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



## DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE BIORREATORES ANAERÓBIOS CONTENDO CÉLULAS IMOBILIZADAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo Reator Anaeróbio Operado em Bateladas Seqüenciais

Marcelo Zaiat



SÃO CARLOS, SP NOVEMBRO DE 2003

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO LABORATÓRIO DE PROCESSOS BIOLÓGICOS

### DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE BIORREATORES ANAERÓBIOS CONTENDO CÉLULAS IMOBILIZADAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo Reator Anaeróbio Operado em Bateladas Seqüenciais

Marcelo Zaiat

SÃO CARLOS, SP Novembro de 2003 AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Zaiat, Marcelo Z21d

Zaiat, Marcelo
Desenvolvimento e análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas para tratamento de águas residuárias: reator anaeróbio horizontal de leito fixo reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais / Marcelo Zaiat. -- São Carlos, 2003.

Texto (Livre Docência) - Departamento de Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Biorreator. 2. Cinética. 3. Processo anaeróbio. 4. Transferência de massa. I. Título.

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO LABORATÓRIO DE PROCESSOS BIOLÓGICOS

### DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE BIORREATORES ANAERÓBIOS CONTENDO CÉLULAS IMOBILIZADAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo Reator Anaeróbio Operado em Bateladas Seqüenciais

Marcelo Zaiat

Texto apresentado ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP) para Concurso Público de Título de Livre-Docente.

SÃO CARLOS, SP Novembro de 2003

### Índice

Aprese	entação	1
Capítu	lo 1 - Biorreatores Anaeróbios Aplicados ao Tratamento de Águas Residuárias	5
1.1 Cor	nsiderações Iniciais	5
1.2 A N	Melhoria das Configurações Existentes e as Novas Configurações	7
1.3 Bas	ses para o Desenvolvimento de Novas Configurações	9
1.4 Dif	iculdades para Desenvolvimento de Reatores Anaeróbios para Tratamento	
de A	Águas Residuárias	10
1.5 A C	Opção pelo Desenvolvimento de Reatores contendo Biomassa Imobilizada	11
1.6 Ref	Perências Bibliográficas	15
Capítu	lo 2 - Abordagens para Análise de Biorreatores Anaeróbios	17
2.1 Cor	nsiderações Iniciais	17
2.2 A A	Abordagem Empírica	19
2.3 A A	Abordagem Experimental-Mecanicista	21
2.4 Rea	ator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo e Reator Operado em Bateladas	
Seq	quenciais: a Busca por um Desenvolvimento com Abordagem Experimental-	
Me	canicista	22
2.4.	.1 Reator anaeróbio horizontal de leito Fixo	22
2.4.	.2 Reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais	22
2.5 Cor	nsiderações Finais	23
2.6 Ref	Ferências Bibliográficas	23
Capítu	do 3 - Análise de Biorreatores Anaeróbios	25
3.1 Cor	nsiderações Iniciais	26
3.2 Cin	ética das Reações Microbiológicas	28
3.3 Prin	ncípios de Análise de Reatores Biológicos	32
3.4 Rea	atores com Células Livres ou em Suspensão	3/1

	3.4.1	Reator de mistura perfeita	34
	3.4.2	Reator de mistura perfeita com reciclo de biomassa	38
3.5	Reatores (	Contendo Células Imobilizadas	40
3.6	Considera	ções Finais	43
3.7	Referênci	as Bibliográficas	44
Ca	pítulo 4 - 1	Desenvolvimento e Análise do Reator Anaeróbio Horizontal	
	(	de Leito Fixo	45
4.1	Considera	ções Iniciais	45
4.2	A Configu	uração do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo	47
4.3	Avaliaçõe	es Preliminares de Desempenho e do Material Suporte	49
	4.3.1	Desenvolvimento de metodologia para imobilização da	
	bioma	ssa anaeróbia e avaliação da capacidade de retenção da	
	bioma	ssa na espuma de poliuretano	49
	4.3.2	Avaliação preliminar de desempenho do RAHLF	52
4.4	Estudos C	Cinéticos, Hidrodinâmicos e de Transferência de Massa	55
	4.4.1	Estudos de transferência de massa	56
	4.4.2	Estudos cinéticos	60
	4.4.3	Avaliação hidrodinâmica do RAHLF	66
	4.4.4	Consolidação dos estudos fundamentais	68
4.5	Modelaçã	o e Aumento de Escala – Aplicação ao Tratamento de Esgoto Sanitário	69
4.6	Avaliação	de Suportes para Aderência e Imobilização da Biomassa Anaeróbia	81
	4.6.1	Estudos com espuma de poliuretano	81
	4.6.2	Estudos com diferentes tipos de suporte	85
4.7	Aplicaçõe	es Específicas do RAHLF	88
	4.7.1	Aplicação na degradação de compostos tóxicos e em biorremediação	89
	4.7.2	Aplicação na remoção de sulfato de águas residuárias	91
4.8	Pós-Trata	mento de Efluentes Tratados no RAHLF	94
4.9	Perspectiv	vas e Potencial para Aplicação	96
	4.9.1	Aplicação do RAHLF para tratamento de águas residuárias	
	indust	riais de fácil degradação e de esgoto sanitário	96
	4.9.2	Estudos fundamentais	98
	4.9.3	Novas aplicações	98
4.1	0 Referê	èncias Bibliográficas	99

Índice

Capítulo 5	- Desenvolvimento e Análise de Reatores Anaeróbios de	
	Leito Fixo Operados em Bateladas Seqüenciais	103
5.1 Considerações Iniciais		
5.2 Reator Contendo Biomassa Imobilizada em Suporte Inerte (ASBBR)		
5.2.1	Reator com agitação mecânica	106
5.2.2	Reator com recirculação da fase líquida	112
5.3 Reator C	Contendo Biomassa Auto-Imobilizada (ASBR)	116
5.4 Perspect	ivas e Potencial para Aplicação	119
5.5 Referênc	cias Bibliográficas	121

### Nomenclatura

### Símbolos

	,					
a -	Àrea	interfacial	para	transferência	de	massa

- A Área útil de escoamento no reator
- Bi Número de Biot
- C<sub>S</sub> Concentração do substrato
- C<sub>Sb</sub> Concentração de substrato no meio líquido
- $C_{Sbo}$  Concentração de substrato na corrente de alimentação do reator (=  $C_{So}$ )
- C<sub>Si</sub> Concentração de substrato na interface partícula-meio líquido
- $C_{So}$  Concentração de substrato na corrente de alimentação do reator (=  $C_{Sbo}$ )
- C<sub>SR</sub> Concentração residual de substrato
- C<sub>x</sub> Concentração de microrganismos
- $\overline{C_x}$  Concentração média de biomassa baseada no volume útil do reator
- C<sub>xe</sub> Concentração de biomassa na saída do reator após separador sólido/líquido
- C<sub>xo</sub> Concentração de biomassa na corrente de alimentação do reator
- $C_{xR}$  Concentração de biomassa na corrente de recirculação do reator  $% \left\{ 1\right\} =\left\{ 1\right\} =$
- C<sub>xx</sub> Concentração de biomassa no lodo de excesso
- D Diâmetro do reator
- D -Taxa de diluição
- D<sub>e</sub> Difusividade efetiva de substrato na partícula.
- D<sub>L</sub> Difusão de substrato na fase líquida
- d<sub>p</sub> diâmetro da partícula
- D<sub>TS</sub> Diâmetro do tubo separador de gás no RAHLF
- E<sub>DQO</sub> Eficiência de remoção de DQO
- f<sub>p</sub> Fator de Ergun
- k<sub>1</sub> Parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem
- k<sub>1</sub> Parâmetro cinético aparente de primeira ordem

K<sub>d</sub> - Constante de decaimento endógeno

K<sub>iS</sub> - Constante de inibição por excesso de substrato

ks - Coeficiente de transferência de massa na fase líquida

K<sub>S</sub> - Constante de saturação do substrato

 $K_s^{app}$  - Constante de saturação do substrato aparente

 $k_{s}a$  - Coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida

L - Comprimento do reator

Q - Vazão volumétrica

Qw - Vazão de descarte de lodo de excesso

r - posição radial

R - Razão de reciclo

R<sub>d</sub> - Velocidade de decaimento endógeno

Re<sub>m</sub> - Número de Reynolds modificado

Re<sub>p</sub> - Número de Reynolds de partícula

R<sub>max</sub> - Velocidade máxima de consumo de substrato

 $r_{max}$  - Velocidade máxima específica de consumo de substrato  $(R_{max}/C_x)$ 

 $r_{max}^{app}$  - Velocidade máxima específica de consumo de substrato aparente

r<sub>obs</sub> - Velocidade específica observada de reação

Robs - Velocidade observada global de consumo de substrato

R<sub>p</sub> - Raio da partícula

R<sub>S</sub> - Velocidade líquida de consumo de substrato

R<sub>X</sub> - Velocidade líquida de crescimento celular

t - tempo

t<sub>c</sub> - Tempo de ciclo (para reatores operados em batelada)

V - Volume do total reator (=  $V_T$ )

v<sub>s</sub> - Velocidade superficial do líquido

V<sub>SG</sub> -Volume ocupado pelo gás no RAHLF

 $V_T$  -Volume total do reator (= V)

V<sub>u</sub> - Volume útil do reator

Y<sub>X/S</sub> - Coeficiente de rendimento celular

Nomenclatura Vii

### Letras Gregas

β - Eficiência do sistema separador sólido/líquido

ΔP – Perda de carga no leito

ε - Porosidade do leito

η - fator de efetividade

φ - Módulo de Thiele

φ<sub>obs</sub> - Módulo de Thiele observado

μ - Velocidade específica de crescimento celular

μ<sub>L</sub> - Viscosidade do líquido

 $\mu_{max}$  - Velocidade máxima de crescimento celular

 $\theta_c$  - Tempo de retenção celular

 $\theta_c^{min}$  - Tempo de retenção celular mínimo

 $\theta_h$  - Tempo de detenção hidráulica

ρ<sub>L</sub> - Densidade do líquido

 $\xi$  - Relação entre  $D_{TS}$  e D

### Abreviaturas

ASBBR - Anaerobic sequencing batch biofilm reactor

ASBR - Anaerobic sequencing batch reactor

BTEX - Benceno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

COT - Carbono orgânico total

COV - Carga orgânica volumétrica

DBO - Demanda bioquímica de oxigênio

DQO - Demanda química de oxigênio

EGSB - Expanded granular sludge bed

EPS - Polímeros extracelulares

HAc - Ácido acético

HAIB - Horizontal-flow anaerobic immobilized biomass

HAIS - Horizontal-flow anaerobic immobilized sludge

PCP - pentaclorofenol

PVC - Cloreto de polivinila

RAHLF - Reator anaeróbio horizontal de leito fixo

SSV - Sólidos em suspensão voláteis

SVT - Sólidos voláteis totais

UASB - Up-flow anaerobic sludge blanket

Resumo

Resumo

Desenvolvimento e Análise de Biorreatores Anaeróbios Contendo Células

Imobilizadas para Tratamento de Águas Residuárias - Marcelo Zaiat

Este texto tem o objetivo de sistematizar e consolidar a produção científica do pesquisador

de 1994 a 2003 na área de processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias. O

enfoque principal é dado ao desenvolvimento e análise de reatores anaeróbios de leito fixo

contendo biomassa imobilizada, com ênfase no reator anaeróbio horizontal de leito fixo e

no reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais. Os dois reatores constituem a linha

mestra da produção científica nesses 10 anos e foram concebidos e estudados com base em

parâmetros racionais, sempre buscando o aprimoramento e a otimização do desempenho.

Palavras-chave: Biorreator, cinética, processo anaeróbio, transferência de massa

Desenvolvimento e Análise de Reatores Anaeróbios Contendo Biomassa Imobilizada

**Abstract** 

Development and Analysis of Immobilized-Cell Anaerobic Bioreactors for

Wastewater Treatment - Marcelo Zaiat

This text aimed at the systematization of the scientific production of the author from 1994

to 2003 in the research area of anaerobic wastewater treatment. The development of

packed-bed anaerobic reactors is presented with emphasis in horizontal-flow immobilized-

biomass reactors and anaerobic sequencing batch biofilm reactors. Technological and

scientific aspects of these reactors have been widely studied in order to provide parameters

for their simulation, optimization and scale-up.

**Key-words**: Anaerobic process, bioreactor, kinetics, mass transfer

### **Apresentação**

Este texto tem o objetivo de sistematizar e consolidar a produção científica do pesquisador de 1994 a 2003 na área de processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias. O enfoque principal é dado ao desenvolvimento e análise de reatores anaeróbios de leito fixo contendo biomassa imobilizada, com ênfase no reator anaeróbio horizontal de leito fixo e no reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais. Os dois reatores constituem a linha mestra da produção científica nesses 10 anos e foram concebidos e estudados com base em parâmetros racionais, sempre buscando o aprimoramento e a otimização do desempenho.

A complexidade do processo anaeróbio de conversão da matéria orgânica, com interações diversas entre populações microbianas, muitas das quais ainda não bem conhecidas, conduz naturalmente as pesquisas na área de biorreatores para o campo mais empírico. No entanto, os trabalhos realizados com esses dois reatores foram direcionados para a busca da aplicação de conceitos fundamentais de engenharia, como cinética, transferência de massa e hidrodinâmica com objetivo principal de racionalizar o projeto e aumento de escala. Embora o objetivo proposto seja complexo, essa tarefa vem sendo cumprida a cada dia e, ainda que a meta principal não tenha sido atingida integralmente, passos importantes foram dados em direção à racionalização. Nesse sentido, esse texto não só visa consolidar a produção científica, mas também avaliar os passos dados e programar com segurança as próximas etapas e metas da pesquisa.

O texto apresenta, no Capítulo 1, um breve histórico do desenvolvimento dos reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias e estabelece os objetivos principais que nortearam todo o trabalho científico realizado com os reatores anaeróbios de leito fixo. A seguir, no Capítulo 2, é apresentada a visão do autor sobre as abordagens e métodos utilizados para estudo dos reatores anaeróbios e, no Capítulo 3, são detalhadas as bases racionais para análise dos biorreatores dentro de uma abordagem experimental-mecanicista. Os Capítulos 4 e 5 representam efetivamente a sistematização da produção do autor, um enfocando o reator horizontal de leito fixo e o outro, o reator operado em bateladas seqüenciais.

Nessa sistematização foram considerados os artigos publicados em periódicos, excluindo os apresentados em anais de eventos. Os artigos publicados em periódicos foram revisados por assessores externos e estranhos ao trabalho desenvolvido, tendo sido, assim, avaliados criteriosamente, enquanto que os artigos apresentados em anais de eventos nem sempre passam por análise criteriosa. Assim, a consolidação das pesquisas aqui apresentada se baseia em resultados já submetidos à criteriosa análise pela comunidade científica. No entanto, alguns dados referentes a artigos publicados em anais de eventos ou submetidos à publicação em periódicos são citados quando necessário.

No período foram publicados 36 artigos em periódicos, sendo 34 em revistas indexadas no ISI (Institute for Scientific Information). As revistas nas quais os artigos foram publicados são as seguintes:

Indexadas no ISI

Advances in Environmental Research

Applied Microbiology and Biotechnology

**Bioprocess Engineering** 

Bioresource Technology

Biotechnology and Bioengineering

**Biotechnology Techniques** 

Brazilian Journal of Chemical Engineering

**Environmental Engineering Science** 

**Environmental Technology** 

Interciencia

Journal of Environmental Management

**Process Biochemistry** 

Water Research

Water SA

Water Science and Technology

Não Indexadas no ISI

Cerâmica

Revista Brasileira de Engenharia Química

Apresentação 3

Todos os artigos apresentados no texto foram elaborados em conjunto com alunos de Pós-Graduação e com docentes de várias Instituições. Os autores e co-autores dos artigos são apresentados a seguir:

### **Docentes**

Eugenio Foresti – EESC/USP

Maria Bernadete Amâncio Varesche – EESC/USP

José Alberto Domingues Rodrigues – EEM/IMT

Suzana Maria Ratusznei – EEM/IMT

Carlos Osamu Hokka – DEQ/UFSCar

Carlos Eduardo Blundi – EESC/USP

Rosana Filomena Vazoller – ICB/USP

Victor Carlos Pandolfelli – DEMA/UFSCar

Walter Borzani – EEM/IMT

**Técnicos** 

Eloísa P. Gianotti

Alunos

Ajadir Fazolo

Ana Cristina T. Ramos

Ariovaldo J. da Silva

Ariuska K. A. Cabral

Arnaldo Sarti

Aurélio P. Picanço

Diana L. Cadavid

Eduardo F. M de Camargo

Fernando H. Passig

Fernando S. Ortega

Francisco J. Vela

Giovana Tommaso

Ivana R. de Nardi

Kênia M. da Rocha

Lívia C. H. V. Oliva

Lorena G. T. Vieira

Marcus V. G. Vallero

Maria Lyda Bolaños

Rogers Ribeiro

Samantha C. de Pinho

Além dos artigos, foi publicado um capítulo de livro em parceria com os Professores Eugenio Foresti (EESC-USP), Lourdinha Florêncio (UFPE), Adrianus van Haandel (UFCG) e Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti (UFCG).

### Capítulo 1

### Biorreatores Anaeróbios Aplicados ao Tratamento de Águas Residuárias

Este capítulo apresenta o ponto de partida e as bases que nortearam a produção científica do autor no período de 1994 a 2003. As incertezas referentes à granulação da biomassa em reatores de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB) e os desempenhos não muito satisfatórias observados em muitos reatores anaeróbios implantados, levaram ao desenvolvimento de novas concepções contendo biomassa imobilizada.

### 1.1 Considerações Iniciais

O tratamento anaeróbio de águas residuárias teve grande impulso ao final da década de setenta com o desenvolvimento do reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente - UASB (up-flow anaerobic sludge blanket) por pesquisadores da Universidade Agrícola de Wageningen, Holanda (Lettinga *et al.*, 1980). A concepção de reator com células auto-imobilizadas na forma de grânulos apresentou-se como alternativa viável para aplicação da tecnologia anaeróbia ao tratamento de águas residuárias.

O avanço proporcionado pelo reator de manta de lodo (UASB) está associado, principalmente, à grande retenção da biomassa sem a necessidade de material suporte, como ocorria nos filtros biológicos. Dessa forma, o volume do reator passou a ser mais bem aproveitado, devido ao aumento de seu volume útil, resultando em unidades mais compactas, com alto tempo de retenção celular e alta concentração de biomassa.

A partir da concepção do UASB, os pesquisadores da área de tratamento de águas residuárias direcionaram as pesquisas para tal configuração, baseados nos resultados bem sucedidos obtidos pelo grupo de Wageningen. Os estudos com materiais utilizados como suporte de imobilização de biomassa anaeróbia e com reatores de leito fixo, intensificados na década de setenta até meados da década de oitenta, tornaram-se escassos na segunda

metade da década de oitenta, situação que perdurou por aproximadamente 10 anos. O objetivo principal dos grupos era consolidar o UASB como tecnologia para tratamento de águas residuárias.

Os avanços da aplicação do reator UASB para tratamento de efluentes industriais e esgotos sanitários, aliados às pesquisas intensivas sobre o sistema, resultaram em consolidação da tecnologia para aplicação em vários tipos de indústria e diversas condições ambientais. No entanto, os estudos científicos e tecnológicos desenvolvidos, também foram de extrema importância para ressaltar os pontos negativos da tecnologia e as condições adversas para sua aplicação prática. A granulação do lodo, a grande vantagem do reator UASB, pode se tornar um grande empecilho para aplicação, pois os fenômenos envolvidos são complexos e não estão bem elucidados. Dessa forma, a incerteza referente à granulação do lodo anaeróbio direcionou pesquisas novamente para busca de outras configurações de reatores de leito fixo, expandido ou fluidificado, contendo células imobilizadas. Outro problema relacionado à aplicação do reator UASB está relacionado com as baixas velocidades ascensionais que podem ser aplicadas ao leito, inviabilizando a otimização baseada no incremento das velocidades de transferência de massa. Nesse direcionamento, o mesmo grupo de Wageningen propôs a concepção do reator EGSB -Expanded Granular Sludge Bed (Vanderblast & Lettinga, 1992; Kato et al., 1994), o qual permite a aplicação de altas velocidades ascensionais em sistema contendo biomassa autoimobilizada ou aderida a algum suporte inerte.

As pesquisas sobre novas configurações de reatores anaeróbios têm se intensificado nos últimos anos, indicando não somente a necessidade de se buscar alternativas aos sistemas já estabelecidos, mas, principalmente, de se desenvolver configurações otimizadas, que forneçam o máximo desempenho, segurança operacional e que apresentem mínimo custo. Dessa forma, os reatores anaeróbios estão em constante evolução a fim de tornar a biotecnologia anaeróbia viável para aplicação ao tratamento de águas residuárias e, principalmente, para estabelecer as situações nas quais os sistemas anaeróbios podem ser empregados com segurança.

Os reatores abordados nesse texto possuem, como característica comum, a utilização de um meio suporte inerte que permite o crescimento e a retenção da biomassa no seu interior. Essa característica fundamentou a concepção dos filtros anaeróbios na década de sessenta e, posteriormente, dos reatores de leito fluidificado e expandido. A partir da constatação da importância dos biofilmes em reatores, a análise dos processos biológicos passou a exigir o estudo minucioso dos fenômenos de transferência de massa

em sistemas reacionais heterogêneos, como premissa básica para a otimização de desempenho. Estes estudos, combinados com estudos cinéticos e de características de escoamento, devem resultar em modelos racionais que possibilitem o aumento de escala seguro e o projeto responsável das unidades desenvolvidas.

