripathi & Allen (1998) que, em experimentos utilizando reatores aeróbios operando em temperaturas mesofílicas e termofílicas, concluíram que as comunidades microbianas dos reatores com temperaturas mais elevadas eram seletivas e usavam uma limitada faixa de nutrientes disponíveis, expressos como DQO.

FIGURA 5.33 – Morfologias observadas na biomassa do reator no 135º dia de operação: (a) Células com formato de cocos, (b) estreptococos, (c) flagelados e (d) tecamebas.

Ao longo do experimento, foi observado que muitos flocos se desfizeram ou ficaram ocos. Os flocos encontravam-se abertos e havia pouco material em suspensão. No floco estavam presentes filamentos semelhantes a *Thiothrix* sp. e *Nostocoida limicola II* (Figura 5.34 a e b).

FIGURA 5.34 - Morfologias observadas na biomassa do reator ao final do ciclo de 18 horas em temperatura de 55°C: Organismos filamentosos: (a) *N. limicola II*, (b) *Thiothrix* sp.

Antes de ocorrer a segunda inoculação do reator aeróbio foi observado que o número de ciliados livres nadantes diminuíram dentro do reator, em relação ao início da operação. Os ciliados usualmente ocorrem sob condições de boa formação de floco e geralmente indicam boa atividade operacional dos reatores de lodos ativados (JENKIN *et al.*, 1993).

De acordo com Lapara & Alleman (1999), a microbiota dos reatores biológicos aeróbios termofílicos diferencia-se dos lodos ativados convencionais pela ausência de bactérias nitrificantes, organismos formadores de floco, protozórios e outras formas de vida.

Na fase I, a característica de flocculação bacteriana insuficiente foi um dos maiores problemas encontrados durante o funcionamento do reator aeróbio em batelada seqüencial, operado em temperatura de 55°C, que provavelmente dificultou a sedimentação do lodo no decorrer da pesquisa. Isto também foi observado por Lapara & Alleman (1999); Carter & Barry (1995) apud Tripathi & Allen (1998) em reatores de lodos ativados operados à altas temperaturas. Essa característica perdurou durante todo o experimento, não importando o tempo de ciclo utilizado.

5.4.2.2. Fase II

Nova microscopia foi feita 20 dias após ajuste na temperatura para 65°C. O reator aeróbio apresentava uma diversidade microbiana muito próxima ou similar da encontrada em temperatura de 55°C. O mesmo foi relatado por Tripathi & Allen (1998) quando avaliaram comunidades microbianas em reatores em batelada sequenciais operados em diferentes temperaturas termofílicas (55°C e 60°C).

Na fase II não houve alteração significativa das morfologias encontradas no reator aeróbio em relação ao exame microscópico da fase I, verificou-se também a presença de bacilos e cocos. Além disso, foi observado a presença de organismos filamentosos, principalmente *Thiothrix* sp (Figura 5.35 b). O mesmo foi observado por Carmo (2004). Segundo Jenkins *et al.* (1993), a presença destes organismos filamentosos, é geralmente estimulado pelo uso de aeração uniforme, em reatores de mistura completa.

No presente trabalho, não foram encontradas bactérias filamentosas que são associadas à baixa concentração de oxigênio dissolvido: tipo 1701, *S. natans*, *H. hydrossis* e *M. parvicella* (JENKINS *et al.*, 1993).

Vários organismos filamentosos, como a *Thiothrix* sp., tipo 021N, *Beggiatoa* sp e tipo 0914, podem utilizar o enxofre como uma fonte de energia. Vale ressaltar que, o enxofre está presente no licor negro.

No dia 327, o reator aeróbio operado em batelada sequencial foi novamente inoculado. O inóculo utilizado foi o mesmo das inoculações anteriores.

Depois da terceira inoculação (no dia 327) com lodo mesofílico, foi observado que os protozoários, rotíferos e ciliados que encontravam-se neste inóculo, praticamente desapareceram em temperatura de 65°C. Segundo Jenkins *et al.* (1993) alguns organismos, particularmente os ciliados e rotíferos são geralmente os primeiros a ser afetados por materiais tóxicos ou por outros fatores adversos no processo de lodos ativados, tais como baixa concentração de oxigênio dissolvido, pH (fora da faixa 6 a 8) e principalmente alta temperatura, que é o caso do experimento relatado nesta tese, pois os outros dois parâmetros, pH e oxigênio dissolvido foram mantidos nas faixas recomendadas.

Segundo Bitton (1995) o papel dos rotíferos em sistema de lodos ativados é duplo: eles podem auxiliar na remoção de bactérias suspensas livres e contribuem para a formação de floco pela produção de "*pellets*" fecais rodeado por muco. A ausência desses rotíferos em sistema de lodos ativados operados em altas temperaturas, pode ser um dos fatores que contribuem para a desintegração do floco, ao longo do experimento.

De acordo com Vogellar *et al.* (2002), sob condições termofílicas, os protozoários e metazoários estão ausentes. No presente trabalho, isto pode ser observado, pois esses microrganismos (protozoários e metazoários) somente foram encontradas logo após as inoculações, depois eles desapareceram do sistema. O mesmo foi observado por Carmo & Pires (2004).

Nesta fase II, predominaram cocos e filamentos semelhantes a *Thiothrix* sp. (Figura 5.35 d e Figura 5.34 b). Além disso, percebe-se uma semelhança no aspecto geral do floco em relação à fase I. Os flocos também se desfizeram ou ficaram ociosos, dificultando a sedimentabilidade do lodo.

FIGURA 5.35 – Microscopia óptica 20 dias após alteração na temperatura : (a) aspecto geral do floco, (b) Feixe de *Thiothrix* sp., (c) morfologias diversas de bacilos, (d) arranjo de cocos.

De forma geral, os resultados obtidos no presente trabalho para o reator aeróbio foram semelhantes aos de Tripathi e Allen (1998) que não detectaram qualquer mudança na diversidade microbiana com o aumento da temperatura.

Como pode ser visto na apresentação dos resultados dos exames microbiológicos, os bacilos, cocos e filamentos foram os organismos que apresentaram maior abundância no reator aeróbio. Segundo Lapara & Alleman (199) muito pouco é conhecido sobre a diversidade microbiana dos reatores aeróbios operando em faixa de temperatura termofílica, sendo que apenas foram isolados por pesquisadores *Bacillus* sp. e microrganismos semelhantes aos bacilos. Suvilampi (2003), baseado em resultados de trabalhos de vários autores, afirma sobre o isolamento de *Bacillus* sp em estudos recentes de reatores aeróbios termofílicos.

5.5. Sistema Combinado Anaeróbio-Aeróbio Termofílico

Diante do volume de informações obtidas durante a pesquisa, pretende-se neste item possibilitar uma visualização geral do desempenho do sistema combinado anaeróbio-aeróbio, através das apresentações das médias dos resultados obtidos em cada etapa. Cada etapa ocorreu em um determinado período operacional dos reatores. Na discussão será abordado a influência da temperatura sobre os parâmetros monitorados de cada reator.

Vale ressaltar que, o estudo do tratamento combinado anaeróbio-aeróbio termofílico é relativamente recente e sua aplicação, em busca feita na literatura especializada, só foi encontrada em apenas um artigo. Assim, os resultados obtidos na investigação experimental que são fruto de um estudo que objetivou verificar se as vantagens teóricas do sistema termofílico seriam aplicáveis ao efluente da indústria de pasta de celulose não branqueada, nas configurações de reatores escolhidas, não pode ser corroborado por informações fornecidas por outros pesquisadores.