A partir da validação dos modelos racionais em instalações de grande porte será possível deixar para segundo plano os critérios empíricos de projeto, usualmente empregados na área de tratamento de águas residuárias. Além disso, os estudos de engenharia de processos devem estar combinados com estudos microbiológicos que abordem as formas e rotas de degradação, além dos fenômenos determinantes na aderência da biomassa em suportes inertes que resultam na formação dos biofilmes.

### 1.2 A Melhoria das Configurações Existentes e as Novas Configurações

O desenvolvimento de novas configurações de reatores anaeróbios mais que um objetivo de pesquisa é um desafio. Considerando a resistência à aplicação dessa tecnologia em escala plena, a pesquisa científica nesse campo deve ser criteriosa e responsável. Os erros cometidos no passado, menos por má condução das pesquisas e mais por desconhecimento da complexidade envolvida no processo anaeróbio, devem ser utilizados como lição pelos pesquisadores e como balizador de suas atuações nesse campo da ciência e da engenharia. Ciência e tecnologia devem caminhar juntas em busca sempre de um objetivo comum: o desenvolvimento de reatores anaeróbios eficientes, seguros e confiáveis. Se as dúvidas e os problemas são as forças motrizes da pesquisa, o estudo de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias se constitui um excelente objeto de investigação, pois, atualmente, existem mais dúvidas sobre muitos dos fundamentos desses processos e problemas com as unidades em operação que respostas conclusivas e tecnologias consolidadas.

Inicialmente, o pesquisador que se aventure nesse campo deve ter em mente sempre dois questionamentos principais:

- ✓ O desempenho do processo anaeróbio é limitado ou as configurações de reatores são inadequadas para que sejam obtidas boas eficiências?
- ✓ O processo de conversão anaeróbia é sensível ou as configurações de reatores não fornecem condições apropriadas para que a seqüência metabólica ocorra de forma balanceada?

Tais questionamentos se fazem necessários face às resistências encontradas na aplicação de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias. Essa resistência é em grande parte motivada pelas experiências não muito bem sucedidas de aplicação desta tecnologia, principalmente em grande escala. Os insucessos estão relacionados com baixas eficiências na remoção da matéria orgânica e com instabilidades observados nos reatores quando submetidos a cargas de choque orgânicas ou a algum composto tóxico. Além disso, o odor gerado, principalmente pela produção de H<sub>2</sub>S em águas residuárias contendo sulfato, foi outro fator motivador das resistências à implantação de reatores anaeróbios.

Muitos dos insucessos com reatores anaeróbios foram creditados à limitação intrínseca do processo de conversão mediado por organismos anaeróbios. Por ser processo complexo, com várias reações catalisadas por grande diversidade microbiana, intrinsecamente o processo seria menos eficiente quando comparado ao processo aeróbio. Ademais, as velocidades de conversão da matéria orgânica seriam mais lentas devido às baixas velocidades de crescimento dos microrganismos anaeróbios, resultando em reatores com necessidade de altos tempos de detenção hidráulica. Essas afirmativas, entretanto, sempre foram feitas com base em estudos com configurações que não necessariamente exploravam todo o potencial do processo anaeróbio. Assim, o primeiro questionamento tem a intenção de estimular o pesquisador a iniciar pesquisas com reatores anaeróbios com isenção, tendo em mente que não há indicativos consistentes de que não se podem obter eficiências maiores que as observadas com as tecnologias aplicadas. Talvez o maior problema esteja na engenharia dos reatores, campo aberto para novas pesquisas.

É muito comum, nos textos introdutórios de artigos, dissertações ou teses na área de processos anaeróbios de tratamento a utilização de expressões do tipo: "Sabe-se que o processo anaeróbio apresenta limitada capacidade de conversão da matéria orgânica, sendo, freqüentemente, necessário um sistema de pós-tratamento para que os padrões de emissão sejam atendidos". A pesquisa de novas configurações de reatores anaeróbios, aliada a estudos aprofundados de microbiologia e bioquímica do processo anaeróbio de conversão, visa mudar essa mentalidade, sempre em busca de sistemas mais eficientes e confiáveis.

O segundo questionamento se refere a problemas operacionais freqüentemente relatados em escalas grande e pequena. A sensibilidade dos processos anaeróbios a sobrecargas orgânicas e hidráulicas e a compostos tóxicos, na maioria dos casos, se refere à sensibilidade do reator utilizado. Novamente, nesse caso, trata-se principalmente de um problema de engenharia e não de um problema intrínseco do processo global de conversão.

Portanto, considerando que desempenho e estabilidade dos reatores anaeróbios dependem de configurações de reatores adequadamente concebidas, o trabalho maior da pesquisa deve estar concentrado na engenharia que gerará a tecnologia necessária para que se caminhe em direção à otimização.

### 1.3 Bases para o Desenvolvimento de Novas Configurações

Dentre os reatores anaeróbios em desenvolvimento na atualidade destacam-se os reatores de leito expandido e fluidificado, os reatores de leito fixo, os reatores em batelada seqüencial, os reatores com recirculação interna e os reatores de membrana. Todos estes sistemas possuem em comum a utilização de células imobilizadas em suporte ou auto-imobilizadas, com exceção do reator de membrana, que se baseia nos reatores anaeróbios de contato, utilizando sistema de separação de membranas para manutenção da biomassa no sistema.

Para que haja realmente avanços na área de tratamento anaeróbio de águas residuárias, os projetos de pesquisa futuros deverão contribuir para o desenvolvimento dos reatores anaeróbios, aprofundando o conhecimento sobre os fundamentos, com a finalidade de possibilitar a identificação das aplicações específicas de cada sistema, buscando sempre a otimização das unidades.

Estudos que visem o desenvolvimento de novos reatores anaeróbios ou o aprimoramento de reatores já existentes devem contemplar os seguintes objetivos:

- Estabelecer, sobre bases racionais, critérios para aumento de escala e projeto de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias;
- Identificar aplicações específicas para cada configuração estudada, estabelecendo as vantagens e desvantagens das aplicações;
- Avançar no conhecimento visando estabelecer parâmetros seguros para projeto e dimensionamento de reatores anaeróbios;
- Contribuir para o aprimoramento da tecnologia dos reatores UASB e EGSB;
- Estabelecer modelos racionais para simulação, projeto e otimização dos reatores anaeróbios estudados;
- Avançar nos estudos sobre microbiologia e bioquímica dos sistemas anaeróbios visando identificar a composição microbiológica da biota que participa dos

processos, bem como aspectos fisiológicos e ecológicos das populações, grupos, e espécies presentes nos reatores.

Estes objetivos estão sendo contemplados em um grande projeto de pesquisa financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Brasil), denominado *Desenvolvimento*, *Análise*, *Aprimoramento e Otimização de Reatores Anaeróbios para Tratamento de Águas Residuárias*, o qual congrega três Universidades Brasileiras: a Universidade de São Paulo, a Universidade Federal de São Carlos e o Instituto Mauá de Tecnologia. O projeto, com vigência de setembro de 2001 a agosto de 2005, tem como objetivo geral o estudo de várias configurações de reatores anaeróbios, em estágios diferentes de desenvolvimento, visando buscar aplicações específicas e definir os aspectos positivos e negativos de cada tecnologia, sempre com o direcionamento de se otimizar as unidades através dos estudos dos fundamentos de engenharia e microbiologia.

### 1.4 Dificuldades para Desenvolvimento de Reatores Anaeróbios para Tratamento de Águas Residuárias

Muitas das dificuldades encontradas em pesquisa e desenvolvimento de reatores anaeróbios são as mesmas geralmente observadas para o desenvolvimento de sistemas biológicos de tratamento. A complexidade e variabilidade das águas residuárias, a utilização de biomassa nativa e mista e a dificuldade do controle de algumas variáveis operacionais são elementos complicadores para pesquisa, desenvolvimento e projeto de reatores biológicos aplicados ao tratamento de águas residuárias.

Outra dificuldade está na detecção e representação do conteúdo orgânico das águas residuárias. Freqüentemente os projetos devem ser conduzidos com modelos que utilizam a demanda química ou bioquímica de oxigênio, o que pode facilitar a modelagem, mas que pode mascarar muitas transformações importantes na matéria orgânica ao longo do processo, principalmente no caso de processos anaeróbios.

A quantificação segura da biomassa ativa é outro problema enfrentado em pesquisa e desenvolvimento de reatores biológicos. Normalmente, a biomassa é estimada como sólidos voláteis totais ou como sólidos em suspensão voláteis. Essas medidas são úteis para projeto, mas podem dificultar a análise dos biorreatores, pois não informa sobre a viabilidade celular. Esse tipo de quantificação tampouco informa sobre a diversidade

microbiana existente em um reator.

No caso de reatores anaeróbios, a complexidade do processo de conversão e o ainda pequeno conhecimento sobre todos os organismos envolvidos e sobre as complexas relações de sintrofismo e competição são dificuldades adicionais para a pesquisa e desenvolvimento dos biorreatores. Observando as principais etapas do processo anaeróbio de conversão da matéria orgânica (Harper & Pohland, 1986), apresentado na Figura 1.1, pode-se imaginar a dificuldade em se estabelecer um modelo racional que contemple todas as etapas, às quais podem ser adicionadas outras descobertas recentes. Nesse esquema são reconhecidas as seguintes etapas:

- Hidrólise de polímeros orgânicos complexos a monômeros como açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos. Nessa fase, por exemplo, a celulose e o amido são transformados em carboidratos de cadeia mais curta; os lipídeos são transformados em ácidos orgânicos, tanto de cadeia curta, quanto de cadeia longa; as proteínas são convertidas a aminoácidos.
- 2. Conversão de monômeros orgânicos a hidrogênio, bicarbonato, ácidos acético, propiônico, butírico e outros compostos orgânicos, tais como etanol e ácido lático.
- 3. Oxidação de compostos orgânicos reduzidos a hidrogênio, bicarbonato e ácido acético pelas bactérias acetogênicas produtoras obrigatórias de hidrogênio.
- 4. Respiração homoacetogênica do bicarbonato pelas bactérias homoacetogênicas, formando acetato.
- Oxidação de compostos orgânicos reduzidos (tais como os ácidos propiônico, butírico e lático) pelas bactérias redutoras de nitrato ou desnitrificantes e pelas bactérias redutoras de sulfato.
- 6. Oxidação do acetato a bicarbonato pelas bactérias redutoras de nitrato e pelas bactérias redutoras de sulfato.
- Oxidação de hidrogênio pelas bactérias redutoras de nitrato e pelas bactérias redutoras de sulfato.
- 8. Fermentação acetoclástica pelas arqueas metanogênicas, levando à formação de metano.
- 9. Oxidação do hidrogênio, através da redução do bicarbonato, pelas arqueas metanogênicas hidrogenotrófricas.

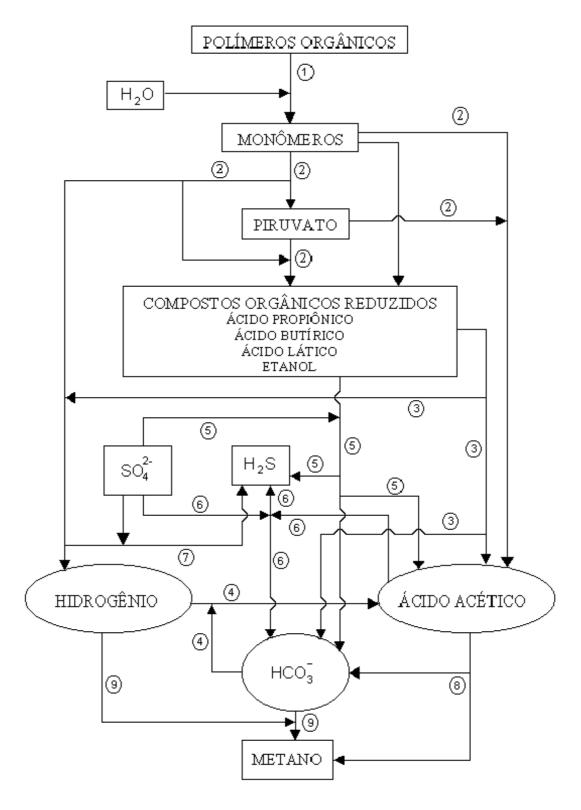


Figura 1.1. Principais etapas do processo anaeróbio de conversão da matéria orgânica (Adaptado de Harper & Pohland, 1986).

A modelação de todas as etapas certamente é possível, mas a estimativa dos parâmetros cinéticos para cada uma delas é tarefa difícil, pois os métodos aplicados para

tais estimativas devem isolar cada passo do processo sem que o todo seja desconsiderado. Realmente, na literatura, parâmetros para as etapas intermediárias são apresentados, mas as metodologias são baseadas em etapas únicas ou em conjunto de etapas que englobam um único parâmetro. Nesse caso, várias relações de sintrofismo e competição são desconsideradas e os parâmetros perdem a confiabilidade para aplicação em um processo completo.

Ainda que os parâmetros das etapas intermediárias pudessem ser estimados com precisão e acurácia, restaria a dúvida sobre a utilidade prática de um modelo tão complexo e sobre o ganho em relação a modelos mais simples, que contemplem, por exemplo, a simplificação das nove etapas propostas por Harper & Pohland (1986), como apresentado por Speece (1996), contendo quatro etapas, e esquematizado na Figura 1.2. Ainda nesse caso, a modelagem pode ser muito complexa e modelos de apenas uma etapa podem ser úteis como primeira aproximação em análise dos biorreatores anaeróbios.

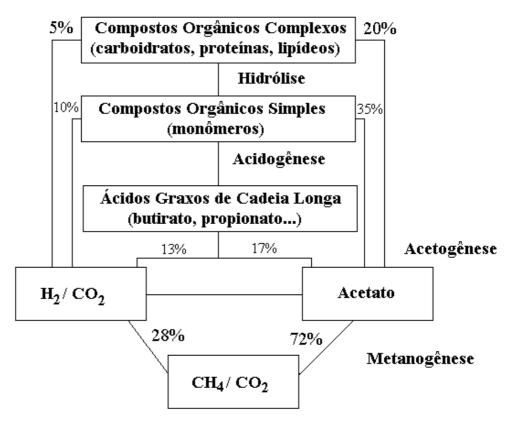


Figura 1.2. Representação simplificada das etapas do processo de conversão anaeróbia da matéria orgânica (Adaptado de Speece, 1996).

No caso do modelo simplificado contemplar apenas uma etapa, o parâmetro cinético englobará todos os passos do processo, refletindo principalmente as etapas

limitantes, que podem variar de processo para processo, dependendo de composição da água residuária, tipos, diversidade e quantidade de organismos na biomassa, temperatura e outras condições ambientais e operacionais.

Todas essas variáveis tornam complicada a otimização do desempenho de reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de águas residuárias, mas, embora tal objetivo pareça distante, essa deve ser a direção seguida para se buscar, ao menos, o aprimoramento das configurações existentes e a concepção de novas alternativas com base em parâmetros racionais que tornem mais segura e confiável a aplicação destes sistemas em escala plena.

### 1.5 A Opção pelo Desenvolvimento de Reatores contendo Biomassa Imobilizada

Com base nos princípios da digestão anaeróbia e considerando todas as dificuldades envolvidas na análise e desenvolvimento dos biorreatores, decidiu-se trabalhar com reatores contendo células imobilizadas em suportes inertes e direcionar o trabalho para a proposta de concepções de reatores de leito fixo. Dois reatores foram estudados: o reator anaeróbio horizontal de leito fixo e o reator operado em bateladas seqüenciais e contendo biomassa imobilizada.

A utilização de biomassa imobilizada traz muitas vantagens em relação à aplicação de células livres ou em suspensão como a obtenção de concentrações celulares mais altas, além dos altos tempos de retenção celular, muito superiores ao que se pode obter em sistemas com células não aderidas. Esses dois parâmetros são reconhecidos por Speece (1996) como primordiais para a estabilidade do processo anaeróbio, inclusive sob condições de sobrecargas orgânicas e na presença de substâncias tóxicas.

A possibilidade de maior equilíbrio entre os microrganismos anaeróbios pela conformação espacial mais favorável e diminuição das distâncias entre organismos ou micro-colônias, a eliminação das incertezas quanto à granulação da biomassa e a possibilidade de utilização do meio suporte como fator de seleção ou enriquecimento de alguns organismos desejáveis e eliminação de outros indesejáveis são vantagens adicionais.

No entanto, se a análise de reatores anaeróbios já é complexa, conforme apresentado no item anterior, a utilização de biomassa imobilizada adiciona algumas complicações. Nestes reatores, além das velocidades de consumo de substratos, geração de

intermediários e produtos finais e de crescimento microbiano, devem ser consideradas, na análise, as velocidades de transferência de massa do meio líquido até os organismos na superfície e no interior dos biofilmes.

A opção pela utilização de leito fixo vem da relativa facilidade operacional desse tipo de reator quando comparado com reatores com leitos expandidos ou fluidificados. A expansão do leito no caso de tratamento de águas residuárias é tarefa difícil pelo aporte de sólidos em suspensão e pelo crescimento do biofilme ao longo do tempo, podendo resultar em variação temporal da potência necessária para expansão do leito. Fluidificação parece ainda mais complexa, principalmente nas maiores escalas. Assim, a utilização do leito fixo, embora com potencial menor para sobrepujar as resistências à transferência de massa e com maiores possibilidades de obstrução parcial, caminhos preferenciais e entupimento, parece ser um caminho mais simples no desenvolvimento dos reatores com células imobilizadas.

Nesse sentido, a produção sistematizada neste texto apresenta a busca do desenvolvimento e análise de reatores anaeróbios contendo biomassa imobilizada sob bases racionais, considerando as complexas relações do processo anaeróbio, bem como os fenômenos de transferência de massa, necessários para análise de sistemas heterogêneos. No entanto, o caminho seguido foi o da simplificação de modelos com o objetivo de tornálos úteis para projeto e aumento de escala dos reatores estudados.

### 1.6 Referências Bibliográficas

- Kato, M. T.; Field, J. A.; Versteeg, P.; Lettinga, G. (1994) Feasibility of expanded granular sludge bed reactors for the anaerobic treatment of low-strength soluble wastewaters. *Biotechnology and Bioengineering*, 44: 469-479.
- Lettinga, G.; van Velsen, A. F. M.; Hobma, S. W.; de Zeeuw, W.; Klapwijk, A. (1980) Use of upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, specially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 22: 699-734.
- Harper, S. R. & Pohland, F.G. (1986). Recent development in hydrogen management during wastewater treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 28: 585-602.
- Speece, R. E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press. Nashville, Tennessee. 393 p.

Vanderlast A. R. M. & Lettinga G. (1992) Anaerobic treatment of domestic sewage under moderate climatic (dutch) conditions using upflow reactors at increased superficial velocities. *Water Science and Technology* 25: 167-178.

### Capítulo 2

### Abordagens para Análise de Biorreatores Anaeróbios

Este capítulo apresenta algumas discussões sobre o desenvolvimento da tecnologia anaeróbia. A discussão apresentada indica a necessidade de enfoque em pesquisas fundamentais sobre biorreatores anaeróbios e defende que projeto e aumento de escala devem passar, necessariamente, por pesquisas que abordem os aspectos fundamentais que governam as conversões globais em sistemas anaeróbios.

Os estudos devem abordar os fluxos de transferência de massa, a cinética intrínseca de conversão da matéria orgânica e de crescimento microbiano, o comportamento hidrodinâmico do reator, além de aprofundar na microbiologia e bioquímica dos processos de conversão. Tal abordagem, aqui denominada experimental-mecanicista, pode resultar em bases racionais para projeto, aumento de escala, simulação e otimização dos reatores anaeróbios. Ao contrário, a abordagem mais convencional, baseada principalmente em dados empíricos, embora com resultados tecnológicos mais rápidos, pode levar a erros na concepção dos reatores, aprofundando as dificuldades de aplicação segura desta tecnologia.

### 2.1 Considerações Iniciais

Dois pontos principais devem ser levados em consideração em pesquisas sobre tecnologia anaeróbia para tratamento de água residuárias: o desenvolvimento de novas configurações de reatores e o aprofundamento em estudos sobre microbiologia e bioquímica da digestão anaeróbia, os quais devem ser aplicados diretamente aos reatores. Estes dois pontos estão intimamente relacionados e dificilmente poderão ser abordados separadamente, devendo convergir para o desenvolvimento de reatores anaeróbios mais eficientes, seguros e confiáveis.

A melhoria da eficiência em reatores anaeróbios é função do aumento das velocidades de conversão em tais sistemas, as quais estão relacionadas com variáveis diretamente manipuláveis pelo projetista como os fluxos de transferência de massa e com a

hidrodinâmica do sistema. Outros fatores que interferem sobremaneira nas velocidades das diversas reações em sistemas anaeróbios podem não ser manipuláveis diretamente, como a conformação espacial dos organismos no sistema ou a estruturação da biomassa em grânulos ou em biofilmes. No entanto, tais variáveis podem ser indiretamente manipuláveis, pois condições apropriadas podem ser criadas para que a organização das diversas culturas se estabeleça de forma adequada. Estas condições englobam materiais suportes adequados, além de condições hidrodinâmicas satisfatórias.

O desafio do desenvolvimento de reatores mais eficientes e confiáveis deve passar, necessariamente, por uma exaustiva pesquisa que tem início em escala de bancada. Nessa etapa, as principais variáveis que interferem nas velocidades das diversas reações e na estabilidade do sistema devem ser avaliadas. Estes dados podem conduzir à proposta de modelo que permita um aumento racional da escala para, por exemplo, uma unidade semipiloto. Esta nova unidade deve também ser estudada para validar o modelo ou modificá-lo com a finalidade de um novo aumento de escala. O aumento progressivo de escala, baseado em dados racionais, garante segurança ao processo de desenvolvimento da configuração, sendo, no entanto, mais demorada. Por esse motivo, essa abordagem deve ser mais despretensiosa e deve estar livre de pressões de mercado por resultados rápidos. Trata-se de uma abordagem experimental-mecanicista, na qual o experimento fornece subsídios para modelos baseados em fenômenos fundamentais que servirão para aumento de escala, projeto, simulação e otimização das unidades.

Em contraposição à abordagem experimental-mecanicista, existe uma abordagem mais tradicional e mais comum nos trabalhos de desenvolvimento de configurações de reatores anaeróbios. Tal abordagem, que pode ser denominada puramente experimental ou empírica, baseia-se nos estudos em escala menor, piloto ou até em escala real com enfoque em parâmetros observáveis e manipuláveis diretamente, como, por exemplo, o tempo de detenção hidráulica e a velocidade de escoamento do líquido. Estes parâmetros englobam os fenômenos físicos, químicos e bioquímicos e podem ser os principais fatores de aumento de escala ou projeto dos reatores. Esse tipo de abordagem permite uma evolução mais rápida do desenvolvimento de uma determinada configuração, mas é geralmente menos segura por abordar o sistema como pequenas "caixas-pretas", as quais envolvem muitos fenômenos físicos, químicos, microbiológicos e bioquímicos não muito elucidados.

A contraposição destas duas abordagens está apresentada por Wentzel & Ekama (1997), que denominam a abordagem empírica de "abordagem caixa-preta", com aplicação restrita às condições experimentais que geraram o modelo. De acordo com os autores, a

abordagem empírica permite apenas interpolação dos resultados, enquanto a abordagem experimental-mecanicista (denominada "mechanistic" pelos autores) permitiria interpolações e extrapolações.

Existiria ainda uma terceira abordagem, puramente mecanicista, baseada fundamentalmente em modelagem matemática. No entanto, a falta de modelos mecanicistas que contemplem adequadamente todos os passos do processo anaeróbio, de parâmetros e de séries históricas de dados operacionais faz com que essa abordagem ainda tenha pouca ou nenhuma importância nessa área.

É claro que essas três abordagens não andam separadas e, mesmo dentro de um mesmo grupo de pesquisa, há a necessidade de se dosar bem os enfoques, para permitir que as pesquisas resultem em avanços reais para a área de reatores anaeróbios. No entanto, a abordagem experimental-mecanicista, embora mais complexa e mais demorada em gerar resultados práticos, deve ser a que maior contribuição pode dar para a consolidação dos processos anaeróbios de tratamento como alternativa viável e confiável. Ademais, essa abordagem permite que os estudos sobre microbiologia e bioquímica da digestão anaeróbia sejam englobados nos modelos gerados, permitindo que tais estudos ganhem um sentido prático.

### 2.2 A Abordagem Empírica

Como já mencionado, a abordagem empírica é empregada com maior frequência nos trabalhos de pesquisa sobre desenvolvimento dos reatores anaeróbios. Essa "predileção" dos pesquisadores não ocorre por acaso. O processo anaeróbio de conversão da matéria orgânica é extremamente complexo, com diversas reações em série e em paralelo catalisadas por diferentes grupos microbianos (ver Capítulo 1, item 1.4). Essa complexidade no processo global de conversão levou os pesquisadores à necessidade de simplificação para que as pesquisas pudessem realmente gerar resultados práticos e aplicáveis.

Geralmente, as pesquisas que seguem a abordagem empírica têm como principais variáveis do processo os tempos de detenção hidráulica e de retenção celular. As velocidades superficiais ou ascensionais do líquido são também consideradas, as quais podem ser manipuláveis por dispositivos de recirculação da fase líquida. Essas variáveis, ensaiadas em reatores em escala de bancada ou piloto, são utilizadas como parâmetros de aumento de escala e englobam todos os parâmetros cinéticos e de transferência de massa

com funções que dependem da configuração do reator e, conseqüentemente, da hidrodinâmica do mesmo. Dessa forma, como já comentado, os parâmetros de aumento de escala são pequenas "caixas-pretas" com conteúdo pouco conhecido.

O desenvolvimento do reator de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB) é exemplo de aplicação da abordagem empírica. O projeto desta configuração de reator é baseado no tempo de detenção hidráulica ( $\theta_h$ ) ou na carga orgânica volumétrica (COV), os quais são escolhidos, em função da temperatura, com base em aplicações anteriores em reatores já operando em grande escala ou em experimentos em escalas menores. O projeto baseia-se também no cálculo da velocidade superficial do líquido ( $v_s$ ), também conhecida como velocidade ascensional. Nas variáveis  $\theta_h$ ,  $v_s$  e COV estão embutidos os parâmetros cinéticos e de transferência de massa, bem como a hidrodinâmica do sistema. Definidas essas variáveis, caberá ao projetista definir apenas as características construtivas do sistema separador gás-sólido-líquido, dispositivo de distribuição da água residuária, entre outros. A seqüência de cálculos para projeto de reatores UASB pode ser encontrada em Chernicharo (1997) e em Chernicharo *et al.* (1999).

É inegável que a abordagem empírica foi a grande propulsora do desenvolvimento e aplicação de reatores anaeróbios em escala real. Deve ser ressaltado, também, que, embora sem bases científicas consistentes, muitos avanços foram conseguidos apenas pela manipulação das variáveis de projeto. Por exemplo, enquanto em reatores UASB típicos a velocidade superficial aplicada não pode ser superior a 1,5 m.h<sup>-1</sup> para evitar arraste de biomassa, os reatores EGSB (expanded granular sludge-bed) permitem a aplicação de velocidades de 10 m.h<sup>-1</sup>, ou superiores. Nesse caso, a abordagem empírica gerou avanços significativos, mesmo não contemplando cientificamente em seu equacionamento de projeto todas as melhorias nas velocidades de transferência de massa e alterações hidrodinâmicas obtidas com a nova configuração.

No entanto, o desenvolvimento de reatores com bases puramente empíricas também foi a responsável por vários insucessos da aplicação de reatores anaeróbios para tratamento de diversas águas residuárias, sendo também, em parte, responsável pelas barreiras à aplicação dessa tecnologia em vários países. Além disso, a otimização e aprimoramento dos reatores existentes e a proposta de configurações inovadoras são tarefas extremamente complicadas se os fenômenos fundamentais não são entendidos e equacionados, tornando o projeto e aumento de escala dos reatores um procedimento de tentativa e erro.

### 2.3 A Abordagem Experimental-Mecanicista

A busca principal na abordagem experimental-mecanicista é por configurações de reatores que permitam maiores velocidades de conversão, mantendo-se o equilíbrio entre as diversas populações que integram o complexo sistema de digestão anaeróbia. A base deste tipo de abordagem é o estudo de fenômenos na escala micro que, no entanto, interferem na escala macro, isto é, no desempenho e estabilidade dos reatores. O esforço experimental deve contemplar sempre a busca por metodologias adequadas que permitam a estimativa de parâmetros fundamentais de velocidade das reações, transferência de massa, de dinâmica das populações microbianas além de dados hidrodinâmicos que permitam uma correta caracterização do escoamento nos reatores.

As informações obtidas são congregadas em modelos que permitam uma descrição matemática adequada do sistema representado, tentando abordar a maior parte possível dos fenômenos fundamentais interferentes no processo global de conversão anaeróbia. Tais modelos constituem-se em ferramentas fundamentais e são de grande importância nas etapas posteriores da investigação.

O que se procura com esse tipo de abordagem é um projeto mais racional dos reatores, com minimização das incertezas em relação ao desempenho e estabilidade, resultando, consequentemente, em reatores mais seguros com menor possibilidade de insucesso.

Por outro lado, muitos estudos fundamentais parecem dissociados da aplicação prática com pouca ou nenhuma perspectiva de contribuição para o desenvolvimento tecnológico. Nesse caso, três pontos principais devem ser levantados. Muitas pesquisas são fundamentais e importantes, mas os resultados demoram a surtir efeito prático. Esse é o caso mais comum e ressalta a necessidade de perseverança por parte do pesquisador. Outras servem muito para o entendimento geral do processo de digestão anaeróbia, embora não tenham o "compromisso" de aplicação direta. De qualquer forma, esta abordagem resulta em desenvolvimento lento dos aspectos práticos e, embora não guardem relação direta com aspectos tecnológicos, são as bases fundamentais de muitos avanços.

Um terceiro ponto diz respeito às pesquisas fundamentais com protocolos metodológicos não muito adequados, os quais não garantem ou não permitem uma transição segura de escala de laboratório para uma escala maior e dificilmente serão benéficas para o desenvolvimento tecnológico. Pelo contrário, muitas pesquisas fundamentais realizadas de forma inadequada contribuíram para aprofundar alguns mitos

relacionados aos processos anaeróbios e como justificativa para a não aplicação desta tecnologia para tratamento de águas residuárias em larga escala. Pesquisas sobre a susceptibilidade dos organismos anaeróbios a tóxicos podem ser utilizadas para exemplificar este caso. Muitas substâncias consideradas tóxicas em ensaios de laboratório, normalmente em escala micro e em batelada, não apresentaram a mesma toxicidade em sistemas contínuos com alta concentração de biomassa e altos tempos de retenção celular.

Dessa forma, o desenvolvimento responsável de novas configurações de reatores anaeróbios deve ser o grande passo para a consolidação segura desta tecnologia nos próximos anos.

### 2.4 Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo e Reator Operado em Bateladas Seqüenciais: a Busca por um Desenvolvimento com Abordagem Experimental-Mecanicista

### 2.4.1 Reator anaeróbio horizontal de leito Fixo

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo vem sendo estudado desde 1994 no Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP).

Desde o início das pesquisas, foi definida uma estratégia de desenvolvimento dessa alternativa com base na abordagem experimental-mecanicista. O objetivo era o de propor alternativa eficiente e confiável para o tratamento anaeróbio de águas residuárias. Além disso, o desenvolvimento desse reator se constituiu em estudo de caso para aplicação dos conceitos fundamentais da engenharia de reatores heterogêneos, servindo como núcleo para estabelecimento, no grupo de pesquisa, de procedimentos metodológicos que permitissem maior aprofundamento em aspectos fundamentais do processo.

### 2.4.2 Reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais

O reator operado em bateladas seqüenciais tem sido estudado desde 1998, inicialmente no Laboratório de Engenharia Bioquímica da Escola de Engenharia Mauá (EEM), Instituto Mauá de Tecnologia (IMT) e, posteriormente, em conjunto com o Laboratório de Processos Biológicos da EESC-USP.

Os estudos se iniciaram com base nos trabalhos de Dague *et al.* (1992), que apresentou a viabilidade de utilização de reatores operados em bateladas seqüenciais e contendo biomassa auto-imobilizada no tratamento de águas residuárias. A identificação de diversos problemas com esse reator levaram à proposição de reatores contendo biomassa imobilizada e, com base em experiência já obtida com o reator anaeróbio horizontal de leito fixo, foram desenvolvidas pesquisas predominantemente com abordagem experimental-mecanicista.

O desenvolvimento dessas duas configurações será abordado com profundidade nos Capítulos 4 e 5, constituindo a consolidação da produção científica do pesquisador durante os dez anos de atividade.

### 2.5 Considerações Finais

Embora diferentes abordagens sejam igualmente importantes para o desenvolvimento de sistemas anaeróbios, pesquisas que visem o desenvolvimento responsável de novos reatores deverão ser priorizadas com enfoque nos fenômenos fundamentais de engenharia e de microbiologia. Tal abordagem poderá conduzir à concepção de reatores anaeróbios mais eficientes e mais seguros.

Os condutores de tais pesquisas deverão sempre buscar os "limites" do tratamento anaeróbio, procurando as melhores condições de engenharia, com todas as suas ferramentas, no sentido da otimização dos reatores, além de eliminar ou reduzir o risco de se atribuir aos organismos ou ao acaso o "peso do insucesso" de um sistema anaeróbio de tratamento.

### 2.6 Referências Bibliográficas

Chernicharo, C. A. L. (1997) Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, Volume 5: Reatores Anaeróbios. DESA-UFMG, Belo Horizonte, MG. 246 p.

Chernicharo, C. A. L.; van Haandel, A.; Aisse, M. M. E. e Cavalcanti, P. F. (1999) *Reatores Anaeróbios de Manta de Lodo*. In: Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo (Campos, J. R., Coordenador). PROSAB/ABES, Rio de Janeiro, RJ. pp. 155-198.

- Dague R. R.; Habben C. E.; Pidaparti, S. R. (1992) Initial Studies on the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. *Water Science and Technology*, 26: 2429-2432.
- Wentzel, M. C. e Ekama, G. A. (1997) Principles in the Modelling of a Biological Wastewater Treatment Plants. In: Microbial Community Analysis: The Key to the Design of Biological wastewater Treatment Systems (Cloete, T. E. and Muyima, N. Y. O., Editores). IWA Scientific and Technical Report n° 5, IWA publishing, Cambridge, Inglaterra. pp. 73-82.

# Capítulo 3

# Análise de Biorreatores Anaeróbios

Este capítulo apresenta os princípios e fundamentos para análise racional dos reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de águas residuárias. De forma geral, a análise de biorreatores para qualquer tipo de aplicação é complexa por envolver cinética de consumo de substrato e de crescimento de biomassa, com modelos cinéticos nem sempre muito simples, podendo envolver inibições por substratos, produtos ou por outros componentes do meio reacional.

No caso de tratamento de águas residuárias, a complexidade aumenta, pois a matéria-prima (água residuária) apresenta, muitas vezes, composição variável ao longo do tempo, com concentrações também variáveis. Isso dificulta a modelação e a obtenção de modelos que representem adequadamente o comportamento dos reatores. Ademais, quando se considera o processo anaeróbio, as interações microbianas tornam o problema mais complicado e, geralmente, simplificações são necessárias para viabilizar a análise.

Grande parte dos conceitos básicos aqui apresentados estão detalhados e consolidados em três textos didáticos desenvolvidos durante esses anos de trabalho, dois dos quais constituem textos direcionadores de estudo em disciplinas de graduação e de pós-graduação e o outro é parte de um capítulo de livro. O capítulo de livro é o seguinte:

#### Capítulo de Livro

#### Fundamentos do Tratamento Anaeróbio

Autores: Eugenio Foresti, Lourdinha Florêncio, Adrianus van Haandel, Marcelo Zaiat e Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti.

In. Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Coordenado por José Roberto Campos e publicado pela ABES dentro do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB) em 1999.

## 3.1 Considerações Iniciais

Os reatores biológicos constituem o ponto central do tratamento de águas residuárias biodegradáveis. Nessas unidades ocorre a conversão da matéria orgânica, dissolvida ou particulada, em produtos gasosos. Há, evidentemente, geração de sólidos, resultante do crescimento dos microrganismos.

Para que as unidades biológicas de tratamento de águas residuárias sejam projetadas de forma racional é necessário, além do conhecimento básico da microbiologia do processo, o conhecimento das unidades onde ocorrerão as transformações da matéria orgânica, os reatores.

O tratamento matemático de reatores deve ser iniciado por sistemas com modelos de escoamento simples, denominados reatores ideais. São três os modelos de escoamento ideais: batelada (descontínuo), tubular ideal (contínuo) e mistura completa (contínuo). A esses tipos de reatores pode ser acrescentado o reator em batelada alimentada, ou semicontínuo.

No reator em batelada ideal, a composição é variável com o tempo e uniforme em qualquer posição dentro do reator. O reator de mistura completa é considerado idealmente tão bem misturado que a composição na corrente de saída do reator é igual à composição no interior. Ao contrário do reator de mistura, o escoamento no reator tubular ideal ou "plug-flow" (escoamento pistão) ocorre sem mistura alguma no sentido axial.

A idealização de escoamento de reatores é útil, pois simplifica o equacionamento matemático. É claro que os reatores reais não apresentam o escoamento ideal, mas haverá sempre o modelo ideal como referência para projeto, simulação ou aumento escala de reatores. Os modelos aplicados serão, muitas vezes, derivados dos modelos ideais, contemplando os desvios da idealidade.

O balanço de massa é aplicado a um volume de controle, o qual possui fronteiras bem definidas. Este volume de controle pode possuir qualquer forma, volume ou localização. A aplicação desse balanço deverá ser diferente para cada tipo de reator, pois cada um representa um volume de controle diferente. Quando a composição dentro do reator for uniforme (independente da posição), o balanço deve ser feito considerando todo o reator. Esse é o caso do reator contínuo de mistura perfeita. No caso de sistemas com composição não uniforme, como o tubular ideal, o balanço deve ser feito em um elemento de volume diferencial e, então, integrado através de todo o reator.

Os termos de entrada, saída e acúmulo de matéria no sistema são termos físicos

expressos em massa ou mol de um determinado componente por unidade de tempo. O termo de reação, no entanto, não é tão simples e depende do mecanismo químico ou bioquímico de conversão. Este termo é expresso pela velocidade de conversão ou velocidade de reação, objeto de estudo da cinética das reações.

Os principais fatores que afetam a velocidade de uma reação são a temperatura, pressão, composição do sistema e propriedades do catalisador ou biocatalisador. Além desses fatores, os processos de transportes físicos também devem ser considerados.

O estudo das velocidades das reações é importante por vários motivos e dois objetivos principais podem ser atingidos através desse estudo:

- Entendimento mais aprofundado sobre o sistema reagente, por meio da descrição molecular das reações. No caso de reações bioquímicas, envolvendo microrganismos, os estudos cinéticos podem indicar sobre substratos preferenciais, competição e sintrofismo em tais sistemas.
- Do ponto de vista prático, o principal objetivo é o desenvolvimento de procedimentos sintéticos e eficientes para projeto e aumento de escala de reatores.
   Para isso, é necessário conhecer os fatores que influenciam as velocidades das reações, bem como equacioná-los.

Velocidades de reações não podem ser medidas diretamente, mas devem ser obtidas pela interpretação dos dados obtidos em um reator. Tais dados são, geralmente, concentrações de reagentes ou produtos e os resultados específicos obtidos são influenciados pelo reator empregado. A análise dos dados obtidos em um reator em pequena escala é, em essência, o procedimento inverso para o projeto de reatores em escala comercial. Entretanto, o problema é simplificado, pois os reatores em escala de laboratório podem ser construídos com o objetivo único de extrair dados cinéticos intrínsecos através de medidas de concentrações, eliminando as complexidades de interações entre processos de conversão e processos físicos. Em tais reatores deve-se garantir que as variações nas concentrações ocorrem somente por reações.

Em sistemas biológicos de tratamento, além de se caracterizar matematicamente o consumo da matéria orgânica, torna-se importante a caracterização matemática do crescimento dos microrganismos no sistema. A velocidade de degradação da matéria orgânica indicará a capacidade do reator, necessária para uma determinada eficiência do

sistema, e a velocidade de crescimento dos microrganismos informará sobre as rotinas de descarte da biomassa (lodo biológico) do sistema.

#### 3.2 Cinética das Reações Microbiológicas

O metabolismo celular engloba todas as atividades químicas organizadas que são efetuadas por uma célula compreendendo produção e utilização de energia. O crescimento celular envolve consumo de nutrientes, os quais fornecerão energia e matérias primas necessárias para síntese de massa molecular. Quando uma quantidade de células é adicionada a uma solução líquida de nutrientes essenciais, com pH e temperatura adequados, as células absorverão tais nutrientes e crescerão, gerando produtos do metabolismo, os quais serão lançados ao meio líquido. Os nutrientes (substratos) fornecem materiais necessários para síntese de material celular e energia para reações biossintéticas de crescimento, além de servirem como aceptores de elétrons em reações de oxiredução.

As velocidades de crescimento dos microrganismos, de consumo de substratos e de formação de produtos devem ser expressas em termos matemáticos por modelos que representem adequadamente a dinâmica destes processos.

Diversos parâmetros poderão influenciar a cinética de populações microbianas. Por exemplo, a cinética pode ser afetada pela composição, pH, reologia e temperatura do meio ou pelas características multicomponente, controles internos, adaptabilidade e heterogeneidade das populações celulares (Bailey & Ollis, 1986). Além disso, a interação entre a massa celular e o ambiente (meio), pode influenciar na cinética. Não é prático ou possível, entretanto, tentar formular um modelo cinético que inclua todos os aspectos e detalhes envolvidos na relação meio / biomassa e simplificações devem ser feitas a fim de tornar o modelo aplicável.

De acordo com Bailey & Ollis (1986), o sistema mais simples para representação cinética de uma população celular ignora a natureza multicomponente da célula (crescimento balanceado) e a heterogeneidade da população, considerando uma "célula média". Tais modelos são chamados de não estruturados e não segregados e representam uma visão macroscópica do crescimento microbiano. Desta forma, uma certa estequiometria será aplicada ao processo de crescimento, independente do mecanismo particular ou passos reacionais que o sistema de células emprega para efetuar a reação global de crescimento. Por outro lado, modelos mais realistas consideram que a célula é composta por diversos componentes diferentes e que a população celular é heterogênea,

contendo células com características distintas. Tais modelos estruturados e segregados são extremamente rigorosos e sua aplicação para fins práticos pode ser prejudicada pela sua complexidade.