5.5.1. Remoção de DQO

Na Tabela 5.9 e Figura 5.36 são apresentadas às eficiências médias de remoção de DQO obtidas em cada etapa, considerando as diferentes fases. Vale ressaltar que na fase I (55°C) e II (65°C), a subdivisão em sete e duas etapas, respectivamente; foi devida a alteração feita no tempo de ciclo e de sedimentação ocorrida no reator aeróbio.

Na primeira fase, em temperatura de 55°C, observa-se um desempenho praticamente constante do reator anaeróbio com uma eficiência de remoção de DQO em torno de 38%. Na etapa 3, o desempenho do reator caiu de 38% para 32%, porém nas etapas 4, 5, 6 e 7 a eficiência de remoção retornou ao valor inicial, ficando praticamente constante em torno de 38%, como pode ser observado na Tabela 5.9. Observou-se que as menores eficiências de remoção do filtro anaeróbio correspondem ao período imediatamente após o aumento súbito da temperatura de 55°C para 65°C (Figura 5.36).

Pela Tabela 5.9. nota-se que as melhores eficiências observadas no reator anaeróbio foram a 55°C na fase I, correspondendo a etapa 2 ($38\pm 11\%$) e a etapa 6 ($37\pm 7\%$), respectivamente. Considerando o reator aeróbio, as melhores eficiências de remoção foram obtidas à 55°C na fase I com tempo de ciclo de 18 horas, entretanto apresentaram grande variação, de 35% a 65%. Para a temperatura de 65°C, a variação da eficiência de remoção obtida no RBS foi de 7% a 43% e de 8% a 19%, correspondendo ao tempo de ciclo de 18 e 24 horas, respectivamente.

Para reator aeróbio em batelada seqüencial operado a 55°C, observou-se que o valor mínimo de eficiência de remoção encontrado neste experimento (35%), difere do valor mínimo obtido por Tripathi & Allen (1998) (42%). Em relação ao valor máximo a diferença é de 65% (neste trabalho) para 61% (Tripathi & Allen, 1998).

Tripathi & Allen (1998) obtiveram eficiência de remoção entre 44% e 65% em reator aeróbio operado a 60°C. Para o presente trabalho, a eficiência variou de 7% a 43% com o reator aeróbio operado em temperatura de 65°C. Deve-se salientar que Tripathi & Allen (1998) não realizaram o tratamento preliminar e a água residuária utilizada para tratamento termofílico era proveniente da indústria de papel e não de celulose.

Pela análise do coeficiente de Pearson observou-se que a correlação entre a eficiência de remoção de DQO e o aumento de temperatura apresentou correlação negativa para o reator anaeróbio ($r = -0,6$) e para o aeróbio ($r = -0,4$). Ou seja, as variáveis aumento de temperatura e eficiência de remoção de DQO cresceram em sentidos opostos tanto no reator anaeróbio, quanto no aeróbio.

Notou-se que imediatamente após o aumento súbito da temperatura de 55°C para 65°C, a eficiência de remoção de DQO no reator anaeróbio diminuiu 7% enquanto que no reator aeróbio diminuiu 10%. Após 42 dias operando em temperatura de 65°C, o reator anaeróbio recuperou sua eficiência de remoção de DQO atingindo 34%, entretanto o reator aeróbio não apresentou o mesmo comportamento. A eficiência de remoção de DQO no reator aeróbio manteve-se em

torno de 13% até o final do experimento, provavelmente devido ao aumento da perda de biomassa, ocasionada pelo aumento da temperatura.

TABELA 5.9. Médias das eficiências de remoção de DQO encontradas nos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.

Fatores para cada etapa de operação e diferentes fases:								
FASES	Etapas	Período de operação (dia)	Eficiência de Remoção de DQO (%)					
			Efluente Filtro (média±S)	Efluente RBS (média±S)				Sistema Combinado mínimo-máximo (média±S)
				Tempo de ciclo (h)				
				12		18	24	
			ts=3h	ts=6h	ts=9h	ts=12h		
I	1	1 - 23	adaptação	entrou em operação no dia 114				-----
	2	24 - 89	38±11	entrou em operação no dia 114				-----
	3	90 - 113	32±8	entrou em operação no dia 114				-----
	4	114 - 153	36±5	adaptação				-----
	5	154 - 177	36±8	14±4	----- -	-----	-----	30 - 55 45±8
	6	178 - 193	37±7	-----	22±4	-----	-----	43 - 61 50±6
	7	194 - 267	35±5	-----	-----	30±9	-----	35 - 65 54±7
II	8	268 - 326	28±9	-----	-----	20±8	-----	24 - 56 43±10
	9	327 - 363	34±4	-----	-----	-----	16±2	36 - 52 45±5

Obs: ts = tempo de sedimentação, S = desvio padrão

Analisando-se a correlação entre a eficiência de remoção do reator aeróbio e o aumento do tempo de ciclo, encontrou-se correlação positiva ($r=+0,9$) em temperatura de 55°C e negativa em temperatura de 65°C ($r = - 0,9$). Considerando o aumento do tempo de sedimentação em relação à eficiência de remoção do reator aeróbio, verificou-se que houve correlação positiva ($r= +0,8$) em temperatura de 55°C e correlação negativa em temperatura de 65°C.

Observando-se a Figura 5.36, verificou-se que a maior eficiência de remoção do reator anaeróbio foi de $38 \pm 11\%$ e do reator aeróbio de $30 \pm 9\%$ (ciclo de 18 horas), ambos operados em temperatura de 55°C .

A eficiência do sistema anaeróbio-aeróbio operado em temperatura de 55°C e 65°C , variou de 30% a 65% e de 24% a 56%, respectivamente; devido, em maior parte, ao reator anaeróbio. Considerando, a correlação entre a eficiência de remoção de DQO com o aumento da temperatura do sistema combinado, verificou-se que houve correlação negativa ($r = -0,7$). Baseado nesses resultados, verificou-se que em relação a eficiência de remoção de DQO, a temperatura de 55°C foi mais adequada para o sistema combinado.

Em termos de eficiência de remoção de DQO, os resultados obtidos na operação do reator anaeróbio foram melhores do que no reator aeróbio, em ambas as temperaturas estudadas. De forma geral, o reator anaeróbio foi bem mais estável que o reator aeróbio. Conforme apresentado na revisão da literatura, tratar efluente proveniente da digestão anaeróbia por processo aeróbio pode ser um tanto complexo, devido a alguns fatores que apresentam influência na biodegradabilidade do efluente pré-tratado anaerobiamente.

FIGURA 5.36. Médias e desvios da eficiência de remoção de DQO total do filtro anaeróbio (a), do reator aeróbio em bateladas sequenciais (RBS) (b) e do sistema combinado(c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C.

5.5.2. pH e alcalinidade

A variação do pH e da alcalinidade ao longo do tempo encontra-se nas Tabelas 5.10 e 5.11 e Figuras 5.37 e 5.38. Deve-se ressaltar, que não houve adição de bicarbonato para controle do pH e da alcalinidade no reator anaeróbio em nenhuma das fases operacionais.

Avaliando-se cada fase de operação, pode-se constatar que não houve queda significativa nos valores de pH efluente, nem mesmo quando o reator anaeróbio sofreu um aumento súbito na temperatura de 55°C para 65°C. Portanto, não houve problemas com o controle de pH no reator anaeróbio. O mesmo foi observado por Ahn & Forster (2002).

Aplicando-se o coeficiente de Pearson constatou-se que houve correlação negativa ($r = -0,9$) entre o pH dos reatores para temperatura de 55°C. Para a temperatura de 65°C a correlação entre o pH dos reatores foi negativa.