Os modelos cinéticos que consideram crescimento balanceado relacionam velocidades de crescimento celular com a concentração de substrato. Nestes modelos a fase biológica é caracterizada somente por massa celular ou concentração. Por exemplo, podese representar a concentração celular em termos de sólidos em suspensão voláteis por unidade de volume (mg SSV. $\Gamma^1$ ). O substrato considerado é, geralmente, a principal fonte de carbono e energia. Em meios complexos, contendo muitos substratos, deve-se considerar o substrato que limita a velocidade de crescimento celular. Pode-se também expressar a concentração de substrato em termos de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) ou carbono orgânico total (COT) no caso de tais substratos complexos.

O modelo cinético mais utilizado para representar o crescimento dos microrganismos em um sistema contínuo é o Modelo de Monod (1949 e 1950):

$$\mu = \mu_{\text{max}} \frac{C_{\text{S}}}{K_{\text{S}} + C_{\text{S}}} \tag{3.1}$$

Na expressão cinética de Monod,  $C_S$  é a concentração do substrato,  $\mu$  é a velocidade específica de crescimento celular  $(T^{-1})$  e  $\mu_{max}$  e  $K_S$  são constantes cinéticas.  $\mu_{max}$  é a velocidade máxima de crescimento celular e  $K_S$  é a constante de saturação do substrato e tem o valor da concentração de substrato na qual  $\mu$  atinge metade do seu valor máximo.

A representação gráfica da expressão cinética de Monod é apresentada na Figura 3.1.

Pela expressão (3.1) observa-se que, para concentrações elevadas de substrato, a razão  $C_S/(C_S+K_S)$  se aproxima da unidade e que, portanto, a velocidade de crescimento se torna independente da concentração de substrato, isto é, o crescimento é um processo de ordem zero. Por outro lado, se a concentração de substrato for muito baixa, isto é, valor de  $C_S$  muito menor que o valor de  $K_S$ , a velocidade de crescimento se torna proporcional à concentração de substrato, o que caracteriza cinética de primeira ordem.

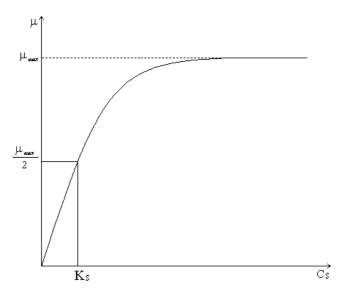


Figura 3.1. Representação gráfica do modelo cinético de Monod.

A velocidade de crescimento pode ser relacionada com a velocidade de consumo de matéria orgânica utilizando-se o conceito de coeficiente de rendimento celular  $(Y_{X/S})$ , que representa a razão entre a massa de células formadas por massa de substrato consumido:

$$R_{X} = Y_{X/S}R_{S} \tag{3.2}$$

$$R_{x} = \mu.C_{x} \tag{3.3}$$

Nas expressões (3.2) e (3.3),  $R_X$  é a velocidade de crescimento dos microrganismos (M microrganismo. $L^{-3}$ . $T^{-1}$ , por exemplo mg SSV. $\mathcal{F}^1$ . $h^{-1}$ ),  $R_S$  é a velocidade de consumo da matéria orgânica pelos microrganismos (M substrato. $L^{-3}$ . $T^{-1}$ , por exemplo mg DQO. $\mathcal{F}^1$ . $h^{-1}$ ),  $C_X$  é a concentração de microrganismos (M. $L^{-3}$ , por exemplo: mg SSV. $\mathcal{F}^1$ ),  $Y_{X/S}$  é o fator de crescimento ou a produção bruta de microrganismos por unidade de massa de substrato (M células / M substrato, por exemplo g SSV. $g^{-1}$  DQO).

Dessa forma, a expressão de Monod pode ser apresentada em função da velocidade de degradação da matéria orgânica como:

$$R_{s} = \frac{C_{x}}{Y_{x/s}} \mu_{max} \frac{C_{s}}{K_{s} + C_{s}} = R_{max} \frac{C_{s}}{K_{s} + C_{s}}$$
(3.4)

Na expressão (3.4), R<sub>max</sub> é a velocidade máxima de degradação da matéria orgânica

expressa em massa de substrato por volume e por tempo.

É conveniente, em alguns casos, a divisão do substrato fornecido à biomassa em três diferentes porções, relativa à sua utilização: assimilação para massa celular; energia para síntese celular e energia para manutenção (não relacionado com reprodução). O valor de  $Y_{X/S}$  para assimilação é praticamente constante e diretamente relacionado à estequiometria. Essa fração realmente representa a massa celular produzida, ou seja, o lodo biológico gerado em um reator aplicado ao tratamento de águas residuárias. Esse parâmetro reflete uma das principais vantagens do processo anaeróbio sobre o aeróbio, a baixa produção de lodo biológico. Enquanto valores de  $Y_{X/S}$  acima de 0,45 mg SSV.mg<sup>-1</sup> DQO são observados para os organismos anaeróbios (van Haandel & Marais, 1999), valores variando de 0,01 a 0,35 mg SSV.mg<sup>-1</sup> DQO são reportados para os anaeróbios, dependendo da cultura, consórcio e substrato (Speece, 1996).

Paralelo ao crescimento de microrganismos há também decaimento devido à morte de células. A velocidade de decaimento  $(R_d)$  pode ser formulada como um processo de primeira ordem:

$$R_{d} = K_{d}.C_{x} \tag{3.5}$$

Nessa expressão,  $K_d$  é a constante de decaimento endógeno ou constante de morte celular  $(T^{-1})$ .

A expressão cinética de Monod pode ser aplicada para uma faixa limitada de concentrações de substratos. Para faixas de concentração de substrato elevadas, algumas expressões cinéticas, derivadas do modelo de Monod, podem ser utilizadas com melhores resultados.

A altas concentrações de substrato pode ser observada inibição do crescimento celular. Desta forma, um modelo de inibição por excesso de substrato, derivado da cinética enzimática, pode representar adequadamente a velocidade específica de crescimento celular como:

$$\mu = \mu_{\text{max}} \frac{C_{\text{S}}}{K_{\text{S}} + C_{\text{S}} + C_{\text{S}}^2 / K_{\text{iS}}}$$
(3.6)

Essa expressão prevê que, a altas concentrações de substrato, isto é, quando C<sub>S</sub> for

muito maior que  $K_S$ , haverá diminuição da velocidade específica de crescimento, sendo  $K_{iS}$  a constante de inibição por excesso de substrato.

Outros modelos para representar o crescimento microbiano são apresentados na literatura, mas são pouco aplicados no caso de tratamento anaeróbio de águas residuárias.

Deve ser ressaltado, nesse ponto, que a abordagem cinética apresentada (modelos não estruturados e não segregados), representa uma simplificação para sistemas com culturas puras ou enriquecidas. No caso de processos anaeróbios, com consórcio microbiano diversificado, as simplificações são ainda maiores. A matéria orgânica presente nas águas residuárias, com constituição diversificada e com frações solúveis e particuladas, está englobada em  $C_S$  e é quantificada por análises indiretas como DQO e DBO. Além disso, os parâmetros cinéticos são específicos para um determinado consórcio microbiano crescendo em uma determinada água residuária sob certas condições ambientais. Esse fato se constitui em um dos maiores problemas na modelação dos processos anaeróbios aplicados ao tratamento de águas residuárias. Não existem parâmetros universais e, quanto mais etapas do processo anaeróbio são utilizadas no modelo, maior o número de constantes cinéticas que deverão ser estimadas.

De qualquer forma, a abordagem mais simples deve ser o ponto de partida para a obtenção de modelos para análise, aumento de escala e projeto de reatores anaeróbios.

# 3.3 Princípios de Análise de Reatores Biológicos

Na análise de reatores, parâmetros cinéticos e operacionais podem ser equacionados para a verificação das relações existentes entre eles e, consequentemente, da influência da cinética sobre a operação. Esta análise pode ser obtida através de balanços materiais em reatores bioquímicos utilizados para tratamento de águas residuárias.

Como já apresentado anteriormente, são necessários dois conhecimentos fundamentais para modelação e análise de biorreatores: o modelo hidrodinâmico do sistema e o modelo cinético com as constantes determinadas. Os estudos hidrodinâmicos, geralmente realizados com traçadores, informarão sobre o tipo de escoamento e sobre o modelo matemático a ser adotado na análise. Como apresentado no item 3.1 deste capítulo, os reatores podem ser descritos por modelos ideais como batelada ideal, mistura perfeita ou reator tubular ideal (os dois últimos contínuos) ou por modelos que vislumbrem o desvio da idealidade como os modelos de vários reatores de mistura perfeita em série ou os reatores tubulares com pequena e grande dispersão axial do líquido. Em qualquer caso, o

ponto de partida é um balanço material no sistema para um dado substrato, produto e biomassa.

Os dois parâmetros mais importantes na análise de reatores contendo microrganismos são o tempo de detenção hidráulica ou tempo médio de residência ( $\theta_h$ ) e o tempo de retenção celular ( $\theta_c$ ), definidos como:

$$\theta_{h} = \frac{\text{Volume do reator}}{\text{Vazão volumétrica}} = \frac{V}{Q}$$
(3.7)

$$\theta_{c} = \frac{\text{Concentração de microrganismos no reator}}{\text{Taxa de retirada dos microrganismos}} = \frac{C_{x}}{\left(\Delta C_{x} / \Delta t\right)}$$
(3.8)

O tempo de detenção hidráulica indica o período médio de permanência do líquido no interior de um elemento de volume. Outro conceito comum, o de tempo espacial, pode ser entendido como o tempo necessário para processar um volume de alimentação igual ao volume de reator. Um tempo espacial de 1 hora em um reator utilizado para tratamento de águas residuárias, por exemplo, significa que a cada 1 hora é tratada quantidade igual ao volume do reator.

No caso de tratamento de águas residuárias não há distinção entre tempo espacial e tempo de residência, mas em sistemas com densidade variável as duas grandezas não são iguais. Estes sistemas incluem reações gasosas não isotérmicas ou reações gasosas com variação do número de mols. Levenspiel (1999) apresenta exemplo interessante e didático de sistema com diferença entre tempo de residência e tempo espacial de permanência.

Há ainda o conceito de velocidade espacial ou taxa de diluição, simbolizada por "s" ou "D". Trata-se do inverso do tempo de residência (T<sup>-1</sup>) e indica a quantidade alimentada ao sistema equivalente ao volume do reator. Por exemplo, a velocidade espacial de 3 h<sup>-1</sup> indica que uma quantidade igual a três volumes de reator é tratada por hora. Em sistemas de tratamento de águas residuárias o tempo de detenção hidráulica é comumente mais empregado que o conceito de velocidade espacial ou taxa de diluição.

O conceito de tempo de retenção celular (tempo de detenção celular, tempo de residência celular ou idade do lodo) é importante para sistemas reacionais contendo microrganismos e indica o tempo de permanência da biomassa no reator ou o tempo de contato entre a biomassa e a água residuária a ser tratada.

O objetivo em desenvolvimento e projeto de reatores biológicos é a obtenção de altos tempos de retenção celular com baixos tempos de detenção hidráulica. Duas estratégias podem ser utilizadas para o aumento do tempo de retenção celular: a recirculação da biomassa para o reator, após separação do meio líquido, e a imobilização em suportes inertes ou a auto-imobilização. Essa busca em direção ao "ótimo" resultará em unidades mais compactas, estáveis e eficientes. A análise cinética dos reatores permite a obtenção de modelos matemáticos que estabeleçam a relação entre  $\theta_h$  e  $\theta_c$ .

Para melhor entendimento dessa análise, será apresentado, inicialmente, o equacionamento para reatores de mistura contendo biomassa livre ou em suspensão. Embora haja pouca aplicabilidade dessa configuração em processos anaeróbios, a análise torna explícita a relação entre parâmetros cinéticos e operacionais em um reator e facilita o entendimento da análise de reatores contendo biomassa imobilizada.

#### 3.4 Reatores com Células Livres ou em Suspensão

#### 3.4.1 Reator de mistura perfeita

Inicialmente, será considerado um reator de mistura perfeita ideal contendo células livres sem biomassa na corrente de alimentação e sob condições isotérmicas conforme esquematizado na Figura 3.2.

O balanço de massa para a biomassa, considerando estado estacionário, fica:

$$Q.C_{xo} - Q.C_{x} + (\mu - K_{d}).C_{x}.V = 0$$
(3.9)

Na expressão de balanço de massa (3.9), Q é a vazão volumétrica,  $C_{xo}$  é a concentração de biomassa na corrente de alimentação do reator,  $C_x$  é a concentração da biomassa dentro e na corrente de saída do reator, V é o volume do reator e  $\mu$  e  $K_d$  são a velocidade específica de crescimento e a constante de decaimento endógeno, respectivamente.

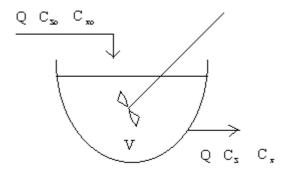


Figura 3.2: Esquema de reator biológico de mistura completa.

Considerando que não há biomassa na corrente de alimentação,  $C_{xo}$  é igual a zero e o balanço resulta em:

$$\mu - K_d = \frac{Q.C_x}{V.C_x} \tag{3.10}$$

Por definição (eq. 3.8), nesse sistema, o tempo de retenção celular será:

$$\theta_{c} = \frac{V.C_{x}}{Q.C_{x}} = \frac{V}{Q}$$
(3.11)

Na expressão (3.11) pode ser observado que, neste caso, o valor de  $\theta_c$  é igual ao valor de  $\theta_h$ .

Dessa forma, o balanço de massa resulta em:

$$\frac{1}{\theta_c} = \frac{1}{\theta_b} = \mu - K_d \tag{3.12}$$

A expressão (3.12) obtida por balanço de massa no reator de mistura completa relaciona parâmetros operacionais ( $\theta_c$  ou  $\theta_h$ ) com termos cinéticos ( $\mu$  e  $K_d$ ) e indica que a velocidade específica líquida de crescimento da massa microbiana é inversamente proporcional ao tempo de retenção celular ou ao tempo de detenção hidráulica.

Considerando as expressões (3.2) e (3.3) que relacionam a velocidade específica de

crescimento microbiano ( $\mu$ ) com a velocidade de consumo de substrato ( $R_S$ ), a expressão (3.12) pode ser escrita como:

$$\frac{1}{\theta_{c}} = \frac{Y_{X/S}}{C_{X}}.R_{S} - K_{d}$$
 (3.13)

Considerando modelo cinético de Monod (expressão 3.1), a equação (3.13) pode ser escrita como:

$$C_{S} = \frac{K_{S} \left(K_{d} + \frac{1}{\theta_{c}}\right)}{\mu_{max} - \left(K_{d} + \frac{1}{\theta_{c}}\right)}$$
(3.14)

A equação (3.14) mostra que a concentração do substrato no efluente de reatores de mistura perfeita depende de três constantes cinéticas ( $\mu_{max}$ ,  $K_S$  e  $K_d$ ) e de uma variável de processo ( $\theta_h = \theta_c$ ). Para um determinado despejo, uma microflora específica e uma dada temperatura de operação, os coeficientes cinéticos são constantes. Desta forma, a concentração de substrato efluente será uma função direta de  $\theta_h$  e  $\theta_c$ .

A Figura 3.3 apresenta a variação típica da concentração de substrato no efluente do reator em função de  $\theta_c$ , conforme previsto pela expressão (3.14). Observa-se que há um tempo de retenção celular mínimo ( $\theta_c^{min}$ ) para que ocorra efetivamente a conversão da matéria orgânica. Quando o  $\theta_c$  é menor que o mínimo, a taxa de descarga de lodo supera a taxa de produção líquida (mesmo tendo-se crescimento à velocidade máxima), de modo que a massa de microrganismos tende a desaparecer do sistema. O valor mínimo de  $\theta_c$  pode ser calculado supondo-se que não haja conversão, isto é, que a concentração de substrato não mude no sistema:

$$\frac{1}{\theta_{c}^{\min}} = \frac{\mu_{\max}.C_{so}}{K_{s} + C_{so}} - K_{d}$$
 (3.15)

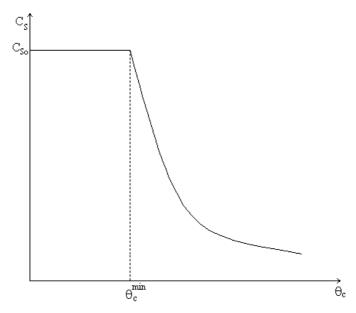


Figura 3.3. Relação entre a concentração de substrato no efluente e tempo de retenção celular em reator de mistura perfeita ideal operando em regime permanente.

Finalmente, um balanço de massa pode ser feito para o substrato no reator estudado em estado estacionário, resultando em:

$$C_{X} = \frac{Y_{X/S}(C_{So} - C_{S})}{(1 + \theta_{c} K_{d})}$$
(3.16)

Essa expressão permite o cálculo da concentração de biomassa a ser mantida no reator em função dos parâmetros cinéticos e operacionais.

Na Figura 3.3 observa-se que a concentração de substrato no efluente diminui na medida em que o tempo de retenção celular aumenta. Portanto, em princípio, há vantagem em aumentar  $\theta_c$  através da retenção de microrganismos no reator. Mas como isso pode ser feito se no reator estudado o tempo de retenção celular é igual ao tempo de detenção hidráulica? Aqui aparece um problema, pois, na visão de engenharia dever-se-ia buscar o menor  $\theta_h$  (otimização) e o maior  $\theta_c$  possível. No entanto, os dois parâmetros operacionais estão vinculados e não há formas de dissociá-los nesse tipo de reator. Em reatores sem reciclo de sólidos,  $\theta_c$  é igual ao  $\theta_h$  e qualquer aumento na retenção de sólidos implicará em aumento proporcional do tempo de detenção hidráulica, podendo resultar em unidades inaceitavelmente grandes. Por este motivo, é conveniente inserir uma unidade de separação de sólidos posterior ao reator e reciclar parte da biomassa. Desta forma o valor de  $\theta_c$  é

desvinculado de  $\theta_h$ . Nesta concepção pode-se, portanto, aplicar  $\theta_h$  mais baixos, mantendo-se elevado  $\theta_c$ .

#### 3.4.2 Reator de mistura perfeita com reciclo de biomassa

O reator de mistura com reciclo se aproxima muito de algumas unidades de tratamento biológico como, por exemplo, os sistemas de lodos ativados aeróbios e o sistema anaeróbio de contato. No entanto, enquanto o primeiro sistema é largamente empregado, o segundo teve pouca aplicabilidade pela dificuldade de separação da biomassa anaeróbia por processos simples.

Nessa configuração, com finalidade de desvincular o tempo de retenção celular do tempo de detenção hidráulica, a biomassa é separada do meio líquido na saída do reator e recirculada para a corrente de alimentação. Dessa forma, é possível a otimização do sistema com baixos  $\theta_h$  e elevados  $\theta_c$ .

Essa operação de separação de sólidos pode ser realizada com a utilização de decantadores (mais comum), filtros, centrífugas ou sistemas com membranas. O esquema de reator de mistura com reciclo é apresentado na Figura 3.4.

Da mesma forma que para o reator sem reciclo de sólidos, o balanço de massa para biomassa no sistema todo resulta em:

$$\frac{1}{\theta_{c}} = \mu - K_{d} \tag{3.17}$$

Neste caso, entretanto, o tempo de detenção hidráulica é independente do tempo de retenção celular, o qual é definido como:

$$\theta_{c} = \frac{V.C_{x}}{Q_{w}.C_{xy} + (Q - Q_{w}).C_{yz}}$$
(3.18)

Nessa expressão, Q é a vazão volumétrica na corrente afluente,  $Q_w$  é a vazão de descarte de lodo de excesso,  $C_{xx}$  é a concentração de biomassa na corrente de recirculação (igual a  $C_{xR}$  na Figura 3.4),  $C_x$  é a concentração da biomassa dentro e na corrente de saída do reator e V é o volume do reator.

Observa-se, na expressão (3.18), que o tempo de retenção celular é, neste caso, manipulável, através do ajuste da vazão de descarte de sólidos (lodo biológico), denominada  $Q_{\rm w}$ .

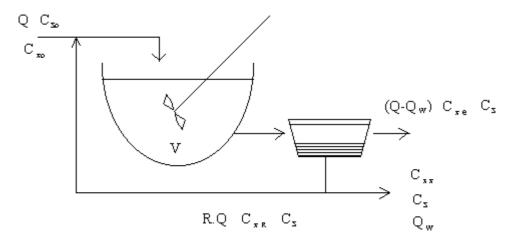


Figura 3.4. Esquema de reator biológico de mistura completa com reciclo de sólidos.

Nos sistemas com reciclo de sólidos deverá haver descarga contínua ou semicontínua de massa de microrganismos (lodo de excesso). A taxa de descarga deve ser igual à velocidade líquida de produção de biomassa, de modo que a massa no sistema mantenha um valor constante, compatível com a carga orgânica (de substrato) que nele entra. De acordo com a expressão (3.17) a taxa de descarga é igual ao inverso do tempo de retenção celular em estado estacionário.

O balanço de massa global para o substrato resulta na seguinte expressão:

$$C_{X} = \frac{Y_{X/S} \left(C_{So} - C_{S}\right) \theta_{c}}{\left(1 + \theta_{c} K_{d}\right) \theta_{h}}$$
(3.19)

Comparando-se a expressão (3.19) com a (3.16), obtida para reator de mistura sem reciclo, pode-se observar que as mesmas são similares a menos de um fator  $\theta_c/\theta_h$ , que influenciará a concentração da biomassa no reator com reciclo de sólidos.

Dois parâmetros operacionais de fundamental importância em sistemas com reciclo de sólidos são a razão de reciclo (R) e a vazão de descarte do lodo de excesso (Q<sub>w</sub>). As expressões para estes dois parâmetros podem ser obtidas através de balanço material para biomassa no sistema de separação. Nesse caso, considerando-se a concentração de

biomassa no efluente (C<sub>xe</sub>) muito pequena, a expressão para R e Q<sub>w</sub> ficam como:

$$R = \frac{1 - \left(\theta_h / \theta_C\right)}{\beta - 1} \tag{3.20}$$

$$Q_{w} = \frac{Q_{\cdot}}{\beta} \cdot \frac{\theta_{h}}{\theta_{C}}$$
 (3.21)

Nessas expressões, β é a eficiência do sistema separador de sólidos, definida como:

$$\beta = \frac{C_{xx}}{C_x} \tag{3.22}$$

A análise de reatores contendo células livres ou em suspensão, sem a utilização de meio suporte para crescimento, é bem mais simples que a análise de reatores contendo crescimento aderido. No entanto, a formulação resultante, neste caso, terá pouca utilidade prática no caso de reatores anaeróbios, pois a maioria dos reatores utiliza a tecnologia de biomassa imobilizada ou auto-imobilizada. Essa análise será abordada de forma simplificada no próximo item.

#### 3.5 Reatores Contendo Células Imobilizadas

Outra forma de se aumentar o tempo de retenção celular no sistema é a utilização de células imobilizadas em algum suporte inerte, como obtido nos filtros anaeróbios, ou mesmo auto-imobilizadas na forma de grânulos, como observado em reatores de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB). Além disso, a utilização da tecnologia de células aderidas ou imobilizadas permite a obtenção de concentrações celulares maiores que as obtidas em sistemas com células não aderidas, com benefícios evidentes para o tratamento de águas residuárias. Nestes sistemas, entretanto, a análise cinética torna-se mais complexa, pois os fenômenos de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida biológica influenciam de forma efetiva as velocidades globais de conversão da matéria orgânica.

No caso de reatores anaeróbios, além do objetivo de aumentar o tempo de

retenção celular, a imobilização da biomassa pode ser utilizada como forma de melhorar as relações entre os diversos microrganismos, facilitando a transferência de substratos primários e intermediários entre os vários grupos que participam do complexo processo de digestão anaeróbia. O trabalho clássico de Guiot *et al.* (1991) apresenta que a estruturação dos microrganismos em grânulos (auto-imobilização) otimiza o sintrofismo entre os organismos através da redução da distância para a transferência de metabólitos e cria associações entre as células.

Mais que uma alternativa, Speece (1996) considera a retenção da biomassa indispensável para manutenção dos organismos metanogênicos, os quais apresentam baixa velocidade de crescimento.

A forma clássica de tratamento de reatores contendo biomassa imobilizada deriva da forma de tratamento dado aos reatores contendo enzimas imobilizadas. Duas resistências à transferência de massa são consideradas nessa abordagem: a transferência na fase líquida, no filme líquido estagnado ao redor de uma biopartícula, e a transferência na fase sólida ou intraparticular.

Para exemplificar esse tratamento clássico, será considerada uma partícula esférica em um meio líquido. Nessa formulação, a biomassa é considerada homogeneamente distribuída na estrutura do biofilme, o meio líquido não apresenta variação de densidade, o sistema é isotérmico e o fluxo dos materiais na biopartícula é considerado unidirecional no sentido do raio. Assim, o balanço de massa para o substrato em uma partícula resulta em:

$$\frac{d^{2}C_{s}}{dr^{2}} + \frac{2}{r}\frac{dC_{s}}{dr} = \frac{R_{s}}{D_{e}}$$
(3.23)

Na expressão (3.23),  $C_S$  é a concentração de substrato em uma determinada posição radial r,  $R_S$  é velocidade de consumo de substrato e  $D_e$  é a difusividade efetiva de substrato na partícula.

Considerando resistência à transferência de massa na fase líquida e sólida, as condições de contorno para a equação (3.23) são as seguintes:

$$r = 0; \qquad \frac{dC_s}{dr} = 0 \tag{3.23a}$$

$$r = R_p; \qquad \left[ -D_e \cdot \left( \frac{dC_s}{dr} \right)_{r=Rp} \right] = k_s \cdot (C_{Sb} - C_{Si})$$
 (3.23b)

Nas condições de contorno (3.23 a e b),  $R_p$  é o raio da biopartícula;  $C_{Sb}$  e  $C_{Si}$  são as concentrações de substrato no meio líquido (detectada pelos métodos analíticos) e na interface partícula-meio líquido, respectivamente;  $k_S$  é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida que pode ser estimado, em função das propriedades do meio líquido, por uma série de correlações apresentadas na literatura (Perry & Chilton, 1985).

O modelo fica completo com o balanço de massa para o reator, considerando algum modelo ideal ou modelos mais complexos que contemplem o desvio da idealidade e com a consideração do modelo cinético que represente adequadamente o consumo de substrato. A solução deve ser feita, na maioria das vezes, com a utilização de métodos numéricos, pois dificilmente existirá uma solução analítica para o sistema de equações.

Uma ferramenta bastante utilizada na análise dos reatores contendo biomassa imobilizada é o fator de efetividade ( $\eta$ ), definido como a razão entre a velocidade de consumo de substrato observada ( $R_{obs}$ ) e a velocidade obtida se não houvesse resistência à transferência de massa avaliada com o valor da concentração de substrato na fase líquida ( $R_S$  estimada para  $C_S = C_{Sb}$ ). Nesse caso, torna-se necessária a estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos, obtidos sob condições, nas quais as resistências à transferência de massa são desprezíveis.

O fator de efetividade apresenta valores variando de 0 a 1 e indica efetivamente como as resistências à transferência de massa estão influenciando negativamente a velocidade intrínseca de reação.

Como será apresentado no Capítulo 4 deste texto, o primeiro modelo gerado para o reator anaeróbio horizontal de leito fixo foi desenvolvido com base nessa abordagem clássica, considerando modelo cinético de primeira ordem, o que facilitou a obtenção de uma solução analítica. Foi considerado, também, reator tubular ideal, com base em ensaios hidrodinâmicos.

Como no caso apresentado para células livres, o tratamento aqui exemplificado para células imobilizadas desconsidera as etapas do processo de digestão anaeróbia, considerando todo o processo como única etapa. Nesse caso, o parâmetro (ou parâmetros) cinético representará a etapa limitante de todo o processo de conversão.

Embora a abordagem clássica deva ser o ponto de partida na análise de reatores anaeróbios pela maior simplicidade relativa, algumas precauções devem ser tomadas nessa

análise. A mais importante diz respeito ao real efeito das resistências à transferência de massa no processo anaeróbio como um todo. Na abordagem clássica, sempre a velocidade global de conversão será prejudicada pelas resistências à transferência de massa, com fatores de efetividade (η) sempre menores que a unidade. No caso do complexo processo de digestão anaeróbia (ver Capítulo 1, item 1.4), talvez essa abordagem não resulte em uma análise totalmente verdadeira e aplicável. As resistências à transferência de massa podem, nesse caso, servir de reguladoras para os passos intermediários do processo de digestão. Assim, a imobilização seria desejável também para cumprir essa função e resultaria, baseado na abordagem clássica, em fatores de efetividade superiores à unidade, significando que a imobilização melhorou as condições de transferência interespécies de metabólitos, aumentando, conseqüentemente, o rendimento do processo.

# 3.6 Considerações Finais

A abordagem apresentada neste capítulo é simplificada e pode ser considerada como a primeira aproximação para análise de reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de águas residuárias. Os equacionamentos apresentados podem ser complicados sobremaneira com a inclusão de mais de uma etapa do processo anaeróbio, principalmente no caso de reatores contendo biomassa imobilizada.

O modelo ADM 1 (IWA Anaerobic Digestion Model nº 1), apresentado por Batstone *et al.* (2002), considera várias etapas do metabolismo anaeróbio, além de alguns processos físico-químicos. No entanto, tal modelo despreza os fenômenos de transferência de massa e abre uma discussão: os modelos devem contemplar prioritariamente os diversos passos da digestão anaeróbia, os fenômenos de transferência de massa ou ambos? Conceitualmente, a abordagem de ambos os aspectos seria o mais desejável, mas os modelos gerados podem ser tão complexos a ponto de impedir a utilização e aplicação prática. Esse questionamento torna-se particularmente importante, pois o modelo ADM 1 é assinado pela mais influente associação na área de águas no mundo, a IWA (International Water Association).

Em direção contrária ao proposto no modelo ADM 1, a produção sistematizada nesse texto enfocou prioritariamente os fenômenos cinéticos associados aos fluxos de transferência de massa. A abordagem aqui apresentada foi o ponto de partida para a proposição, desenvolvimento e análise dos reatores estudados durante estes anos de pesquisa, com resultados sistematizados nos Capítulos 4 e 5. A escolha de sistemas com

células imobilizadas se justifica principalmente pelo entendimento da necessidade de altas concentrações celulares e de altos tempos de retenção celular para a operação estável de reatores anaeróbios. A opção pela análise clássica se deve à facilidade de entendimento e operacionalidade e pela concepção de se tomar como ponto de partida um modelo simples para, depois, avançar para uma análise mais complexa e mais precisa.

# 3.7 Referências Bibliográficas

- Bailey, J. E., & Ollis, D.F. (1986) *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2<sup>nd</sup> edition. McGraw-Hill, New York. 984 p.
- Batstone, D. J.; Keller, J.; Angelidaki, I.; Kalyuzhnyi, S. V.; Pavlostathis, S. G.; Rozzi, A.; Sanders, W. T. M.; Siegrist, H.; Vavilin, V. A. (2002) The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science and Technology*, 45: 65-73.
- Guiot, S. R.; Pauss, A.; Costerton, J. W. (1991) A Structured Model of the Anaerobic Granule Consortium. *Water Science and Technology*, 25: 1-12.
- Levenspiel, O. (1999) *Chemical Engineering Reactor*. 3<sup>rd</sup> edition. John Wiley & Sons, New York. 668 p.
- Monod, J. (1949) The Growth of Bacterial Cultures. *Annual Review of Microbiology*, 3: 371-394.
- Monod J. (1950). La technique de culture continue: Theorie et applications. *Annales de L'Insitute Pasteur*, 79: 340-410.
- Perry, R. H. & Chilton, C. C. (1985) *Chemical Engineers Handbook*. 50<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, New York.
- Speece, R. E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press. Nashville, Tennessee. 393 p.
- van Haandel, A. C. & Marais, G. (1999) *O Comportamento do sistema de Lodo Ativado:*Teoria e Aplicações para Projetos e Operação. Epgraf, Campina Grande, PB. 488 p.

# Capítulo 4

# Desenvolvimento e Análise do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo

Este capítulo apresenta o desenvolvimento do reator anaeróbio horizontal de leito fixo, iniciado em 1994 no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

#### 4.1 Considerações Iniciais

A proposta de desenvolvimento do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) derivou da necessidade de se estudar reatores anaeróbios com base em fenômenos fundamentais que resultassem em modelos racionais, conforme explicitado nos capítulos anteriores. Antes da proposta do RAHLF, o grupo de pesquisa em Processos Anaeróbios da EESC/USP já estudava reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias, com ênfase maior nos reatores de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB) e nos reatores de leito fixo, os filtros anaeróbios. Essa experiência prévia foi fundamental para que as novas configurações propostas representassem reais avanços nessa área.

A incerteza em relação à granulação nos reatores UASB e o empirismo envolvido nos projetos de filtros anaeróbios foram alguns dos grandes motivadores da proposição da configuração do reator horizontal. Inicialmente, decidiu-se desenvolver um novo reator que, além de diminuir as incertezas sobre a retenção da biomassa, pudesse ser modelado racionalmente com o objetivo de obtenção de modelos que fossem úteis para simulação de desempenho, otimização do processo e para aumento de escala.

Inicialmente, decidiu-se trabalhar com biomassa imobilizada em suporte inerte e com sistema de leito fixo com motivos já expostos no Capítulo 1, item 1.5. A opção pelo escoamento horizontal foi motivada por vários fatores, a saber: a tentativa de se obter um escoamento próximo ao pistonado (tubular ideal), que além de favorecer algumas

aplicações, como tratamento de águas contendo compostos tóxicos, poderia resultar em unidades mais compactas, se comparado com os reatores de mistura, e em modelos matemáticos mais simples para análise e aumento de escala; a minimização de caminhos preferenciais, comum nos leitos fixos, com o líquido escoando no sentido axial, enquanto o gás escoa no sentido radial; a possibilidade de se tratar águas residuárias na própria tubulação de descarga e a facilidade de leiaute com a utilização de tubos dispostos horizontalmente. Os tubos podem ser construídos enterrados, ao longo de paredes ou mesmo em espaços bem confinados, com vários estágios tubulares dispostos em pequena área.

Deve ser ressaltado que, mesmo que o escoamento fosse ascendente, poderia ser alcançado o objetivo de escoamento próximo ao pistonado ideal, mas, nesse caso, o gás e o líquido escoam no mesmo sentido, podendo resultar em mistura no sentido longitudinal e, conseqüentemente, em grande dispersão do escoamento.

Outro fator que motivou o desenvolvimento dessa concepção foi a possibilidade de aumento da relação entre volume útil e volume total, com a diminuição do volume destinado à separação gás-sólido-líquido.

Além dos motivos já expostos, a obtenção de regime de escoamento próximo ao pistonado pode permitir melhor compreensão dos fenômenos bioquímicos no interior do reator e facilitar a obtenção de parâmetros cinéticos. A variação da diversidade microbiana no sentido axial do reator, seguindo os passos de degradação anaeróbia (Capítulo 1, item 1.4) era uma possibilidade desejável com a proposição dessa configuração de reator.

Como suporte para imobilização da biomassa anaeróbia, utilizou-se preferencialmente espuma de poliuretano, material utilizado com sucesso anteriormente por pesquisadores em processos anaeróbios, principalmente na década de 1980 (Huysman *et al.*, 1983; Fynn & Whitmore, 1984; Calzada *et al.*, 1984; Gijzen *et al.*, 1988; Pascik, 1990). Todos estes artigos apresentavam bons resultados com a utilização deste suporte, principalmente para aderência de organismos metanogênicos. O suporte de imobilização foi mantido em praticamente todos os trabalhos para evitar que essa variável interferisse nos estudos fundamentais. Alguns trabalhos posteriores abordaram a utilização de outros suportes de imobilização como alternativa à espuma de poliuretano.

Os trabalhos de pesquisa foram conduzidos preferencialmente em reatores em escala de bancada. A adoção da pequena escala, como objeto de estudo, vem da opção pelo desenvolvimento do reator com base na abordagem experimental-mecanicista. Como já enfatizado no Capítulo 2, o desenvolvimento de reatores mais eficientes e confiáveis deve

passar, necessariamente, por uma exaustiva pesquisa que tem início em escala de bancada. Os dados obtidos puderam, então, ser usados para geração de modelos e estabelecimento de bases racionais para aumento de escala e projeto.

Os estudos visando o desenvolvimento do RAHLF abordaram a investigação sobre os fundamentos do processo e aplicação tecnológica e serão apresentados na seguinte seqüência: avaliações preliminares do suporte de imobilização da biomassa e de desempenho do reator; estudos cinéticos, hidrodinâmicos e de transferência de massa; modelação e aumento de escala; avaliação de suportes para aderência e imobilização da biomassa anaeróbia; avaliação da aplicação na degradação de compostos tóxicos e em biorremediação; avaliação da aplicação no tratamento de águas residuárias contendo altas concentrações de sulfato; pós-tratamento de águas residuárias tratadas no RAHLF.

Essa sequência foi organizada para fins de sistematização da produção científica, gerada pelos trabalhos conduzidos com o RAHLF, e não reflete, necessariamente, a cronologia de desenvolvimento das pesquisas durante estes dez anos.

# 4.2 A Configuração do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo em escala de bancada, utilizado na maioria dos experimentos, foi construído em vidro ou acrílico com comprimento aproximado de 100 cm e diâmetro interno de 5 cm, resultando em relação comprimento por diâmetro (L/D) de, aproximadamente, 20. O alto valor de L/D é desejável para obtenção de escoamento mais próximo ao pistonado (reator tubular ideal). A Figura 4.1 apresenta um esquema típico do reator. As configurações estudadas continham amostradores intermediários, geralmente, em L/D de 4, 8, 12 e 16, com o objetivo de se obter amostras ao longo do reator. No entanto, algumas configurações continham maior número de amostradores ou alocados em outras posições.

A primeira configuração do reator continha um tubo metálico perfurado de 0,94 cm para coleta do biogás gerado. Esse tubo, também com comprimento de 100 cm, se mostrou relativamente eficiente para a coleta do gás, mas representou um problema de escoamento. Por não ser preenchido com o meio suporte, o tubo superior foi responsável por uma corrente preferencial de escoamento, principalmente quando a perda de carga aumentava muito no leito de espuma de poliuretano. Assim, com o tempo, foi proposta a remoção deste dispositivo e o reator passou a ser preenchido completamente com o suporte,

utilizando-se um selo hídrico para permitir a formação de camada de gás na parte superior do reator e para evitar que o líquido escoasse pelas tubulações de coleta de gás.

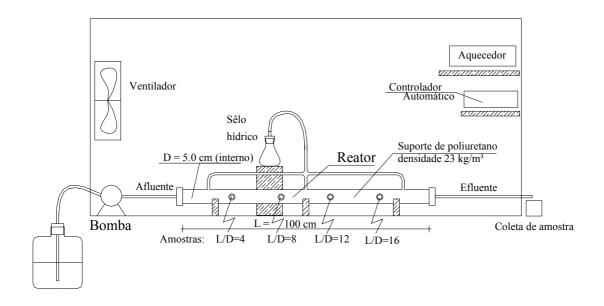


Figura 4.1. Esquema típico do reator anaeróbio horizontal de leito fixo no interior de câmara para controle de temperatura (Oliveira, 2001).

A espuma de poliuretano, suporte utilizado preferencialmente, foi fornecida pela Indústria de Colchões Edmil (Elói Mendes, MG), confeccionada sem corantes, com densidade aparente entre 18 e 23 kg.m<sup>-3</sup> e porosidade entre 92 e 97%. A espuma de poliuretano é material macro-poroso, produzida, no caso da utilizada, para confecção de colchões, tratando-se, portanto, de material sem muito controle técnico das propriedades físicas, o que provoca variabilidade nas amostras utilizadas, mas que diminui o custo em comparação com materiais produzidos com maior rigor técnico.

Análises realizadas pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (Certificado 02/003279) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em uma das amostras, indicaram tamanho de alvéolo médio de 543  $\pm$  154  $\mu$ m e com aberturas superficiais, resultantes de alvéolos rompidos, de 757  $\pm$  174  $\mu$ m. Esses resultados se referem a 100 medidas realizadas em microscópio eletrônico de varredura com auxílio de software de análise de imagens Quantimet 600S – Leica.

## 4.3 Avaliações Preliminares de Desempenho e do Material Suporte

4.3.1 Desenvolvimento de metodologia para imobilização da biomassa anaeróbia e avaliação da capacidade de retenção da biomassa na espuma de poliuretano

Embora a literatura apresentasse resultados satisfatórios com a utilização da espuma de poliuretano como suporte para imobilização da biomassa anaeróbia, alguns testes preliminares foram necessários para avaliação da capacidade deste suporte em reter a biomassa anaeróbia e para o desenvolvimento de uma metodologia de imobilização.

Estes ensaios foram divulgados em dois artigos, um publicado em 1994, sendo o primeiro artigo da série e, o outro, em 1996:

#### **Artigo RAHLF 1**

**Título**: Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo para Tratamento de Águas Residuárias: Concepção e Avaliação Preliminar de Desempenho.

Autores: Marcelo Zaiat, Ariuska K. A. Cabral e Eugenio Foresti

Periódico: Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química

Volume/número: 11/2 - Páginas: 33-42 - Ano de Publicação: 1994

#### **Artigo RAHLF 2**

**Título**: Cell Wash-Out and External Mass Transfer Resistance in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor.

Autores: Marcelo Zaiat, Ariuska K. A. Cabral e Eugenio Foresti

Periódico: Water Research

Volume/número: 30/10 - Páginas: 2435-2439 - Ano de Publicação: 1996

Embora muitos trabalhos utilizando espuma de poliuretano como suporte para aderência de organismos anaeróbios tenham sido utilizados como referência no início dos trabalhos de pesquisa, foi necessária a realização de ensaios para padronização de um método de imobilização inicial. Além disso, os trabalhos publicados nessa área enfocavam principalmente a aderência de organismos metanogênicos e a intenção com as pesquisas que se iniciavam era a de trabalhar com biomassa mista.

O lodo biológico escolhido para o desenvolvimento da metodologia de imobilização era granulado, originário de reator de manta de lodo (UASB) aplicado ao

tratamento de resíduos de suinocultura. A escolha de lodo granulado se justifica pela maior facilidade de obtenção de inóculos com essa conformação, devido a maior aplicabilidade em escala plena dos reatores UASB. A espuma, com densidade aparente de 20 kg.m<sup>-3</sup>, foi cortada em cubos com 0,3 a 0,5 cm de aresta e os experimentos foram conduzidos a 25°C.

A metodologia proposta se baseou no tempo necessário para aderência física da biomassa ao meio suporte, considerando a capacidade adsortiva máxima da espuma de poliuretano, resultando em uma capacidade máxima de retenção da biomassa. Para isso, foi avaliada a razão entre a massa retida na espuma em determinado tempo e a massa teórica máxima possível de se aderir, função da capacidade adsortiva da espuma.