Considerando-se, entretanto o aumento de temperatura em relação ao pH, verificou-se que para o reator anaeróbio não houve correlação ($r = 0,2$), enquanto para o reator aeróbio a correlação foi positiva ($r = +0,8$).

Para o reator aeróbio, observa-se que a correlação entre o aumento do tempo de ciclo e o pH efluente é uma correlação positiva ($r = +0,7$) para temperatura de 55°C e negativa para temperatura de 65°C.

Neste trabalho, portanto, não houve problemas com o controle de pH no reator aeróbio. O mesmo ocorreu no trabalho de Tripathi & Allen (1999), considerando o tratamento aeróbio, em que os autores não tiveram problemas com pH operando reatores RBS.

Segundo Tripathi & Allen (1999), os resultados de pH efluente aumentaram cerca de 1,5 pH unidades para as amostras retiradas dos reatores nas condições termofílicas (45°C, 55°C e 60°C). Entretanto, segundo os autores, havia tendência de aumento do pH em temperaturas maiores. Este comportamento do aumento sistemático dos valores de pH efluente de reator RBS operados em altas temperaturas, também foi observado nesta pesquisa para temperatura termofílica de 55°C e 65°C. Tripathi & Allen (1999) relacionam esse aumento de pH à formação de compostos geradores de alcalinidade e/ou tratamento de ácidos presentes na água residuária sintética e efluente.

TABELA 5.10. Médias dos valores de pH na água residuária sintética (ARS) e nos efluentes dos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.

FASES	Etapas	Período de operação (dia)	pH					
			ARS média±S	Efluente Filtro média±S	Efluente RBS (média±S)			
					Tempo de ciclo (h)			
					12		18	24
					ts=3h	ts=6h	ts=9h	ts=12h
I	1	1 - 23	7,7±0,2	7,4±0,2	entrou em operação no dia 114			
	2	24 - 89	7,0±0,4	7,7±0,5	entrou em operação no dia 114			
	3	90 - 113	7,6±0,7	7,8±0,2	entrou em operação no dia 114			
	4	114 - 153	7,4±0,3	8,1±0,1	8,2±0,2	-----	-----	-----
	5	154 - 177	7,8±0,4	8,2±0,2	8,3±0,3	-----	-----	-----
	6	178 - 193	7,6±0,3	8,0±0,2	-----	8,4±0,1	-----	-----
	7	194 - 267	7,3±0,5	7,9±0,2	-----	-----	8,5±0,2	-----
II	8	268 - 326	7,4±0,5	7,7±0,3	-----	-----	8,6±0,1	-----
	9	327 - 363	7,5±0,4	8,2±0,3	-----	-----	-----	8,6±0,2

OBS: ts= tempo de sedimentação, S = desvio padrão.

FIGURA 5.37. Valores médios e desvios de pH na água residuária sintética (a) e efluentes do filtro anaeróbico (b) e do reator aeróbico em bateladas sequenciais (RBS) (c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C.

Considerando o aumento de temperatura em relação à alcalinidade, verificou-se correlação negativa ($r = -0,7$) para o reator anaeróbio, e ausência de correlação ($r = -0,2$) para o reator aeróbio. O mesmo comportamento do reator foi observado por Carmo e Pires (2004), quando operaram reator de lodos ativados em temperatura termofílica de 45°C, 47,5°C, 52°C e 57°C.

Para o reator aeróbio, considerando a correlação entre o aumento do tempo de ciclo e a concentração de alcalinidade no efluente, para temperatura de 55°C houve ausência de correlação ($r = 0,2$), mas para temperatura de 65°C, a correlação foi negativa.

TABELA 5.11. Médias das concentrações de alcalinidade total na água residuária sintética (ARS) e nos efluentes dos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.

FASES	Etapas	Período de operação (dia)	Alcalinidade Total (mg.L ⁻¹)					
			ARS média±S	Efluente Filtro média±S	Efluente RBS (média±S)			
					Tempo de ciclo (h)			
					12		18	24
					ts=3h	ts=6h	ts=9h	ts=12h
I	1	1 - 23	146±17	438±26	entrou em operação no dia 114			
	2	24 - 89	205±54	456±40	entrou em operação no dia 114			
	3	90 - 113	238±68	467±39	entrou em operação no dia 114			
	4	114 - 153	185±53	489±43	381±38	-----	-----	-----
	5	154 - 177	224±19	557±41	323±20	-----	-----	-----
	6	178 - 193	216±30	472±13	-----	284±19	-----	-----
	7	194 - 267	176±41	433±25	-----	-----	340±71	-----
II	8	268 - 326	241±58	375±57	-----	-----	356±34	-----
	9	327 - 363	199±30	400±45	-----	-----	-----	335±41

OBS: ts= tempo de sedimentação, S = desvio padrão.

FIGURA 5.38. Valores médios e desvios das concentrações de alcalinidade total (AT) na água residuária sintética (a) e efluentes do filtro anaeróbico (b) e do reator aeróbico em bateladas sequenciais (RBS) (c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C.

5.5.3. Ácidos voláteis (AV)

Na Tabela 5.12 e Figura 5.39 são apresentados os valores médios e desvios das concentrações de ácidos voláteis obtidas em cada etapa, considerando as diferentes fases.

Na fase I a concentração média de ácidos voláteis no efluente do reator anaeróbio sofreu uma queda de 167 mg.L^{-1} (etapa 1) para 99 mg.L^{-1} (etapa 2).

A partir do dia 114, os valores de concentrações de ácidos voláteis no reator anaeróbio não sofreram alterações significativas, entretanto no reator aeróbio houve constante queda desses valores.

Na fase II, quando ocorreu o aumento da temperatura de 55°C para 65°C houve aumento na concentração de ácidos no efluente do reator anaeróbio (64 mg.L^{-1} para 123 mg.L^{-1}) e do reator aeróbio (56 mg.L^{-1} para 61 mg.L^{-1}), Figura 5.39.

Na etapa 8, os valores de ácidos voláteis no efluente do reator anaeróbio tornaram-se crescentes, chegando a atingir 123 mg.L^{-1} . Quando ambos os reatores foram operados em temperatura de 65°C , constatou-se que no decorrer do experimento, a concentração média de ácidos diminuiu no reator anaeróbio, passando de 123 mg.L^{-1} para 90 mg.L^{-1} , porém aumentou no reator aeróbio de 61 mg.L^{-1} para 70 mg.L^{-1} .

Houve correlação positiva ($r = +0,8$) entre o aumento da temperatura e o aumento da concentração de ácidos para o reator anaeróbio e ausência de correlação ($r = -0,2$) para o reator aeróbio. Considerando-se o reator aeróbio, observa-se que a correlação entre o aumento do tempo de ciclo e a concentração de ácidos no efluente, em temperatura de 55°C foi negativa ($r = -0,8$), mas em temperatura de 65°C , a correlação foi positiva.

Na Figura 5.39 verificou-se que na fase I em temperatura de 55°C , as concentrações de ácidos no efluente do reator anaeróbio e aeróbio, em geral, foram baixas. A partir do momento que a temperatura é aumentada para 65°C , a concentração dos ácidos aumenta consideravelmente no reator anaeróbio e pouco no reator aeróbio.

Comparando-se os resultados da análise por cromatografia gasosa, bem como os demais parâmetros monitorados, observou-se que o ácido predominante foi o acético na digestão anaeróbia e aeróbia termofílica, confirmando o que foi relatado por Carmo & Pires (2004) e Chu *et al.* (1996), respectivamente.