Os ensaios demonstraram o tempo de 2 horas foi suficiente para aderência física de, aproximadamente, 94% do valor máximo. Assim, este tempo foi considerado como padrão para a metodologia de imobilização.

O objetivo inicial era desenvolver metodologia para imobilização em escala de bancada, que permitisse a aplicação nos trabalhos subsequentes com o RAHLF. No entanto, o procedimento desenvolvido pode, com algumas modificações, ser aplicado em reatores em escalas maiores, adaptando a metodologia para imobilização dentro do próprio biorreator. A metodologia pode também ser aplicada para lodos suspensos com vantagens, pois não haverá necessidade de desestruturação dos grânulos.

Cumprida esta etapa da pesquisa, havia a necessidade de confirmação da aplicabilidade da espuma na retenção da biomassa dentro dos reatores. Os artigos até então publicados não apresentavam dados que pudessem garantir com segurança a aplicabilidade da espuma em sistemas contínuos. Huysman *et al.* (1983), embora tenham considerado a espuma de poliuretano uma excelente matriz para colonização de organismos metanogênicos, acreditavam que a biomassa metanogênica estava apenas retida mecanicamente na forma de micro colônias dentro dos poros do material. Fynn & Whitmore (1984) observaram que velocidades superficiais de líquido menores que 1,5 cm.s<sup>-1</sup> foram suficientes para remover completamente a biomassa aderida à espuma de poliuretano. Esses resultados levaram à mesma conclusão obtida por Huysman *et al.* (1983), também compartilhada por Calzada *et al.* (1984). Apenas Gijzen *et al.* (1988) indicavam que os organismos pareciam estar fisicamente ligados ao suporte. De qualquer forma, era preocupante, no início dos trabalhos de pesquisa, a adoção de um suporte com baixa capacidade de retenção da biomassa, indicada por três dos quatro artigos utilizados como base para a escolha do suporte.

A escolha de um bom suporte deve, inicialmente, contemplar a capacidade de

retenção da biomassa, mesmo com altas velocidades aplicadas ao leito, pois, no caso de tratamento de águas residuárias, sobrecargas hidráulicas são sempre possíveis. Dessa forma, foi necessário o planejamento de um experimento para verificação das velocidades que poderiam ser aplicadas ao leito sem que arraste considerável de biomassa fosse observado. Esse experimento não poderia ter sido realizado apenas com a biomassa fisicamente aderida após o procedimento de imobilização anteriormente desenvolvido. Era necessário que o ensaio fosse conduzido com organismos adaptados a um meio, após algum tempo de operação do reator. Isso daria maiores condições de estabelecimento de relações diversas entre organismos e material suporte, se realmente existissem.

O ensaio foi realizado em tubo de pequena área seccional com o objetivo de aplicação de altas velocidades superficiais de líquido. As matrizes de espuma de poliuretano, contendo a biomassa imobilizada, foram obtidas de RAHLF já operando há 26 dias, alimentado com substrato sintético à base de glicose. As matrizes foram colocadas no tubo e água foi bombeada, submetendo o leito de biopartículas a oito velocidades superficiais (v<sub>s</sub>) diferentes, variando de 0,30 a 2,21 cm.s<sup>-1</sup> (1.080 a 7.956 cm.h<sup>-1</sup>). Os resultados demonstraram que velocidade superficial de, aproximadamente, 1,5 cm.s<sup>-1</sup> parece ser crítica para lavagem de células da espuma de poliuretano. No entanto, o arraste de biomassa (medida como SSV) não foi considerável para a faixa de v<sub>s</sub> aplicada, sendo observado arraste de apenas 9% da biomassa total aderida ao suporte.

A aparente discordância dos resultados obtidos com os da literatura pode ser explicado principalmente por ter se utilizado de biomassa mista, enquanto que Huysman *et al.* (1983), Fynn & Whitmore (1984) e Calzada *et al.* (1984) utilizaram cultura metanogênicas enriquecidas. Apenas Gijzen *et al.* (1988) havia trabalhado com consórcio microbiano. Nessa fase da pesquisa já havia indicativo de que a diversidade microbiana seria importante para aderência ao meio suporte, o que pôde ser confirmado mais tarde em pesquisas específicas de aderência e com o auxílio de exames microscópicos e que serão apresentados no item 4.6 deste capítulo.

O tempo de 26 dias, utilizado para formação do biofilme nesse experimento, foi escolhido aleatoriamente, sem qualquer embasamento prévio. No entanto, experimentos posteriores (apresentados no item 4.6) indicaram ter sido este tempo também adequado para aderência da biomassa ao suporte.

Estes dados, aliados aos satisfatórios resultados obtidos nos ensaios preliminares de desempenho (apresentados item 4.3.2), foram decisivos para escolha da espuma de poliuretano como suporte preferencial para a condução dos trabalhos.

#### 4.3.2 Avaliação preliminar de desempenho do RAHLF

Antes de serem iniciados os estudos fundamentais, conforme proposta de trabalho com base da abordagem experimental-mecanicista, o reator foi avaliado para tratamento de algumas águas residuárias. Foi utilizada, inicialmente, água residuária real, gerada em indústria de papel reciclado e, posteriormente, água residuária sintética a base de glicose. Essa aparente inversão, com os primeiros experimentos com água residuária real, é justificada pelo enfoque preferencial dado aos estudos na área de tratamento de águas residuárias, priorizando a aplicação prática. Dessa forma, para justificar a adoção de uma configuração realmente aplicável, optou-se por se avaliar o desempenho com água residuária real, submetida, na indústria, a tratamento anaeróbio com a utilização de reator UASB. Assim, além de uma comprovação de aplicabilidade, a nova configuração pôde ser, de início, confrontada com o reator anaeróbio mais empregado em escala plena no mundo.

Três artigos foram gerados, dois com dados obtidos prioritariamente na operação dos reatores, um com água industrial e outro com água sintética à base de glicose, e o terceiro ressaltando o potencial de aplicação do reator para tratamento de águas residuárias de indústrias de alimentos, com base nos experimentos preliminares:

#### **Artigo RAHLF 3**

Título: Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor for Paper

**Industry Wastewater Treatment** 

**Autores**: Eugenio Foresti, Marcelo Zaiat, Ariuska K. A. Cabral e Valéria Del Nery

**Periódico**: Brazilian Journal of Chemical Engineering

Volume/número: 12/4 - Páginas: 235-239 - Ano de Publicação: 1995

#### **Artigo RAHLF 4**

**Título**: Spatial and Temporal Variations of Monitoring Performance Parameters in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor Treating Synthetic Substrate

Autores: Marcelo Zaiat, Lorena G. T. Vieira e Eugenio Foresti

Periódico: Water Research

Volume/número: 31/7 - Páginas: 1760-1766 - Ano de Publicação: 1997

#### **Artigo RAHLF 5**

Título: Anaerobic Reactors for Food Processing Wastewater Treatment: Established

Technology and New Developments

Autores: Lívia C. H. V. Oliva, Marcelo Zaiat e Eugenio Foresti

Periódico: Water Science and Technology

Volume/número: 32/12 - Páginas: 157-163 - Ano de Publicação: 1995

Para tratamento de águas residuárias provenientes de indústria de papel reciclado, o reator foi operado com temperatura média de 23°C (não controlada), tempo de detenção hidráulica (θ<sub>h</sub>) de 9,2 horas, baseado no volume líquido do reator, e com carga orgânica aplicada de 2,0 kg DQO.m<sup>-3</sup>.dia<sup>-1</sup>, baseada no volume total do reator. A operação do reator foi curta, 26 dias, com eficiência média de redução de DQO de 82%, com valor máximo de 86%, valores comparáveis ao reator UASB operando na indústria com tempo de detenção hidráulica de 15,4 horas e com carga orgânica aplicada de 2,5 kg DQO.m<sup>-3</sup>.dia<sup>-1</sup>.

Essa primeira experiência com o RAHLF foi a principal impulsionadora dos estudos que se seguiram, não só pela estabilidade operacional e pelas eficiências satisfatórias na remoção da matéria orgânica, mas, principalmente, pelo curto tempo de partida observado. Apenas 10 dias foram necessários para que a estabilidade operacional fosse atingida, fato não observado com freqüência em reatores anaeróbios até então em operação, mesmo com inoculação prévia, como foi o caso do experimento preliminar. Essa rápida partida e a estabilidade operacional foram creditadas não só à configuração do reator, mas à utilização de espuma de poliuretano como suporte de imobilização da biomassa.

O segundo teste de desempenho foi conduzido com água residuária sintética à base de glicose e uréia, com DQO média de 2090 mg. $l^{-1}$ . Foram realizados dois ensaios com temperatura controlada de 30°C, cada um com tempos de detenção hidráulica aplicado ao reator de 8,0 e 4,8 horas, com base no volume líquido. Nos dois casos, a vazão de líquido foi mantida constante, variando-se a porosidade do leito com maior compactação da espuma no caso do menor tempo de detenção. A porosidade do leito foi mantida em 0,4, resultando em  $\theta_h$  de 8,0 h, e em 0,24, resultando em  $\theta_h$  de 4,8 h.

Essa possibilidade de variação da porosidade do leito, obtida com a espuma de poliuretano, um suporte compressível, pode ser uma vantagem como também um grande problema. Na prática, torna-se muito difícil o controle da porosidade do leito, bem como da técnica de compactação para formação do leito fixo. Por outro lado, a compressibilidade

da espuma pode resultar em maior flexibilidade operacional, tanto no controle do volume de vazios do reator, quanto no amortecimento de sobrecargas hidráulicas no sistema.

No experimento com porosidade de 0,4 o reator apresentou partida rápida como no primeiro experimento, atingindo o equilíbrio operacional antes de 10 dias de operação. Na operação com menor porosidade de leito, entretanto, houve grande instabilidade, com alta concentração de ácidos graxos voláteis no efluente. A máxima remoção de matéria orgânica (expressa como DQO) foi de 97% e 79% para os reatores operando com porosidade de leito de 0,4 e 0,24, respectivamente. O pior desempenho no segundo caso pode ser creditado ao menor tempo de detenção hidráulica ou a caminhos preferenciais, causados pela excessiva compactação do leito. Essa segunda hipótese foi comprovada quando foram realizados perfis de concentração de matéria orgânica, como DQO, e de concentração de ácidos graxos voláteis totais ao longo do RAHLF.

Os perfis temporais, obtidos na operação com porosidade de 0,4, indicaram que eficiência em remoção de matéria orgânica de 90% foi obtida já na posição L/D igual a 8, equivalente a um tempo de detenção hidráulica de 3,2 horas se for considerado escoamento ideal. Esse tempo é menor que o aplicado no segundo ensaio, com 0,24 de porosidade e  $\theta_h$  de 4,8 horas. Isso demonstrou que o pior desempenho observado no ensaio com menor porosidade foi resultante de problemas hidrodinâmicos, o que foi confirmado com o perfil temporal de concentração de ácidos voláteis, comprovando a existência de canais preferenciais.

Nestes experimentos foram feitos os primeiros exames microbiológicos dos organismos aderidos na espuma de poliuretano com a utilização de microscopia ótica e eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que a conformação da biomassa na espuma de poliuretano pode ter sido o principal fator responsável pelo curto período de partida observado. Associado a esses exames, análises de sólidos no efluente do reator indicaram boa capacidade de retenção da biomassa no suporte, com alta concentração celular mantida no reator, variando de 12,7 a 15,8 g SSV. $\Gamma^1$ , dependendo da seção do reator.

Os perfis espaciais de DQO e de concentração de ácidos puderam informar, também, sobre o regime de escoamento no reator. Por meio destes dados, pôde-se prever um comportamento hidrodinâmico bem definido para o RAHLF, próximo ao tubular ideal, o que pôde ser confirmado posteriormente em ensaios hidrodinâmicos específicos (item 4.4.3).

Os resultados obtidos nos experimentos preliminares puderam indicar certos direcionamentos para o desenvolvimento da configuração do RAHLF, inclusive com propostas de aplicações, como no tratamento de compostos tóxicos, devido à baixa intensidade de mistura na direção axial. Isso permitiria que os tóxicos fossem aplicados a comunidades microbianas específicas em determinadas posições do reator. A aplicação desta tecnologia para tratamento de águas residuárias mais simples, como as provenientes de indústrias alimentícias foi também proposta como alternativa aos reatores UASB ou a filtros anaeróbios.

Embora tenha ressaltado as vantagens do RAHLF, os ensaios preliminares de desempenho deixaram uma dúvida com base, principalmente, na operação com baixa porosidade de leito. A operação deste reator por longo período pode levar à gradual diminuição do volume útil e, conseqüentemente, a problemas similares enfrentados na operação com porosidade de 0,24 e até ao entupimento do leito. Essa passou a ser uma preocupação do grupo de pesquisa que, embora tenha partido para estudos fundamentais, teve sempre em mente que este problema deveria ser enfrentado em pesquisas futuras, com operações por longos períodos.

#### 4.4 Estudos Cinéticos, Hidrodinâmicos e de Transferência de Massa

Os estudos fundamentais foram desenvolvidos com o objetivo de maior conhecimento do reator estudado, do processo anaeróbio de conversão da matéria orgânica em geral e para que parâmetros e modelos fossem propostos para aumento de escala, projeto, simulação e otimização do reator.

Foram gerados nove artigos nessa linha, três com enfoque nos fluxos de transferência de massa, quatro com objetivo de estimativa de parâmetros cinéticos, um sobre a hidrodinâmica do reator e um compilando os principais dados e propondo, baseado nos estudos prévios, o modelo a ser utilizado para análise, aumento de escala e projeto do RAHLF.

Embora os estudos sobre cinética e transferência de massa tenham sido, geralmente, conduzidos em conjunto, a sistematização será apresentada separadamente de acordo com o enfoque preferencial de cada publicação.

Em todos os experimentos, embora tenham sido utilizadas partículas cúbicas de espuma de poliuretano, considerou-se, para facilidade de equacionamento, esfera com mesmo volume da partícula cúbica.

#### 4.4.1 Estudos de transferência de massa

Os estudos de transferência de massa seguiram a abordagem clássica apresentada no Capítulo 3, item 3.5. Foram consideradas as resistências à transferência de massa na fase líquida e à transferência intraparticular. Dois trabalhos enfocaram prioritariamente a transferência externa (fase líquida), enquanto um abordou a transferência intraparticular (fase sólida). A estratégia experimental envolveu a separação dos fenômenos para facilidade de análise. No entanto, essa abordagem exigiu a adoção de algumas considerações simplificadoras nos equacionamentos.

Os artigos gerados sobre transferência de massa foram:

#### Artigo RAHLF 6

Título: Liquid-Phase Mass Transfer in Fixed-Bed of Polyurethane Foam Matrices

Containing Immobilized Anaerobic Sludge

Autores: Marcelo Zaiat, Lorena G. T. Vieira e Eugenio Foresti

Periódico: Biotechnology Techniques

Volume/número: 10/2 - Páginas: 121-126 - Ano de Publicação: 1996

#### **Artigo RAHLF 7**

**Título**: Influence of the Liquid-Phase Mass Transfer on the Performance of a Packed-Bed

Bioreactor for Wastewater Treatment

Autores: Arnaldo Sarti, Lorena G. T. Vieira, Eugenio Foresti e Marcelo Zaiat

**Periódico**: Bioresource Technology

Volume/número: 78/3 - Páginas: 231-238 - Ano de Publicação: 2001

#### **Artigo RAHLF 8**

**Título**: Estimation of Substrate Effective Diffusivities in Anaerobic Bioparticles

Autores: Francisco J. Vela, Eloísa P Gianotti, Eugenio Foresti e Marcelo Zaiat

**Periódico**: Environmental Technology

Volume/número: 20/11 - Páginas: 1163-1170 - Ano de Publicação: 1999

O primeiro estudo sobre transferência de massa na fase líquida foi conduzido em reator diferencial horizontal com 1,5 cm de comprimento e com volume total de 10 ml, operado a 30°C. A utilização do reator diferencial permitiu a simulação do escoamento no

RAHLF, com variação de velocidade superficial de líquido de 25,2 a 270,0 cm.h<sup>-1</sup>. Como base de comparação, a velocidade aplicada no ensaio preliminar com água residuária sintética contendo glicose foi de 12,6 cm.h<sup>-1</sup>.

O principal objetivo do ensaio foi determinar o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k<sub>s</sub>) em função da velocidade superficial de líquido. Muitas correlações para estimativa desta variável são apresentadas na literatura. No entanto, a maioria das correlações foi obtida sob condições de velocidades superficiais de líquido mais altas que as empregadas no RAHLF e em condições experimentais específicas.

Para estimativa do coeficiente, considerou-se, inicialmente, que a resistência externa à transferência de massa era a limitante do processo global de conversão e chegouse à seguinte relação entre  $k_s$  e  $v_s$ :

$$k_s a = -0.244 + 0.271.e^{(1.796.v_s)}$$
(4.1)

Nessa expressão, a é a área interfacial de transferência de massa, definida como a razão entre a área das biopartículas e o volume líquido do sistema.  $K_sa$  está expresso em  $h^{-1}$  e  $v_s$ , em cm.s<sup>-1</sup>.

Essa expressão contrariava as apresentadas na literatura, as quais geralmente apresentavam uma relação de potência entre  $k_s$  e  $v_s$ , da forma:

$$k_s a = m.(v_s)^n \tag{4.2}$$

Esta expressão clássica foi também ajustada aos dados experimentais, com os coeficientes m e n determinados como 0,167 e 0,373, respectivamente, para as mesmas unidades utilizadas na expressão (4.1). No entanto, o ajuste deste modelo foi menos representativo estatisticamente que o anterior.

Realmente, o aumento exponencial do coeficiente de transferência de massa com a velocidade superficial de líquido parecia representar melhor o comportamento às baixas velocidades aplicadas, contrariando as expressões normalmente apresentadas. Essa foi a principal conclusão deste experimento, pois os valores de k<sub>s</sub> obtidos estavam certamente subestimados devido às considerações iniciais para sua obtenção.

Para confirmar esse comportamento, outro ensaio para determinação de  $k_s$  como função de  $v_s$  foi realizado no próprio RAHLF, com variação de  $v_s$  entre 10 e 50 cm.h<sup>-1</sup>.

Esse experimento, conduzido a 25°C, confirmou o comportamento de aumento exponencial do coeficiente de transferência de massa na fase líquida com o aumento da velocidade superficial de líquido, embora os valores obtidos tenham sido mais realistas, cerca de 25 vezes superiores aos obtidos no experimento anterior.

A expressão obtida, com  $k_s$  e  $v_s$  em cm.h<sup>-1</sup>, foi:

$$k_s = 0.033.e^{(0.0217.v_s)}$$
 (4.3)

Deve ser ressaltado que as expressões (4.1) e (4.3) têm aplicação restrita às condições experimentais impostas e aos limites de  $v_s$  estudados.

O ensaio de transferência de massa no RAHLF, além de permitir a estimativa de k<sub>s</sub>, gerou muitos outros resultados interessantes. O principal resultado foi a comprovação da grande influência que a transferência de massa na fase líquida exerce no processo global de conversão da matéria orgânica, particularmente em reatores em pequena escala, nos quais são aplicadas baixas velocidades superficiais de líquido. O reator, operando com substrato sintético contendo proteínas, carboidratos e lipídeos, apresentou eficiência de remoção de matéria orgânica (expressa como DQO) de 68% quando a velocidade superficial de líquida foi mantida em 10 cm.h<sup>-1</sup>, enquanto que eficiência de 82% foi observada para a maior velocidade aplicada (50 cm.h<sup>-1</sup>). Esses dados foram obtidos com tempo de detenção hidráulica constante de 2 h, sendo a velocidade superficial no leito de espuma de poliuretano a única variável no sistema.

Além de apresentar ganhos de conhecimento na área de transferência de massa na fase líquida, este experimento se constituiu como a primeira operação de longo tempo no RAHLH, 130 dias. A partida do sistema foi muito rápida, por volta de 10 dias, conforme observado nos experimentos preliminares, com eficiências também satisfatórias. No entanto, o longo período de operação demonstrou que a preocupação inicial sobre o comprometimento hidrodinâmico do leito era justificada. O acúmulo de material, provavelmente biomassa e polímeros extracelulares excretados pelas células, resultou na paralisação da operação por volta do 50º dia. Simples ações de limpeza foram suficientes para resolver os problemas na escala de bancada, o que ainda deixava dúvidas sobre atuações em escalas maiores.

O comportamento exponencial de  $k_s$  em função de  $v_s$  foi constatado também por Tommaso (1999), em leito de espuma de poliuretano, submetido a velocidades superficiais

variando de 82,8 a 396 cm.h<sup>-1</sup>.

Ensaios para determinação da difusividade efetiva de substratos em biopartículas foram conduzidos em batelada a 30°C, com frascos submetidos a alta intensidade de agitação (250 rpm) com a finalidade de tornar desprezível a resistência à transferência de massa na fase líquida. Assim, apenas os fenômenos de transferência de massa na fase sólida (intraparticular) estariam sendo avaliados.

Na literatura, uma regra bem aceita, proposta por Willianson & McCarty (1976), considera que a difusividade de substratos em biofilmes pode ser considerada como 80% da difusão molecular deste mesmo substrato em água. Esta regra poderia ter sido aplicada, mas a espuma possui estrutura macro-porosa e os erros poderiam ser grandes se essa consideração fosse seguida.

Os ensaios foram conduzidos com glicose, sacarose e acetato com biopartículas contendo biomassa imobilizada em gel de alginato, simulando um biofilme comum, com a finalidade de verificar a consideração de Willianson & McCarty (1976). Posteriormente, a mesma técnica foi empregada para estimativa da difusividade efetiva da glicose em biopartículas de espuma de poliuretano. Para que apenas o fenômeno difusivo fosse contemplado, houve a necessidade, além da aplicação de altas intensidades de agitação, de inativação dos microrganismos anaeróbios com solução de etanol 50% (v/v).

A idéia inicial era, a partir dos perfis de concentração de substrato em função do tempo, obtidos nos ensaios em batelada, aplicar o balanço de massa no sistema denominado de "banho finito" e resolvê-lo por meio de métodos numéricos, obtendo o perfil de concentração do substrato no interior da biopartícula e, conseqüentemente, a difusividade efetiva. Trata-se, portanto, de um método indireto de estimativa. No entanto, a aplicação de métodos numéricos não resultou em valores realistas e confiáveis de difusividade por alguns motivos não muito esclarecidos. O principal, talvez, foi a utilização de baixas concentrações de substrato nos experimentos (cerca de 5 g. $\Gamma^1$  para glicose, 16 g. $\Gamma^1$  para sacarose e 1 g. $\Gamma^1$  para acetato), não permitindo que o centro das biopartículas fosse atingido pelos substratos durante o período experimental, complicando a adoção da condição de contorno nessa posição.

Dessa forma, foi necessário o desenvolvimento de método simplificado, denominado de "velocidade de penetração". A base do método era a consideração de estabelecimento de estados quase-estacionários ao longo do tempo. Para cada tempo, então, era obtido um valor de difusividade e, a difusividade do substrato era considerada a

Desenvolvimento e Análise de Reatores Anaeróbios Contendo Biomassa Imobilizada

60

média das difusividades calculadas para cada pseudo-estado estacionário ao longo do

tempo.

Os resultados obtidos para gel de alginato indicaram boa confiabilidade para as

estimativas de difusividade de glicose e de acetato, mas não para a sacarose que foi

adicionada em maior concentração, deixando claro que o método desenvolvido só poderia

ser aplicado com sucesso para soluções muito diluídas. No caso da glicose, a difusividade

em alginato foi 77% da observada para esse composto em meio líquido, confirmando a

proposição de Willianson & McCarty (1976). Para o acetato, entretanto, a difusividade foi

similar à difusão molecular em água, indicando que nem sempre essa regra pode ser

aplicada.

A difusividade da glicose em partículas de espuma de poliuretano contendo

biomassa imobilizada foi estimada como  $0.75~(\pm~0.01)~\mathrm{x}~10^{-5}~\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$  a  $30^{\circ}\mathrm{C}$ , igual à

difusão molecular de glicose em água à diluição infinita. Assim, para fins de modelagem, a

difusividade efetiva de substratos em espuma de poliuretano poderia ser adotada como a

difusão molecular, facilitando a obtenção deste parâmetro.

4.4.2 Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos visaram, principalmente, o desenvolvimento de metodologias

simples para estimativa de parâmetros cinéticos intrínsecos. Duas metodologias foram

geradas, uma em reator diferencial e outra em frascos alocados em agitador rotativo

orbital. Dois outros trabalhos enfocaram a aplicação de uma das metodologias para

avaliação dos parâmetros cinéticos ao longo do RAHLF e a obtenção de parâmetros

cinéticos aparentes e intrínsecos com dados obtidos da operação do próprio biorreator.

Os quatro artigos publicados nessa área foram:

**Artigo RAHLF 9** 

**Título**: Estimation of Intrinsic Kinetic Parameters in Immobilised Cell Systems for

Anaerobic Wastewater Treatment

Autores: Lorena G. T. Vieira, Marcelo Zaiat, Eugenio Foresti e Carlos O. Hokka

**Periódico**: Biotechnology Techniques

Volume/número: 10/9 - Páginas: 635-638 - Ano de Publicação: 1996

#### **Artigo RAHLF 10**

Título: Intrinsic Kinetic Parameters of Substrate Utilization by Immobilized Anaerobic

Sludge

Autores: Marcelo Zaiat, Lorena G. T. Vieira e Eugenio Foresti

**Periódico**: Biotechnology and Bioengineering

Volume/número: 53/2 - Páginas: 220-225 - Ano de Publicação: 1997

# **Artigo RAHLF 11**

Título: Intrinsic Kinetic Parameters of Substrate Utilization by Anaerobic Sludge Along

the Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor

Autores: Lorena G. T. Vieira, Marcelo Zaiat e Eugenio Foresti

**Periódico**: Environmental Technology

Volume/número: 18/9 - Páginas: 953-957 - Ano de Publicação: 1997

# **Artigo RAHLF 12**

Título: Method for Estimating the Kinetics of Substrate Degradation in Horizontal-Flow

Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor

Autores: Marcelo Zaiat e Eugenio Foresti

**Periódico**: Biotechnology Techniques

Volume/número: 11/5 - Páginas: 315-318 - Ano de Publicação: 1997

Os dois métodos para estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos foram desenvolvidos praticamente ao mesmo tempo, utilizando biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, água residuária sintética à base de glicose e temperatura constante de  $30^{\circ}$ C. Nos dois métodos, o modelo cinético de Monod (expressão 3.4) foi o que melhor representou a cinética de degradação da matéria orgânica, sendo estimados os parâmetros  $r_{max}$ , a velocidade máxima específica de consumo de substrato ( $R_{max}/C_x$ ), e  $K_S$ , a constante de saturação do substrato.

Uma das metodologias desenvolvidas se baseou em experimentos em reator diferencial, o mesmo utilizado para estimativa do coeficiente de transferência de massa na fase líquida, descrito no item 4.4.1 deste capítulo. O principal objetivo era a minimização da resistência à transferência de massa na fase líquida pela aplicação de altas velocidades superficiais de líquido e a minimização da resistência à transferência interna utilizando-se método de extrapolação gráfica, conforme proposto previamente por Ryu *et al.* (1984). No

entanto, a aplicação de velocidades superficiais de até 270 cm.h<sup>-1</sup> não foi suficiente para minimizar a resistência externa à transferência de massa e uma metodologia alternativa teve que ser desenvolvida. Embora a velocidade superficial estivesse bem abaixo da considerada crítica para arraste de biomassa (5.400 cm.h<sup>-1</sup>), determinada em ensaio anterior (item 4.3.1), não foi possível a aplicação de velocidades maiores por limitações do aparato experimental.

Na metodologia alternativa desenvolvida, a resistência externa à transferência de massa foi minimizada utilizando extrapolação gráfica, enquanto que a minimização da resistência interna foi garantida pela relação entre concentração de substrato e concentração de biomassa, mantida baixa para que a velocidade de reação fosse baixa o suficiente para limitar o processo. O procedimento experimental, para estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos seguiu os seguintes passos:

(i) Valores de velocidade de reação observada específica (r<sub>obs</sub>) foram obtidos para diferentes concentrações de substrato e correlacionados com o inverso do número de Biot que relaciona transferência de massa na fase líquida e na fase sólida, definido como:

$$Bi = \frac{k_s \cdot R_p}{D_e} \tag{4.4}$$

Nessa expressão,  $k_s$  é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, o qual foi estimado pela expressão (4.1);  $R_p$  é o raio da biopartícula, considerado como o raio de uma esfera equivalente de volume igual ao da partícula cúbica e  $D_e$  é a difusividade do substrato no meio sólido, considerado como o valor de difusão molecular em água neste caso específico.

- (ii) A velocidade específica de consumo de substrato, sem a interferência da resistência à transferência de massa externa, foi obtida pela extrapolação para números de Biot muito altos, ou seja, para Bi<sup>-1</sup> tendendo a infinito, condição na qual a velocidade de transferência na fase líquida não seria limitante.
- (iii) Valores do módulo de Thiele observado (φ<sub>obs</sub>) foram obtidos para cada concentração de substrato para verificar se a resistência à transferência de massa poderia ser desprezada, conforme critério proposto por Bailey & Ollis (1986). Segundo este critério, valores menores que 0,3 para esse adimensional garantem que a reação

bioquímica é tão lenta que não sofre interferência dos fluxos difusivos, os quais são relativamente rápidos. O módulo de Thiele observado pode ser definido, para uma esfera, como:

$$\phi_{\text{obs}} = \frac{r_{\text{obs}}.C_{x}.R_{p}^{2}}{9.D_{s}.C_{\text{sb}}}$$
(4.5)

Nessa expressão,  $r_{obs}$  é a velocidade específica observada de reação,  $C_x$  é a concentração de biomassa,  $R_p$  é o raio da biopartícula,  $D_e$  é a difusividade efetiva do substrato e  $C_{Sb}$  é a concentração de substrato no meio líquido.

(iv)Garantida a condição anterior, os parâmetros cinéticos foram estimados pela linearização da expressão cinética de Monod, mas poderiam, também, ser estimados por regressão não linear.

Os valores obtidos para  $r_{max}$  e  $K_S$  foram, 0,330 mg DQO.mg<sup>-1</sup> SSV.h<sup>-1</sup> e 72 mg DQO. $\Gamma^1$ , respectivamente. O método foi considerado relativamente simples e de fácil execução, mas a técnica de extrapolação é indireta e pode gerar erros na estimativa dos parâmetros. Além disso, a condição de minimização da resistência intraparticular não é facilmente obtida, dependendo da adoção de relações adequadas entre concentração de substrato e de biomassa. No entanto, métodos para estimativa de parâmetros intrínsecos são raros na literatura e qualquer método, por mais complexo que pareça, sempre representa uma contribuição importante.

A outra metodologia foi baseada em experimentos em mesa incubadora com agitação orbital e se baseou na aplicação de altas velocidades de rotação para minimizar a resistência à transferência de massa na fase líquida. Para minimização da transferência na fase sólida (intraparticular) foi adotada relação entre a concentração de substrato e concentração de biomassa muito baixa (1,66 mg DQO.mg<sup>-1</sup> SSV) com a finalidade de se obter baixas velocidades de reação, tornando desprezível a resistência difusiva (φ<sub>obs</sub> abaixo de 0,3). Esta relação foi escolhida empiricamente, com base em ensaios prévios.

Inicialmente, foi observado que rotações acima de 150 rpm tornavam desprezível o efeito da velocidade de transferência de massa na fase líquida sobre a velocidade global de conversão. Assim, a adoção de rotações superiores a essa previamente definida, aliada à baixa relação entre as concentrações de substrato e de microrganismos, permitiu a

obtenção de modelo cinético que representasse o consumo de substrato e a estimativa dos parâmetros cinéticos.

O modelo cinético que melhor representou o consumo de substrato foi o de Monod, com as constantes  $r_{max}$  e  $K_S$  estimadas como 0,168 (± 0,005) mg DQO.mg<sup>-1</sup> SSV.h<sup>-1</sup> e 408 (± 15) mg DQO. $l^{-1}$ , respectivamente.

O método proposto foi considerado simples e fácil de se realizar para obtenção dos parâmetros cinéticos antes de se projetar, simular ou aumentar escala de um reator anaeróbio. No entanto, a alta velocidade de rotação no incubador, resultou em desprendimento de biomassa da espuma de poliuretano, o que pode ter afetado os valores dos parâmetros cinéticos pela mudança de conformação do consórcio microbiano anaeróbio na partícula. Como já mencionado, a disposição espacial da biomassa anaeróbia é muito importante para o equilíbrio do processo de degradação e pode, certamente, influenciar a cinética. Os valores mais baixos de r<sub>max</sub> e mais altos de K<sub>S</sub> quando comparados aos obtidos na outra metodologia podem refletir este efeito. Assim, o método desenvolvido pode ser muito útil para determinação de parâmetros cinéticos intrínsecos para biomassa floculada ou granulada.

Embora os dois métodos tenham sido considerados de simples execução, o primeiro relatado, realizado em reator diferencial, parece mais adequado para estudos cinéticos com os organismos imobilizados na espuma, enquanto que o segundo, realizado em incubador rotativo, pode ser empregado com mais segurança para biomassa auto-imobilizada, fortemente aderida a um suporte ou confinada em alguma estrutura, como, por exemplo, em matrizes gelificadas.

Deve ser ressaltado que, em nenhum dos dois métodos foi avaliada a cinética de crescimento microbiano, principalmente porque a quantificação do crescimento é difícil no caso de células imobilizadas. De qualquer forma, considerando um valor típico de 0,18 g SSV. g<sup>-1</sup> DQO para o coeficiente de rendimento celular ( $Y_{X/S}$ ), apresentado por Henze & Harremoës (1983) para consórcios anaeróbios mistos, chega-se a valores de velocidades máximas específicas de crescimento ( $\mu_{max}$ ) iguais a 1,43 dia<sup>-1</sup> e 0,73 dia<sup>-1</sup>, segundo os dados obtidos na metodologia em reator diferencial e em incubador rotativo, respectivamente. Estes valores foram obtidos pela relação entre  $\mu_{max}$ ,  $r_{max}$  e  $Y_{X/S}$  apresentada no Capítulo 3 (expressões 3.2 a 3.4).

O segundo método relatado, realizado em incubador rotativo, foi aplicado para avaliação dos parâmetros cinéticos ao longo do reator anaeróbio horizontal de leito fixo,

operado a 30°C e aplicado ao tratamento de água residuária a base de glicose. Como, com a concepção do reator, esperava-se a estratificação da biomassa ao longo do comprimento do reator, podia-se esperar, também, que o comportamento cinético variasse ao longo do reator. Foram avaliados os parâmetros em cinco pontos ao longo do RAHLF. Realmente, a velocidade máxima específica de consumo de substrato (r<sub>max</sub>), da expressão cinética de Monod, decresceu de 0,201 mg DQO.mg<sup>-1</sup> SSV.h<sup>-1</sup> na entrada do reator para 0,002 mg DQO.mg<sup>-1</sup> SSV.h<sup>-1</sup> em ponto próximo à saída do sistema. O valor da constante de saturação do substrato (K<sub>S</sub>) também decresceu ao longo do reator, de 1221 a 49 mg DQO.Γ<sup>1</sup>. Embora o método utilizado não seja o mais recomendado para estudo cinético com organismos imobilizados em espuma de poliuretano, pelos motivos já relatados, os valores são comparativos e indicam que um modelo rigoroso para O RAHLF deve contemplar a variação do comportamento cinético ao longo do reator.

Um terceiro método desenvolvido para estimativa dos parâmetros cinéticos utilizou dados obtidos no próprio RAHLF aplicado ao tratamento de água residuária à base de glicose a 30°C. Foram utilizados os perfis espaciais de matéria orgânica (como DQO) e de ácidos graxos e o comportamento hidrodinâmico do reator foi considerado como tubular ideal (plug-flow). Dessa forma, balanços de massa para matéria orgânica em geral e para os ácidos voláteis totais, resultaram em expressões que permitem a estimativa da velocidade de reação como função das variações espaciais e da velocidade superficial de líquido aplicada ao leito de espuma e, conseqüentemente, a estimativa do parâmetro cinético aparente.

Com o parâmetro cinético aparente estimado, foi considerado que a velocidade global de reação era limitada apenas pelas velocidades de reação e de transferência de massa na fase líquida, negligenciando a resistência interna. Nesse caso específico foi considerado o modelo cinético de primeira ordem para facilitar o equacionamento. Assim, o parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem  $(k_1)$  pôde ser obtido como função do parâmetro aparente  $(k_1^{app})$  e do coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida  $(k_sa)$ , como:

$$k_{1} = \frac{k_{s} a. k_{1}^{app}}{k_{s} a - k_{1}^{app}}$$
(4.6)

O valor de  $k_1$  foi estimado como 0,263  $h^{-1}$  enquanto que o valor do parâmetro aparente foi de 0,233  $h^{-1}$ , resultando em fator de efetividade de 0,89.

Os dados obtidos nesse trabalho indicaram que o parâmetro cinético intrínseco obtido com a aplicação dessa metodologia pode estar superestimado pelo fato de se considerar desprezível a resistência interna à transferência de massa sem algum critério racional. No entanto, o protocolo experimental proposto é bastante útil para estimativa dos parâmetros cinéticos aparentes ao longo de uma operação, os quais podem ser utilizados como mais um parâmetro de monitoramento do sistema.

Os métodos desenvolvidos para estimativa dos parâmetros cinéticos partiram de uma abordagem global, considerando a matéria orgânica representada pelo parâmetro indireto DQO. Essa abordagem, conforme descrito no capítulo anterior, se baseia em análise não estruturada e não segregada do crescimento microbiano. Assim, ignorou-se a característica multicomponente da célula e, principalmente, os diferentes grupos microbianos participantes do complexo sistema de conversão anaeróbia da matéria orgânica. Essa abordagem segue a linha da simplificação como primeira aproximação na modelagem dos reatores anaeróbios, partindo para análises cinéticas mais complexas se os modelos não representarem adequadamente o comportamento do reator em operação.

Outro ponto que deve ser questionado é a validade e a real existência de parâmetros cinéticos intrínsecos no caso específico de sistemas anaeróbios. As metodologias foram propostas baseadas na abordagem clássica, segundo a qual, a melhor condição cinética (maiores velocidades de conversão) seria observada em sistemas com resistências à transferência de massa desprezíveis. No entanto, como já discutido no item 3.5 do Capítulo 3, talvez essa abordagem não resulte em uma análise totalmente verdadeira, pois as resistências à transferência de massa podem servir de reguladoras para os passos intermediários do processo de digestão. Dessa forma, a melhor condição cinética poderia ser obtida sob alguma condição ótima de fluxos convectivos e difusivos e não necessariamente na ausência de resistências.

#### 4.4.3 Avaliação hidrodinâmica do RAHLF

A realização de ensaios hidrodinâmicos é obrigatória para que modelos para aumento de escala e para projeto sejam obtidos. A abordagem adotada foi a clássica, utilizando-se ensaios estímulo-resposta e buscando ajustes a modelos simples, de

preferência, uniparamétricos, que representassem de forma simplificada o desvio da idealidade. Um artigo foi gerado a partir destes estudos:

#### **Artigo RAHLF 13**

Título: Influence of the Tracer Characteristics on Hydrodynamic Models of Packed-Bed

**Bioreactors** 

Autores: Ivana R. de Nardi, Marcelo Zaiat e Eugenio Foresti

Periódico: Bioprocess Engineering

Volume/número: 21/5 - Páginas: 469-476 - Ano de Publicação: 1999

Os ensaios hidrodinâmicos foram realizados no RAHLF preenchidos com cerâmicas esféricas de porosidade média de 21%, sem a presença de microrganismos e utilizando água na alimentação. A opção por ensaios abióticos foi motivada pela facilidade operacional e para que fossem evitadas interferências nos ensaios. No entanto, a ausência da produção de gás nesse tipo de ensaio pode resultar em uma representação não muito fiel das condições reais de operação.

Cinco traçadores, previamente selecionados por Jimenez *et al* (1988), foram utilizados nos ensaios: azul de bromofenol, dextrana azul, eosina Y, mordante violeta, rodamina WT e verde de bromocresol. O objetivo principal, com o uso de vários traçadores, era de evitar que o comportamento hidrodinâmico sofresse interferência de alguma característica do próprio traçador, comum em estudos hidrodinâmicos em reatores heterogêneos, principalmente quando suportes porosos são utilizados. Por exemplo, traçadores com baixa massa molecular podem apresentar alta difusividade efetiva nas partículas porosas, resultando em curvas-resposta com longas caudas, indicando, falsamente, que o reator possui alto grau de mistura ou alto percentual de zonas estagnadas.

O traçador considerado mais adequado foi a dextrana azul, com alta massa molecular (2 x 10<sup>6</sup> g.g-mol<sup>-1</sup>), com tempos de detenção hidráulica estimados pela resposta a estímulo tipo pulso muito próximos aos tempos esperados com base no volume de vazios do reator. Os dados obtidos com esse traçador, em experimentos com tempo de detenção hidráulica variando de 2 a 7 horas, informaram que o RAHLF pode ser modelado como, aproximadamente, 50 reatores de mistura perfeita de igual volume em série. Isso, na prática, significa que o modelo de reator tubular ideal pode ser aplicado como primeira aproximação.

Assim, além de definir o modelo a ser utilizado inicialmente na análise do RAHLF,

68

o ensaio hidrodinâmico deixou claro o perigo de se utilizar traçadores não adequados em tais estudos. Por exemplo, o uso da rodamina WT, corante largamente empregado na área de saneamento para análise hidrodinâmica, resultou em tempo de detenção hidráulica de 10 horas quando o tempo realmente aplicado foi de aproximadamente 7 horas. Isso resultou também em erros na estimativa do número de reatores de mistura em série, resultando em cerca de 8 a 10 reatores, enquanto aproximadamente 50 foram obtidos com a dextrana. Os outros traçadores apresentaram ainda maiores desvios em relação à dextrana. Para tempo de detenção aplicado de 2,0 horas, o número de reatores de mistura em série estimados pelas curvas-resposta obtidas foram de 32, 10, 10, 6, 3 e 2 para dextrana azul, rodamina WT, mordante violeta, azul de bromofenol, eosina Y e verde de bromocresol, respectivamente. Ou seja, o RAHLF poderia ser modelado nos dois extremos, como mistura perfeita ou como tubular ideal, dependendo do traçador utilizado.