Também foi detectado o ácido propiônico no efluente dos reatores por cromatografia gasosa, em ambas as temperaturas estudadas, porém em concentrações bem menores do que aquelas encontradas para o ácido acético.

TABELA 5.12. Médias das concentrações de ácidos voláteis na água residuária sintética (ARS) e nos efluentes dos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.

FASES	Etapas	Período de operação (dia)	Ácidos Voláteis (mg.L ⁻¹)					
			ARS média±S	Efluente Filtro média±S	Efluente RBS (média±S)			
					Tempo de ciclo (h)			
					12		18	24
					ts=3h	ts=6h	ts=9h	ts=12h
I	1	1 - 23	83±42	167±24	entrou em operação no dia 114			
	2	24 - 89	131±46	99±25	entrou em operação no dia 114			
	3	90 - 113	101±56	83±33	entrou em operação no dia 114			
	4	114 - 153	80±40	61±11	81±19	-----	-----	-----
	5	154 - 177	73±47	48±7	69±9	-----	-----	-----
	6	178 - 193	138±58	56±5	-----	67±11	-----	-----
	7	194 - 267	118±90	64±42	-----	-----	56±9	-----
II	8	268 - 326	107±30	123±30	-----	-----	61±16	-----
	9	327 - 363	87±16	90±29	-----	-----	-----	70±8

OBS: ts = tempo de sedimentação, S = desvio padrão.

FIGURA 5.39. Valores médios e desvios das concentrações de ácidos voláteis (AV) na água residuária sintética (a) e efluentes do filtro anaeróbico (b) e do reator aeróbio em bateladas sequenciais (RBS) (c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C.

5.5.4. Concentração de sólidos suspensos

Os valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos voláteis e totais no efluente dos reatores obtidos em cada etapa, considerando as diferentes fases são apresentadas nas Tabelas 5.13 e 5.14 e Figuras 5.40 e 5.41.

Na etapa 1, ambos reatores perderam sólidos, em maiores concentrações no reator anaeróbio com 279 mg $SSV_{\text{efluente}} \cdot L^{-1}$ do que no reator aeróbio, com 124 mg $SSV_{\text{efluente}} \cdot L^{-1}$. Entretanto, na etapa 2 foi registrado decréscimo considerável da perda de sólidos no reator anaeróbio, a concentração no efluente diminuiu para 41 mg $SSV_{\text{efluente}} \cdot L^{-1}$.

Como citado na revisão bibliográfica, a separação da biomassa formada do efluente tratado em reatores aeróbios termofílicos é um ponto chave do projeto (LAPARA & ALLEMAN, 1999). Mas, em alguns reatores anaeróbios (USAB) termofílicos, também verificou-se perda de sólidos no efluente, como nos trabalhos de Dinsdale *et al* (1997a), Lau e Fang (1997) que trataram efluente do branqueamento do papel e; de Carmo (2004) que tratou efluente similar ao utilizado no presente trabalho.

Comparando os resultados de Carmo (2004) com os apresentados neste trabalho, observou-se na fase I (55°C), após período de adaptação do lodo (entre etapa 2 e 7), que a concentração média de SSV no efluente do filtro variou de 37 a 76 mg.L⁻¹, enquanto que os resultados das concentrações de SSV no efluente do USAB apresentadas por Carmo (2004), foram bem maiores em todas as temperaturas termofílicas estudadas, entre 57 mg.L⁻¹ a 147 mg.L⁻¹ (a 45°C), 61 mg.L⁻¹ a 207 mg.L⁻¹ (a 47,5°C), 69 mg.L⁻¹ a 353 mg.L⁻¹ (a 52°C) e 44 mg.L⁻¹ a 172 mg.L⁻¹ (a 57°C). Vale ressaltar que a configuração do reator anaeróbio de leito fixo (filtro), neste caso, melhorou o desempenho do reator em termos de retenção de grânulos termofílicos, superando o problema abordado por Carmo (2004).

Quando a temperatura foi aumentada de 55°C para 65°C, a concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente do reator anaeróbio também aumentou, variando de 72 a 83 mg.L⁻¹. Em alguns processos anaeróbios termofílicos, também verificou-se aumento de sólidos no efluente, como nos experimentos realizados por Dinsdale *et al.* (1997a), Lau & Fang (1997) e Carmo (2004), quando houve aumento na temperatura.

Segundo Lapara & Alleman (1999), os resultados obtidos por vários pesquisadores com tratamento termofílico aeróbio de águas residuárias de indústrias de polpa e papel foram variáveis, sendo que a limitação comum dos desempenhos foi a falta de capacidade para separar as bactérias termofílicas do efluente tratado.

Considerando-se o reator aeróbio, as concentrações de sólidos suspensos voláteis no licor misto variaram muito nas duas temperaturas de operação estudadas, tendo apresentado valores muito baixos com tempo de ciclo de 12 horas e atingindo valores melhores com tempo de ciclo de 18 horas.

No início da operação do RBS, a perda de sólidos no efluente foi reduzida de 87 mg SSV_{efluente}.L⁻¹ para 72 mg SSV_{efluente}.L⁻¹ com o aumento do tempo de sedimentação de 3 horas (etapa 5) para 6 horas (etapa 6) no ciclo de 12 horas.

No reator aeróbio operado em temperatura de 55°C, com o aumento do tempo de ciclo de 12 horas para 18 horas, ocorreu diminuição de 47% nas perdas de sólidos no efluente, passando de concentração inicial de 124 mg SSV_{efluente}.L⁻¹ (etapa 4) para 65 mg SSV_{efluente}.L⁻¹ (etapa 6).

No presente trabalho as concentrações de SSV no efluente dos reatores operados em temperatura de 65°C, diminuíram no reator anaeróbio (em torno de 13%) e aumentaram no reator aeróbio (em torno de 23%). Deve-se considerar que o reator aeróbio é mais vulnerável ao aumento de temperatura do que o reator anaeróbio (VOGELLAR, 2002).

Essa sedimentação incompleta do lodo em reatores aeróbios termofílicos está diretamente relacionada com a mudança na comunidade microbiana, que apesar de ter a capacidade de se adaptar às novas condições de temperatura ou tornar-se termotolerante, pode ou não melhorar a capacidade de sedimentação. Esta melhora vai depender não só do tipo de tecnologia de tratamento aplicada para cada caso estudado, como principalmente das condições operacionais como tempo de ciclo, tempo de sedimentação e qualidade do inóculo utilizado na partida.

Um exemplo claro disso, é a comparação que se faz dos resultados obtidos no trabalho realizado por Tripathi & Allen (1999) e os obtidos na presente pesquisa, em relação ao desempenho do reator após a aclimação dos microrganismos aeróbios termofílicos à nova temperatura operacional. Thipathi & Allen (1999) operaram um RBS em temperatura de 55°C e 60°C e observaram que os microrganismos aeróbios depois de 41 dias se adaptaram à nova temperatura de 60°C e o desempenho do reator melhorou, comprovado com a manutenção de SSV no licor misto em torno de $1800 \pm 400 \text{ mg.L}^{-1}$ até o final do experimento. Estes resultados relatados pelos autores diferem dos encontrados neste trabalho, pois a maior perda de biomassa no efluente foi observada quando o reator operou em 65°C. Mesmo depois de 95 dias de operação em temperatura de 65°C, o RBS não melhorou seu desempenho. Neste período de 95 dias foram registradas as menores concentrações de SSV no licor misto (742 mg. L^{-1} e 578 mg. L^{-1}) durante toda a pesquisa

Analisando-se as correlações entre o aumento de temperatura e a concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente, no reator anaeróbio e aeróbio a correlação encontrada foi positiva ($r = +0,9$) e ($r = +0,7$), respectivamente.

Considerando a correlação entre o aumento do tempo de ciclo e a concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente, no reator aeróbio, a correlação encontrada em temperatura de 55°C foi negativa ($r = -0,8$), mas em temperatura de 65°C a correlação foi positiva.

Houve correlação negativa entre o aumento de temperatura e a concentração de sólidos suspensos voláteis no licor misto ($r = -0,7$). Aplicando-se o coeficiente de Pearson verificou-se correlação positiva ($r = +0,9$) entre o aumento do tempo de ciclo e a concentração de SSV no licor misto, em temperatura de 55°C. Para o reator aeróbio operado em temperatura de 65°C, a correlação foi negativa.

TABELA 5.13. Médias das concentrações de sólidos suspensos voláteis na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.

FASES	Etapas	Período de operação (dia)	Sólidos Suspensos Voláteis (mg.L ⁻¹)					
			ARS média±S	Efluente Filtro média±S	Efluente RBS (média±S)			
					Tempo de ciclo (h)			
					12		18	24
					ts=3h	ts=6h	ts=9h	ts=12h
I	1	1 - 23	35±4	279±133	entrou em operação no dia 114			
	2	24 - 89	56±20	41±25	entrou em operação no dia 114			
	3	90 - 113	67±5	57±29	entrou em operação no dia 114			
	4	114 - 153	66±24	39±17	124±39	-----	-----	-----
	5	154 - 177	90±30	76±19	87±36	-----	-----	-----
	6	178 - 193	53±16	46±16	-----	72±23	-----	-----
	7	194 - 267	66±32	61±20	-----	-----	65±42	-----
II	8	268 - 326	59±30	83±20	-----	-----	73±37	-----
	9	327 - 363	54±15	72±8	-----	-----	-----	90±30

OBS: ts= tempo de sedimentação, S = desvio padrão.

FIGURA 5.40. Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) na água residuária sintética (a) e efluentes do filtro anaeróbico (b) e do reator aeróbico em bateladas sequenciais (RBS) (c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C.

TABELA 5.14. Médias das concentrações de sólidos suspensos totais na água residuária sintética e nos efluentes dos reatores para cada etapa de operação e diferentes fases.

FASES	Etapas	Período de operação (dia)	Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)					
			ARS média±S	Efluente Filtro média±S	Efluente RBS (média±S)			
					Tempo de ciclo (h)			
					12		18	24
					ts=3h	ts=6h	ts=9h	ts=12h
I	1	1 - 23	47±3	324±112	entrou em operação no dia 114			
	2	24 - 89	74±21	59±34	entrou em operação no dia 114			
	3	90 - 113	90±18	84±23	entrou em operação no dia 114			
	4	114 - 153	109±24	60±22	136±40	-----	-----	-----
	5	154 - 177	106±47	92±20	100±36	-----	-----	-----
	6	178 - 193	75±40	64±21	-----	93±22	-----	-----
	7	194 - 267	90±15	71±19	-----	-----	76±40	-----
II	8	268 - 326	99±36	96±18	-----	-----	87±34	-----
	9	327 - 363	83±27	81±7	-----	-----	-----	103±34

OBS: ts= tempo de sedimentação, S = desvio padrão.

FIGURA 5.41. Valores médios e desvios das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) na água residuária sintética (a) e efluentes do filtro anaeróbico (b) e do reator aeróbico em bateladas sequenciais (RBS) (c), nas 9 etapas de operação, considerando a temperatura de 55°C e 65°C.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na operação do sistema experimental de bancada composto por filtro anaeróbio ascendente, seguido de reator aeróbio em bateladas seqüenciais (RBS) tratando água residuária sintética simulando efluente de indústria de celulose não branqueada permitiram concluir que:

- Neste trabalho, a transferência de oxigênio não foi fator limitante para o processo aeróbio termofílico;
- O filtro anaeróbio ascendente operado com temperatura de 55°C e 65°C promoveu a redução da matéria orgânica de fácil degradação da água residuária, para que esta fosse submetida a unidade de tratamento posterior. Além disso, o filtro demonstrou eficiência na capacidade de retenção de biomassa termofílica, evitando a perda no efluente;
- As melhores eficiências de remoção de DQO obtidas no filtro anaeróbio e no reator aeróbio em batelada seqüencial foram de $38\pm 11\%$ e $30\pm 9\%$, respectivamente, quando operados em temperatura de 55°C;
- O reator aeróbio em batelada seqüencial, quando operado em temperatura de 55°C e tempo de ciclo de 18 horas, demonstrou melhor eficiência para pós-tratamento de água residuária sintética simulando efluente de indústria de celulose não branqueada;

- A perda de biomassa no efluente do reator aeróbio ocorreu em ambas as temperaturas estudadas (55°C e 65°C), porém a perda foi maior quando o reator foi operado em temperatura de 65°C;
- Considerando-se o reator aeróbio operado em temperatura de 55°C, o aumento do tempo de ciclo de 12 horas para 18 horas aumentou a eficiência de remoção de DQO de 14% para 30%. Em temperatura de 65°C, verificou-se que o aumento do tempo de ciclo de 18 horas para 24 horas, diminuiu a eficiência de remoção do reator de 20% para 16%;
- A melhor eficiência de remoção de DQO obtida do sistema combinado anaeróbio-aeróbio foi de 65%, devida, em maior parte ao reator anaeróbio.

7. RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista futuras pesquisas sobre o tratamento biológico termofílico, utilizando efluente sintético de polpa celulósica não branqueada recomenda-se:

- Realizar uma investigação da composição do licor negro em meio aos vários períodos de sazonalidade das coletas. Deve-se salientar, a necessidade de estudo detalhado de quais compostos de difícil degradação são utilizados no processo de polpação;
- Pesquisar o sistema proposto em escala de bancada, utilizando o efluente real. O sistema poderia fornecer respostas relacionadas à questão de variabilidade da água residuária;
- Para o filtro anaeróbio ascendente termofílico, devem ser avaliados outros tempos de detenção hidráulica e cargas orgânicas volumétricas;
- No projeto de instalação do sistema combinado anaeróbio-aeróbio estudado, propõe-se que no reator aeróbio seja acoplado um sistema de microfiltração do efluente, buscando minimizar a perda de biomassa;
- Testar a aplicação de polímeros no reator aeróbio para melhorar a sedimentação do lodo;
- Reforçar os estudos sobre os microrganismos anaeróbios termofílicos e verificar a melhor maneira de favorecê-los durante a operação do reator;

- Realizar estudos microbiológicos mais detalhados dos flocos aeróbios termofílicos, e o que pode ser feito para melhorar sua capacidade de sedimentação;
- Avaliar outra configuração do reator aeróbio, para diminuir a perda de biomassa, utilizando-se aeróbio com biomassa imobilizada ou com membranas;
- Diante do progressivo crescimento em busca de tecnologias adequadas e da necessidade de realizar pós-tratamento de águas residuárias de indústria de papel e celulose, recomenda-se pesquisa com objetivo de se obter parâmetros cinéticos para projetos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, J. H.; FORSTER C. F. (2000). Kinetic analyses of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated starch wastewater. *Process Biochemistry*, vol.36, p.19-23.

AHN, J. H.; FORSTER C. F. (2002a). The effect of temperature variations on the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated papermill wastewater. *Process Biochemistry*, vol.37, p.589-594.

AHN J. H.; FORSTER C. F. (2002b). A comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic upflow filters treating paper-pulp-liquors. *Process Biochemistry*, vol.38, n.2, p.257-262.

AHRING, B. K.; IBRAHIM, A. A.; MLADENOVSKA, S. (2001). Effect of temperature increase from 55° to 65°C on performance and microbial population dynamics of anaerobic reactor treating cattle manure. *Water Research*, vol.35, n.10, p.2446-2452.

ASCE (1984). *Standard Measurement of oxygen transfer in clear water*. ANSI/ASCE.

AWWA/APHA/WEF (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20 edition. Washington, DC - USA.

- ATKINSON, B.; MAVITUNA, F. (1991). *Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook* Macmillan Publishers Ltda, p.1115. 2 edition, New York.
- BARR, T. A.; TAYLOR, J. M.; DUFF, S. J. B. (1996). Effect of HRT, SRT and temperature on the performance of acitivated sludge reactors treating bleached kraft mill effluent. *Water Research*, vol.36, p.1067-1075.
- BITTON, G. (1994). *Wastewater microbiology*. Wiley-Liss Publ., New York, 478 p.
- BOUSKOVA, A.; DOHANYOS, M.; SCHMIDT, J. E.; ANGELIDAKI, I. (2005). Strategies for changing temperature from mesophilic to thermopillic condition in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge. *Water Research*, vol.39, p.1481-1488.
- BUZZINI, A. P. (1995). *Avaliação preliminar de um sistema de eletroflotação para a remoção de cor de efluentes de indústria de papel e celulose*. Dissertação-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BUZZINI, A. P. (2000). *Tratamento de águas residuárias simuladas de indústria de pasta celulósica não branqueada*. São Carlos. 165p. Tese (Doutorado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BLANCH, H. W.; CLARK, D. S. (1996). *Biochemical Enginnering*, 1° edition. Marcel Dekker Inc., New York.
- BRAILEY, J. E.; OLLIS, D. F. (1989). *Biochemical Enginnering Fundamentals*. 2 edition. McGraw-Hill, New York.
- BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T. (1986). *Thermophilic: General, Molecular and Applied Biolog*, T.D. Brock (ed). Wiley-Interscience, New York, 316p.

- CAMPOS, J. R. (1999). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. Coordenador. PROSAB/ABES, p.464 – R.J.
- CASEY, J. P. (1980). *Pulp and paper: chemistry and chemical technology*. 3 edition. New York, John Wiley & Sons Inc. 1v.
- CARMO D. F. (2004). *Tratamento biológico termofílico de efluente sintético de polpa celulósica através do processo combinado anaeróbio-aeróbio*. São Carlos. 188p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo
- CARRHA, L. R. (1991). *Avaliação do processo eletrolítico para remoção de cor devida a lignina*. Dissertação - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo
- CARTER, J.; HOWE, J. (2005). The water framework directive and the strategic environmental assesment directive: exploring the linkages. *Environmental Impact Assesment Review*, p. 14.
- CHERNICHARO, C. A. L. (1997). *Reatores Anaeróbios*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. Belo Horizonte. 246 p.
- CHERNICHARO, C. A. L. (2000). Coordenador. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Coletânea de trabalhos técnicos, vol.1.PROSAB, p-220. Belo Horizonte
- CHERNICHARO, C. A. L. (2001c). Coordenador. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Coletânea de trabalhos técnicos, vol.2. PROSAB, p-220.
- CHISTI, M. Y. (1989). *Airlift bioreactors*. Elsevier Science Publishers Ltda. New York. p. 245.

- CLARK, J. W.; VIESSMAN, J. R. W.; HAMMER, M. J. (1971). *Oxygen transfer and air requirements*. Water Supply and Pollution Control, 2 edition; edited by internacional text book company, pp.523-529.
- CYBIS, L. F.; PICKBRENNER, K. (2000). Uso de reator seqüencial em batelada para pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. In: CHERNICHARO, C.A.L.(coordenador). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Coletânea de Trabalhos Técnicos- vol.1.
- DINSDALE, R.M.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D. L. (1997a). Comparison of mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors, treating instant coffee production wastewater. *Water Research*, vol.31, n.1, p.163-169.
- DINSDALE, R.M.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D. L. (1997b). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with thermophilic pre-acidification of instant coffee production wastewater. *Water Research*, vol.31, n.8, p.1931-1938.
- ECKENFELDER, W.W. (1989). *Industrial water pollution control*. McGraw-Hill Internacional 1º edition, p.400.
- FAZOLO, A. (2003). *Determinação de parâmetros cinéticos e de transferência de massa em reator radial aeróbio-anóxico alimentado com esgoto sanitário tratado em reator anaeróbio*. Tese (Doutorado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- FORESTI, E. (1987). *Efeitos da concentração inicial do substrato no desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo*. São Carlos-SP. Tese (Livre Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- FORSTER, C.F. (1991). Anaerobic upflow sludge blanket reactors: aspects of their microbiology and their chemistry. *J. Biotechnology*, 1991, vol.17, p-221-232.
- GRIFFIN, M. E.; MCMAHON, K. D.; MACKIE, R. I.; RASKIN, L. (1998). Methanogenic population dynamic during start-up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids. *Biotechnology and Bioengineering*, vol.57, n.3, p.342-355.
- GROVER, R.; MARWAHA, S. S.; KENNEDY, J. F. (1999). Studies on the use of anaerobic baffled reactor for continuous anaerobic digestion of pulp and paper mill black liquors. *Process Biochemistry*, vol. 34, p.653-657.
- GUAGLIANONI, L. G. (1993). *Remoção de cor por processo eletrolítico em águas residuárias contendo lignina*. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 186 p.
- GUAGLIANONI, L. G. (1998). A remoção dos compostos organoclorados tetraclorocatecol e tetracloroguaiacol contidos em efluentes da indústria de papel e celulose. Tese (Doutorado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 103 p.
- GUERRERO, L.; OMIL, F.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. (1999). Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Research*, vol.33, n15, p.3281-3290.
- GULLICHSEN, J. & PAULAPURO, H. (2000). *Papermarking science and technology: Chemical pulping*. 1 edition, Jyvaskyla, Fapet Oy. 6v.
- GULLIVER, J. S. (1991). Introduction to air water mass transfer. In: AIR-WATER MASS TRANSFER. 2nd International Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces, Minneapolis, American Society of Civil Engineering, New York, p.1-7.

- HARADA, H.; UEMURA, S.; CHEN, A. C; JAYADEVAN, J. (1996). Anaerobic treatment of recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresource Technology*, vol.55, p.215-221.
- HARRIS, L. W.; DAGUE, R. R. (1993). Comparative performance of anaerobic filters at mesophilic and thermophilic temperatures. *Water Resource*, vol.65, p.764-772.
- HIGBIE, R. (1935). On the adsorption of a pure faz into a still liquid during short period of exposure. *American Institute of chemical Engineers*, vol. 31, p.365-390.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). Centro Técnico em Papel e Celulose (1998). *Celulose e papel: tecnologia da fabricação de pasta celulósica*. 2 edition. São Paulo. 1v.
- JAHREN, S. J.; RINTALA, J. A.; ODEGAARD, H. (1997). The closure of water circuits by internal thermophilic (55°C and 700°C) anaerobic treatment in the thermomechanical pulping process. *Water Science Technology*, vol.35, n.2-3,p.49.
- JAHREN, S. J.; RINTALA, J. A.; ODEGAARD, H. (1999). Anaerobic thermophilic (55°C) treatment of TMP whitewater in reactors based on biomas attachment and entrapment. *Water Science Technology*, vol.40, n.11-12, p.67.
- JAHREN, S. J.; ODEGAARD, H. (1999). Treatment of thermomechanical pulping (TMP) whitewater in thermophilic (55°C) anaerobic-aerobic moving bed biofilm reactors. *Water Science Technology*, vol.40, n.8 p.81-89.

- JAHREN, J.S.; RINTALA, J. A.; ODEGAARD, H. (2002). Aerobic moving bed biofilme reactor treating thermomechanical pulpung whitewater under thermophilic conditions. *Water Research*, vol.36, p.1067-1075.
- JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. (1993). *Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming*. 2 ed. Lewis Publishers, Inc. Michigan.
- KATO, M. T.; ANDRADE NETO, C. O.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. (1999). Configurações de reatores anaeróbios. In: CAMPOS, J. R. (1999). Tratamento de esgotos sanitários por processos anaeróbio e disposição controlada no solo, cap.3, p.53-99.
- KEMENY, T. E.; BANERJEE, S. (1996). *Correlactions Among Contaminant Profiles in Mill Process Streams and Effluents*. In: SERVOS, M.R, MUNKITTRICK, K.R.; CAREY, J.H.; VAN DER KRAAK, G.J. (eds), *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*. St.Lucie Press, Delray Beach, EUA, p.151-154.
- KIM, M.; SPEECE, R. E. (2002a). Aerobic waste activated sludge (WAS) for start-up seed of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Water Research*, vol.36, p.3860-3866.
- KIM, M.; SPEECE, R. E. (2002b). Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic and thermophilic. *Water Research*, vol.36, p.4369-4385.
- KOIDE, K.; HAYASHI, T.; SUMINO, K.; IWAMOTO, S. (1976). Mass transfer from single bubbles in a aqueous solution of surfactants. *Chemic Engineering Science*. vol.31, p-963-967.

- KORTEKAAS, S.; WIJNGAARDE, R.R.; KLOMP, J; LETTINGA, G. & FIELD, J.A. (1998a). Anaerobic treatment of hemp thermomechanical pulping wastewater. *Water Research*, vol.32, n.11, p.3362-3370.
- LAPARRA, T. M.; ALLEMAN, J. E. (1999). Thermophilic aerobic biological wastewater treatment. *Water Research*, vol.33, n.4, p.895-908.
- LAPARRA, T. M.; NAKATSU, C.H.; PANTEA, L. M.; ALLEMAN, J. E. (2001). Aerobic biological treatment of a pharmaceutical wastewater effect of temperatura on COD renoval and bacterial community development. *Water Research*, vol.35, n.18, p.4417-4425.
- LAU, E. W. C.; FANG, H. H. P. (1997). Effect of temperature shock to thermophilic granules. *Water Research*, vol.31, n.10, p.2626-2632.
- LEE, J.W.; PETERSON, D.L.;STICKNEY, A. R. (1989). Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewaters. In: TAPPI- INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE PROCEEDINGS.
- LETINGA, G.; FIELD, J. A.; ALVAREZ, R. S.; VAN LIER, J. B.; RINTALA, J. B. (1991). Future perspectives for the anaerobic treatment of forest industry wastewater. *Water Science Technology*, vol.24, p.91-102.
- LEU, H. G.; LIN, S. H.; SHYU C. C.; LIN, C. M. (1997). Effects of surfactants and suspend solids on oxygen transfer under various operating conditions. *Environment Technology*, vol.19, p.299-306.
- LEVENSPIEL, O. (1999). Engenharia das reações químicas. Tradução por Verônica M.A.Calado. 3 ed. São Paulo. Editora Edgard Blücher Ltda.LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. (1924). *Principles of Gas Absorption* – Absorption Symposium. Industrial and Engineering Chemistry, p.1215-1220.

- LIAO, B. Q.; ALLEN, D. G.; DROPPA, I. G.; LEPPARD, G. G.; LISS, S. N. (2001). Surface properties of sludge and their role in biofloculation and settleability. *Water Research*, vol.35, n.2, p.339-350.
- LIMA, M. R. A. (1996). Emprego da flotação por ar dissolvido no tratamento das águas residuárias de uma indústria de papel visando a recuperação de fibras. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MADIGAN, T.; MARTINKO, J. & PARKSER, J. (1998). In: Brock T.D. (ed) *Biology of Microorganisms*. 8th edition. Prentice Hall International. Inc. New Jersey, 986 p.
- MADIGAN, T.; MARTINKO, J. & PARKSER, J. (2004). *Microbiologia de Brock*. 10 ed. São Paulo, Prentice Hall. 608 p.
- MAIA, G.D.N. (2003). *Análise dos parâmetros cinéticos no fenômeno da reoxigenação e desoxigenação da água*. São Carlos. 178 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.
- MEGDA, C. R. (1999). Filtração direta ascendente em pedregulho como pré-tratamento à filtração rápida descendente. São Carlos, 170 p. Dissertação (Mestrado) -Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- METCALF & EDDY. (2002). Inc. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse, Ed. Singapore, Mc Graw-Hill Internacional Editions, p.1334.
- MOMENTI, T. J. (2002). *Obtenção de um efluente sintético do processo de branqueamento da indústria de papel e celulose*. São Carlos, 84 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- MOMENTI, T. J. (2006). *Processo Anaeróbio conjugado com processos oxidativos avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica*. São Carlos, 128 p. Tese (Doutorado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- NALIM, L. (2001). Tratamento biológico e físico-químico para reuso dos efluentes do estágio de branqueamento de polpa celulósica. São Carlos, 78 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- NOLASCO, M . A. (1998). *Redução da produção de lodo no tratamento aeróbio de efluentes da indústria de celulose e papel*. São Carlos. 176p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PARSEKIAN, M. P. S. (2003). Balanço de nitrogênio e fósforo em sistema de tratamento aeróbio precedido de reator UASB, empregando recirculação total e lise celular. São Carlos, 233 p. Tese (Doutorado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PELCZAR J. R.; REID, R.; CHAN, E. C. S. (1980). *Microbiologia*. Tradutor: PERREIRA, M. A. M. vol.1. São Paulo, Mc Graw-Hill, 566 p.
- PIRES, E.C.; BUZZINI, A.P. (1999). Avaliação do desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) no tratamento de licor negro diluído proveniente de uma indústria de polpa Kraft. In: XXXII CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, OUTUBRO 1999, SÃO PAULO.
- PIRONEL, A. L. (1999). *Avaliação dos efluentes de uma planta de branqueamento de celulose Kraft para diferentes níveis de substituição do cloro pelo dióxido de cloro*. São Carlos, 113 p. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- QUARMBY, J.; FORSTER C. F. (1995). A comparative study of the structure of thermophilic and mesophilic anaerobic granules. *Enzyme and Microbial Technology*, vol.17, p.493-498.
- REZENDE, A. A. P.; MATOS, A. T.; SILVA, C. M. (2000). Utilização do efluente de indústria de celulose e papel em irrigação. 330 Congresso Anual de Celulose e Papel – ABTCP, 23 a 26 de outubro.
- RIBAS, M. M. F. (2006). *Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas*. São Carlos, 175 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- RINTALA, J. A.; SIERRA, A. R.; (1991). Recent developments in the anaerobic treatment of pulp and paper industry wastewaters. In: TAPPI – INTERNATIONAL CONFERENCE PROCEEDINGS.
- RINTALA, J. A.; LEPISTO, S. S. (1997). Pilot-scale thermophilic anaerobic treatment of wastewater from seasonal vegetable processing industry. *Water Science Technology*, vol.36, n.2-3, p.279-285.
- ROSA, J.; NOLASCO, M.A. (1994). Physical-Chemical and Toxicological Characterization of an Integrated Pulp and Paper Industry. In: I SIMPOSIO LATINO-AMERICANO DE SAÚDE DE ECOSISTEMAS AQUÁTICOS, ECOLÓGICO DE BIOENSAIOS. São Carlos-SP, Out., 1994.
- ROSA, J. (1997). Avaliação da atividade metanigênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaios de curta duração com *salmonella typhimurium* – teste de AMES. São Carlos - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- SAUNAMÄKI, R. (1997). Activated sludge plants in Finland. *Water Science Technology*, vol.35, n.2-3, p.235-243.
- SCHULZ, H. E.; (1989). *Investigação dos mecanismos de reoxigenação da água em escoamento e sua correlação com o nível de turbulência junto à superfície*. vol.1. São Carlos, 348 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SHOW K.Y.; TAY J.H. (1998). *Influence of support media on biomass growth and retention in anaerobic filters*. Elsevier Science Publister Ltd S0043-1354(98)00352-2.
- SHIMP, R.. J. & OWENS, J. W. (1993). Pulp and paper technologies and improvements in environmental emissions to aquatic environments. *Toxicological and Environmental Chemistry*, vol.40, p. 213-233.
- SKJELHAUGEN, O. J. (1998). Thermophilic aerobic reactor for processing organic liquid Wastes. *Water Resource*, vol.33, n.7, p.1593-1602.
- SMOOK, G. A. (1992). *Handbook for pulp & paper techonologists*. 2 edition. Vancouver, Angus Wilde Publications.
- SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. (1992). Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. *Water Science and Techonology*, vol.25, n.7, p.191-200.
- SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic Biotechonology for Industrial Wastewater*. Nashville Tennessee, Archae Press.
- SPRINGER, A .M. (1993). *Industrial environmental control: pulp and paper industry*. 2 edition Atlanta, Tappi Press.

- SUVILAMPI, J. (2003). *Aerobic Wastewater Tratament under High and Varying Temperatures – Thermophilic Process Performance and Effluent Quality*. Jyvâskylâ, 2003.59p (dissertação). Department of Biological and Environmental Science, University of Jyvâskylâ.
- STOVER E. L.; SAMUEL, G. J. (1997). High rate thermophilic pre-treatment of high strength industrial waste-waters. In: Proceedings of the 52nd Industrial Waste Conference, Purdue University, ed. J. E. Alleman Ann Arbor, USA.
- SUVILAMPI, J.; LEHTOMAKI, A.; RINTALA, J. (2005). Comparative study of laboratory-scale thermophilic and mesophilic activated sludge processes. *Water Research*, vol.39, p.741-750.
- TEZEL, U.; GUVEN, E.; ERGUDER, T. H.; DEMIRER, G. N. (2001). Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA Pulp and Paper Industry effluent. *Waste Management*, vol.21, p.717-724.
- TELH, M. (2001). *Avaliação do uso de reator anaeróbio horizontal de leito fixo no tratamento da vinhaça sob condições termofílicas*. São Carlos, 60 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- THIPATHI,C.S.; ALLEN, D.G. (1999). Comparison of Mesophilic and Thermophilic aerobic biological treatment in sequencing batch reactors treating bleached kraft pulp mill effluent. *Water Research*, vol.33, p. 836-846.
- THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C. F. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, vol.77, p.275- 286.
- UEMURA, S.; HARADA, H. (1993). Microbial characteristics of methanogenic sludge consortia develop in thermophilic UASB reactors. *Applied Microbiology Biotechnology*, vol.48, p.534-538.

- VACARRI, G.; TAMBURINI, E.; SGUALDINO, G.; URBANIEE, K. (2003). Overview of the environmental problems in beet sugar processing: possible solutions. *Journal of Cleaner Production*.
- VAN HAANDEL, A. C. MARAIS. G. (1999). *O comportamento do sistema de lodos ativados –Teoria e aplicações para projetos e operação*. Efgraf, 472p. Campina Grande.
- VAN LIER, J. B.; HULSBEEK, J.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. (1993). Temperature susceptibility of thermophilic methanogenic sludge: implications for reactor start-up and operation. *Bioresource Technology*, vol.43, p.227-235.
- VAN LIER, J. B.; GROLLE, K. C. F.; FRUTERS, C. T. M. J.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. (1993). Effects of acetate, propionate and butyrate on the thermophilic anaerobic degradation of propionate by methanogenic sludge and defined cultures. *Applied Environmental Microbiology*, vol.59, p.1003-1011.
- VAN LIER, J. B. (1996). Limitations of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design. *Antonie van Leeuwenhoek*, vol.69, p.1-14.
- VAN LIER, J. B.; MARTIN, J. L. S.; LETTINGA, G. (1996). Effect of temperature on the anaerobic thermophilic conversion of volatile fatty acids by dispersed and granular sludge. *Water Research*, vol.30, n.1, p.199-207.
- VAN LIER, J.B.; REBAC, S.; LETTINGA, G. (1997). High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions. *Water Science Technology*, vol.35, p. 199-206.

- VAZOLLER, R. F. (1997). Microbial aspects of thermophilic anaerobic biodigestion of vinasse. *Novel Trends In Biological Wastewater*, p. 527 – 532.
- VIANA, A. B. (2006). Tratamento termofílico de vinhaça em reator UASB. São Carlos, 60p. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- VOGELAAR, J.C.T.; KLAPWIJK, A.; LIER, J.B.; RULKENS, W.H. (2000). Temperature effects on the oxygen transfer rate between 20 and 55 °C. *Water Research*, vol.34, n.3, p.1037-1041.
- VOGELAAR, J.C.T.; BOUWHUIS, E.; KLAPWIJLK, A.; SPANJERS, H. & VAN LIER, J.B. (2002). Mesophilic and thermophilic activated sludge post-treatment of paper mill process water. *Water Research*, vol.36, p. 1869-1879.
- VON SPERLING, M. (1997). Lodos ativados. Vol.4. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais- -Belo Horizonte.
- WIEGEL, J. (1995). The obligately anaerobic thermophilic bacteria. In: *Thermophilic Bacteria*, ed. J. K. Kristjansson, pp.105-184. CRC. Press, Boca Raton.
- ZÁBRANSKÁ, J.; DOHÁNYOS, M.; ZAPLATIKOVÁ, P.; KUTIL, J. (2002). The contribution of thermophilic anaerobic digestion to stable operation of wastewater sludge treatment. *Water Science and Technology*, vol.46, n.4-5, p.447-453.
- ZAIAT, M. (1996). *Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias*. São Carlos. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- ZIEMINSKI, S. A.; LESSARD, R. R. (1969). Effects of chemical additives on performance of an air-water contractor. *I & EC Process Development*, vol.8, p.69-74
- ZINDER, S. H. (1986). Thermophilic waste treatment systems. In: *Thermophiles: General, Molecular and Applied Biology*, T.D. Brock (Ed). Wiley-Interscience, New York, p.257-277.
- ZINDER, S. H. (1990). Conversion of acetic acid to methane by thermophiles, FEMS, *Microbial Rev.*, vol.75, p.125-138.
- ZITA, A.; HERMANSSON, M. (1997). Effects of bacterial cell surface structures and hydrophobicity on attachment to activated sludge flocs. *Applied Environmental Microbiology*, vol. 63, p. 1168-1170.