#### 4.4.4 Consolidação dos estudos fundamentais

Com os estudos fundamentais realizados, a etapa posterior para desenvolvimento do RAHLF foi, naturalmente, a utilização do conhecimento acumulado nas pesquisas para análise, simulação e aumento de escala do biorreator. Parte dos estudos fundamentais foi consolidada em uma publicação, que apontou direcionamentos para essa análise:

#### **Artigo RAHLF 14**

**Título**: Rational Basis for Designing Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor for Wastewater Treatment

**Autores**: Marcelo Zaiat, Lorena G. T. Vieira, Ariuska K. A. Cabral, Ivana R. de Nardi, Francisco J. Vela e Eugenio Foresti

Periódico: Brazilian Journal of Chemical Engineering

Volume/número: 14/1 - Páginas: 01-08 - Ano de Publicação: 1997

Com base em todos os trabalhos fundamentais de transferência de massa extra e intraparticular, cinética e hidrodinâmica, foi consolidada uma rotina para análise do RAHLF e definido o modelo para projeto e aumento de escala. Foi proposta a modelação baseada no modelo de reator tubular ideal considerando as duas limitações, na fase líquida e na partícula, as quais estariam contempladas no fator de efetividade, juntamente com o parâmetro cinético intrínseco.

# 4.5 Modelação e Aumento de Escala – Aplicação ao Tratamento de Esgoto Sanitário

Como etapa final dos trabalhos fundamentais e utilizando-se todos os dados obtidos nas escalas de laboratório, foi desenvolvido modelo matemático para aumento de escala do RAHLF. O modelo foi aplicado para projeto de um reator para tratamento de esgoto sanitário com resultados satisfatórios. Foram gerados três artigos, um com a apresentação da proposta e validação do modelo, outro relatando o desempenho do reator em escala piloto e o terceiro descrevendo a análise de transferência de massa no sistema piloto em comparação com o sistema em escala de laboratório:

# **Artigo RAHLF 15**

Título: A Mathematical Model and Criteria for Designing Horizontal-Flow Anaerobic

Immobilized Biomass (HAIB) Reactors

Autores: Marcelo Zaiat, Fernando Hermes Passig e Eugenio Foresti

Periódico: Bioresource Technology

Volume/número: 71/3 - Páginas: 235-243 - Ano de Publicação: 2000

#### **Artigo RAHLF 16**

Título: Treatment of Domestic Sewage in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized

Biomass (HAIB) Reactor

Autores: Marcelo Zaiat, Fernando Hermes Passig e Eugenio Foresti

**Periódico**: Environmental Technology

Volume/número: 21/10 - Páginas: 1139-1145 - Ano de Publicação: 2000

#### **Artigo RAHLF 17**

**Título**: External and Internal Mass Transfer Effects in an Anaerobic Fixed-Bed Reactor for

Wastewater Treatment

Autores: Marcelo Zaiat, José Alberto D. Rodrigues e Eugenio Foresti

**Periódico**: Process Biochemistry

Volume/número: 35/9 - Páginas: 943-949 - Ano de Publicação: 2000

Para aumento de escala do RAHLF, foi escolhida a aplicação em tratamento de esgoto sanitário, principalmente por essa linha contar com financiamento e incentivos no âmbito do Programa Nacional de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB), financiado por FINEP e CNPq. Inicialmente foi pensado em aumento de escala de, aproximadamente, 200 vezes, com base nas vazões aplicadas em laboratório. A vazão até então aplicada em escala de laboratório apresentava valor na faixa de 0,1 *l*.h<sup>-1</sup>. Dessa forma, o aumento de escala foi realizado para tratamento de 20 *l*.h<sup>-1</sup> de esgoto sanitário, equivalente a esgoto gerado por três pessoas, se considerada geração de 160 *l*.hab<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup>.

A aplicação para tratamento de esgoto sanitário real constituiu-se em desafio, pois um dos maiores problemas a ser enfrentado na aplicação do RAHLF era a possibilidade de comprometimento hidrodinâmico por vários motivos já citados (crescimento celular, acúmulo de polímeros extracelulares, compressibilidade da espuma de poliuretano), além do aporte de material orgânico particulado, presente tipicamente em esgoto sanitário.

Até então, todos os trabalhos realizados com o RAHLF em escala de bancada faziam uso do tubo perfurado ao longo do reator como dispositivo de separação do biogás gerado no reator. Dessa forma, o aumento de escala contemplou a alocação deste tubo, embora tal dispositivo tenha sido considerado como um dos fatores interferentes na hidrodinâmica do sistema, podendo causar a formação de caminhos preferenciais, principalmente com tempos longos de operação.

Para facilitar a modelação, com obtenção de equações possíveis de serem resolvidas analiticamente, foi considerada cinética de primeira ordem, baseado em estudos cinéticos para esgoto sanitário, realizados por Vieira (1996), que utilizou método para determinação de parâmetro cinético intrínseco utilizando incubador rotativo, conforme descrito no item 4.4.2 deste capítulo.

A sequência de cálculos para projeto é apresentada a seguir.

# a) Considerações para a modelação

As seguintes considerações foram feitas para o projeto:

- -Reator tubular ideal e isotérmico.
- -Foi considerada a abordagem clássica, com resistência à transferência de massa na fase líquida e na fase sólida.
- -Partícula esférica com raio equivalente à partícula cúbica de igual volume.

- -Biomassa homogeneamente distribuída ao longo do reator.
- -Biomassa igualmente distribuída na biopartícula.
- -Conteúdo orgânico estimado como demanda química de oxigênio.
- -Modelo cinético de primeira ordem.
- -Temperatura média de projeto de 25°C.
- -Eficiência de remoção de DQO esperada (E<sub>DOO</sub>) fixada em 90%.
- -Relação entre o diâmetro do tubo para separar o gás e diâmetro do reator ( $D_{TS}/D$ ) definido com base no valor utilizado na escala de bancada (0,15).

#### b) Dados de entrada

Como dados de entrada para projeto do RAHLF foram fornecidos os seguintes parâmetros:

- -Concentração de matéria orgânica no afluente como DQO (C<sub>Sbo</sub>).
- -Vazão de líquido (Q).
- -Constante cinética intrínseca de primeira ordem para esgoto sanitário (k<sub>1</sub>), estimada por Vieira (1996) como 7,51 x 10<sup>-5</sup> *l*.mg<sup>-1</sup> SSV.h<sup>-1</sup> a 25°C.
- -Difusão de substrato na fase líquida ( $D_L$ ) considerada como a difusão molecular de compostos com massa molecular entre 1.000 e 100.000 (Perry & Chilton, 1985).
- -Difusividade efetiva do substrato limitante ( $D_e$ ) considerada como a difusão de substrato na fase líquida ( $D_L$ ).
- -Raio da esfera equivalente com igual volume à partícula cúbica  $(R_p)$ .
- -Porosidade do leito (ε).
- -Densidade do líquido (ρ<sub>L</sub>); medida em picnômetro como 1,188 g.ml<sup>-1</sup>.
- -Viscosidade do líquido ( $\mu_L$ ); considerada igual a da água como 0,0089 Poise (Perry & Chilton, 1985).

Como critério de otimização do projeto, foram utilizados o tamanho da biopartícula e a velocidade superficial de líquido.

#### c) Seqüência de cálculos

Como já relatado, a simulação de desempenho do RAHLF foi realizada considerando-se que o reator apresenta características de escoamento semelhante ao reator tubular ideal e modelo cinético de primeira ordem. Dessa forma, o balanço de massa em estado estacionário resultou em:

$$E_{DQO} = 1 - \exp\left[\frac{-L.\overline{C}_{x}.\eta.k_{1}}{\varepsilon.v_{s}}\right]$$
(4.7)

Nessa expressão de balanço,  $E_{DQO}$  é a eficiência de remoção de DQO, L é o comprimento do reator,  $k_1$  é a constante cinética intrínseca de primeira ordem,  $\overline{C_x}$  é a concentração média de biomassa baseada no volume útil do reator,  $\eta$  é o fator de efetividade global,  $\epsilon$  é a porosidade do leito e  $v_s$  é a velocidade superficial de líquido no leito.

Deve ser notado que, embora os trabalhos precedentes tenham indicado variação dos parâmetros cinéticos ao longo do reator, preferiu-se adotar parâmetro único para facilidade da modelagem. Da mesma forma, adotou-se concentração de biomassa como uma média ao longo do reator, negligenciando possíveis variações.

-Cálculo da área útil de escoamento (A)

$$A = \frac{Q}{\varepsilon \cdot v_s} \tag{4.8}$$

-Cálculo da concentração de substrato efluente (C<sub>Sb</sub>)

$$C_{Sb} = C_{Sbo} \left[ 1 - \left( \frac{E_{DQO}}{100} \right) \right] \tag{4.9}$$

Nessa expressão,  $C_{Sbo}$  é a concentração de matéria orgânica, como DQO, no afluente do reator.

-Cálculo da concentração média de biomassa  $(\overline{C_x})$ 

Experimentalmente observou-se que a espuma é capaz de reter biomassa à razão média de 23 mg SSV.ml $^{-1}$  espuma. Através desse valor pôde ser estimado o valor de  $\overline{C_x}$  em termos de volume útil do reator como:

$$\overline{C_x} = 23.(1 - \varepsilon).1000$$
 (4.10)

-Cálculo do fator de efetividade (η)

A expressão do fator de efetividade é obtida pela solução da equação diferencial resultante do balanço de massa para o substrato na biopartícula (equação 3.23), com as condições de contorno (3.23 a e b), apresentadas no Capítulo 3. O fator de efetividade ( $\eta$ ), definido como a razão entre a velocidade de consumo de substrato observada e a velocidade obtida se não houvesse resistência à transferência de massa, foi calculado, para cinética de primeira ordem em função do módulo de Thiele ( $\phi$ ) e do número de Biot (Bi), pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{1}{\varphi} \left[ \frac{1}{tgh(3\varphi)} - \frac{1}{3\varphi} \right] \left\{ \frac{Bi}{[3\varphi/tgh(3\varphi)] + Bi - 1} \right\}$$

$$(4.11)$$

O módulo de Thiele, modificado para a unidade da constante cinética utilizada, representa uma relação entre as velocidades de reação e de transferência de massa na fase sólida, como:

$$\varphi = \left(\frac{R_p}{3}\right) \sqrt{\frac{k_1.\overline{C_x}}{D_e}}$$
 (4.12)

O módulo de Thiele, representado pela equação (4.12), foi modificado em função da constante cinética, a qual foi estimada como parâmetro específico (*l*.mg<sup>-1</sup> SSV.h<sup>-1</sup>), em função da concentração de biomassa no reator.

O número de Biot (Bi) relaciona as resistências externa e interna e é definido pela expressão (4.4).

A correlação utilizada para cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k<sub>s</sub>) foi obtida de Perry & Chilton (1985), como:

$$\left(\frac{k_{s}.d_{p}}{D_{L}}\right)\left(\frac{\mu_{L}}{\rho_{L}.D_{L}}\right)^{-1/3}\left(\frac{\epsilon.v_{s}.\rho_{L}.d_{p}}{\mu_{L}}\right)^{-1} = 1,90\left(\frac{v_{s}.\rho_{L}.d_{p}}{(1-\epsilon).\mu_{L}}\right)^{-0.50}$$
(4.13)

O número de Reynolds de partícula (Re<sub>p</sub>) foi calculado por:

$$Re_{p} = \frac{V_{s}.\rho_{L}.d_{p}}{\mu_{L}}$$
(4.14)

Nessas expressões, R<sub>p</sub> e d<sub>p</sub> são o raio e o diâmetro de uma biopartícula esférica, respectivamente.

Embora o comportamento exponencial de  $k_s$  em função de  $v_s$  tenha sido observado nos trabalhos fundamentais para baixas velocidades superficiais de líquido, a opção por uma correlação convencional foi feita, pois as velocidades aplicadas na escala piloto seriam maiores que as até então estudadas.

-Cálculo do comprimento do reator (L)

O comprimento do reator (L) foi calculado pela equação de balanço de massa (4.7):

$$L = \frac{\ln(C_{\text{Sbo}} / C_{\text{Sb}}).\epsilon.v_{\text{s}}}{C_{\text{x}} k_{1}.\eta}$$
(4.15)

-Cálculo do volume útil do reator (V<sub>u</sub>)

$$V_{u} = A.L \tag{4.16}$$

-Cálculo do diâmetro do reator (D)

$$D = \frac{V_u}{L} \left[ \frac{\pi}{8} + \frac{(1 - 2\xi)}{2} \sqrt{\xi - \xi^2} + \frac{1}{4} \arcsin(1 - 2\xi) \right]^{-1}$$
 (4.17)

Nessa expressão  $\xi$  é definido como a relação entre o diâmetro do tubo separador de gás  $(D_{TS})$  e o diâmetro do reator (D):

$$\xi = \frac{D_{TS}}{D} \tag{4.18}$$

-Cálculo do volume total do reator (V<sub>T</sub>)

$$V_{T} = \frac{\pi . D^{2} . L}{4}$$
 (4.19)

-Cálculo do volume para separação de gás (V<sub>SG</sub>)

$$V_{SG} = V_T + V_{II} \tag{4.20}$$

-Cálculo do tempo de detenção hidráulica (θ<sub>h</sub>)

$$\theta_{h} = \frac{\varepsilon \cdot V_{u}}{Q} \tag{4.21}$$

-Estimativa da perda de carga no leito ( $\Delta P$ )

Para a estimativa da perda de carga no leito utilizou-se o fator de atrito de Ergun conforme descrito por Bennett & Myers (1978). O fator de Ergun  $(f_p)$  é definido como:

$$f_p = \frac{150}{Re_m} + 1,75 \tag{4.22}$$

Nessa expressão Re<sub>m</sub> é o número de Reynolds modificado, definido como:

$$Re_{m} = \frac{v_{s} \cdot \rho_{L} \cdot d_{p}}{\mu_{L} \cdot (1 - \varepsilon)}$$

$$(4.23)$$

A expressão (4.22) é válida para Re<sub>m</sub> variando de 1,0 a 10<sup>4</sup>.

A perda de carga no leito ( $\Delta P$ ) foi calculada pela expressão:

$$\Delta P = \frac{f_p.L.v_s^2.(1-\epsilon).\rho_L}{d_p.\epsilon^3}$$
(4.24)

Através da sequência de cálculos apresentados pôde-se, inicialmente, verificar a variação do volume total do reator com a velocidade superficial de líquido aplicada ao leito  $(v_s)$  para vários tamanhos de partícula. No caso em estudo, a resistência à transferência de massa na fase líquida exerceu pouca influência sobre o volume total da unidade. O aumento de  $v_s$  não resultaria em substancial redução do volume total. O raio da partícula, entretanto, exerceu grande influência sobre  $V_T$  como consequência da limitação à transferência de massa intraparticular.

Como  $v_s$  não afetava significativamente o valor de  $V_T$ , qualquer valor escolhido seria adequado respeitando-se as limitações impostas para se evitar arraste de células, conforme definido nos estudos fundamentais. Desta forma, o valor de  $0,1~{\rm cm.s^{-1}}$  foi adotado, pois gerou um valor de diâmetro de reator adequado, possibilitando o uso de tubos de PVC disponíveis comercialmente.

Utilizando-se v<sub>s</sub> de 0,1 cm.s<sup>-1</sup>, foi avaliado o efeito do tamanho da partícula de recheio sobre o volume total do reator e sobre a perda de carga no leito. Utilizando a seqüência de cálculos apresentada, variou-se o tamanho da partícula cúbica de 0,3 a 3,0 cm de lado. Tais valores resultam em raios equivalentes variando de 0,19 a 1,86 cm. Foi observada uma forte influência do tamanho da partícula sobre o volume total do reator e, como esperado pela teoria clássica, que o menor volume de reator seria obtido utilizando-se a menor partícula possível. Entretanto, a perda de carga no leito seria muito alta, exigindo uma alta potência para bombeamento, além de alta compactação do leito, podendo resultar em problemas hidrodinâmicos. O ideal era a escolha de um tamanho de

partícula que represente baixa perda de carga no leito e resultasse em tamanho adequado da unidade.

Observou-se que, a partir de  $R_p$  igual a 0,6 cm, a perda de carga no leito era praticamente constante. Portanto, escolheu-se trabalhar com partículas de 1 cm de lado ( $R_p$  igual a 0,62 cm), resultando em um volume total de unidade de 210 litros.

As dimensões do reator projetado foram, posteriormente, adequadas para dimensões de tubos de PVC disponíveis comercialmente e respeitando alguns detalhes construtivos. As mudanças realizadas são apresentadas na Tabela 4.1.

O reator foi construído com tubos de PVC em cinco módulos de 2,88 metros dispostos em série (Figura 4.2). Amostradores intermediários foram alocados ao longo do reator para verificação dos valores de eficiência esperados pelo projeto.

Os resultados obtidos com a operação do reator por 15 dias indicaram que o reator anaeróbio horizontal de leito fixo foi adequado para o tratamento de esgoto sanitário e que o modelo proposto se mostrou adequado para projeto.

Tabela 4.1. Dimensões do RAHLF, projetado com base em parâmetros racionais e adequadas às disponibilidades comerciais e construtivas.

Dimensões	Projeto	Adequada
D (cm)	13,97	14,49
L (m)	13,70	14,40
$D_{TS}$ (cm)	2,10	2,03
$V_{T}(l)$	210,05	237,5



Figura 4.2. Reator anaeróbio horizontal de leito fixo em escala piloto.

A DQO do esgoto sanitário apresentou valor médio de  $350 \pm 56 \text{ mg.} \Gamma^1$  e os ácidos voláteis totais ficaram na faixa de  $44 \pm 12 \text{ mg HAc.} \Gamma^1$  com pH de 7,3. A vazão de esgoto foi mantida constante a  $20 \text{ l.h}^{-1}$  e a temperatura do esgoto apresentou valor de  $25 \pm 1 \text{ °C}$  durante o período operacional.

O período de partida apresentado foi extremamente curto quando comparado com outros sistemas anaeróbios tratando o mesmo tipo de água residuária, principalmente considerando que o reator em escala piloto não recebeu inoculação prévia. Este resultado confirmou o observado em todos os trabalhos em escala de bancada. A estabilização na concentração de metano gerado foi observada a partir da oitava semana de operação, indicativo da partida do reator e estabilidade operacional.

Inicialmente observou-se remoção de DQO devido, principalmente, à remoção de sólidos em suspensão voláteis. Com o decorrer do tempo, houve colonização da espuma de poliuretano por organismos anaeróbios presentes no próprio esgoto e a remoção passou a ser, também, biológica. Os valores de DQO no efluente foram bastante instáveis até a oitava semana de operação. A partir desta semana houve uma queda nos valores deste parâmetro que se estabilizou a partir da  $12^a$  semana num valor médio de  $102 \text{ mg.} \Gamma^1$  para o esgoto bruto e  $76 \text{ mg.} \Gamma^1$  para amostras filtradas.

A eficiência de remoção de DQO permaneceu acima de 70% após o período de partida, bem abaixo da eficiência estipulada pelo projeto. Na verdade, o valor de eficiência estipulado previa um valor de DQO efluente de 41 mg. $\ell^{-1}$ , dificilmente observado em reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de esgoto sanitário. O modelo previa conversão total da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono, mas concentração média de 20 mg. $\ell^{-1}$  foi observada para ácidos graxos voláteis no efluente, medidos como ácido acético, além de concentração na faixa de 20 mg. $\ell^{-1}$  para sólidos em suspensão voláteis. Assim, o desvio observado foi devido, praticamente, a sólidos orgânicos em suspensão e a ácidos voláteis contidos no efluente e não previstos pelo modelo. Vários fatores foram levantados para explicar tal desvio, a saber:

- ✓ O desvio pode ser resultado das considerações feitas e da precisão de determinação dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa.
- ✓ O desvio pode ter ocorrido pela não consideração de um residual de matéria orgânica freqüentemente observado em reatores anaeróbios, o qual está associado a concentrações de ácidos graxos voláteis não convertidos, sólidos em suspensão não

convertidos ou arrastados e, ainda, a polímeros extracelulares excretados pelas células e não convertidos ao longo do reator. Até mesmo o sulfeto gerado pode gerar DQO e interferir no resultado.

- ✓ Problemas de transferência de massa, principalmente nos últimos estágios do RAHLF, nos quais baixas concentrações são observadas, poderiam explicar parte do desvio.
- ✓ A adoção de parâmetro cinético único para todo o sistema e de concentração de biomassa média pode ter sido a causa de parte do desvio.

De qualquer forma, independente dos motivos do desvio observado, a adoção de eficiências mais altas para projeto representa um fator de segurança, pois o modelo proposto não contempla frações residuais de matéria orgânica.

A operação inicial para validação do modelo foi muito curta (15 semanas), permitindo que se avaliasse o modelo proposto e a viabilidade de tratamento. No entanto, operação mais longa (2 anos), realizada por Lima (2001) indicou que os problemas operacionais previstos inicialmente, como o comprometimento hidrodinâmico do leito, foram realmente limitantes para se garantir operação estável e segura do reator por longo período. Nesse trabalho, além de detectados os principais problemas operacionais, várias questões relativas às reais causas destes problemas e algumas soluções e alternativas para resolvê-los foram apresentadas.

Foi observada queda de desempenho ao longo de dois anos de operação, com DQO efluente média de  $100 \text{ mg.} \mathcal{L}^1$  no início da operação e chegando a  $170 \text{ mg.} \mathcal{L}^1$  ao final do período. Essa queda de eficiência foi justificada principalmente pela redução do volume útil do reator, fato comprovado por estudos hidrodinâmicos. Foi detectada perda de 50 a 75% do volume útil ao longo da operação. Esse comprometimento do volume e os freqüentes entupimentos do leito foram localizados em determinados pontos do reator, resultantes, principalmente, da produção excessiva de polímeros extracelulares.

Ao final da operação de dois anos, a conclusão mais importante diz respeito ao modelo matemático proposto para projeto, o qual perdeu reprodutibilidade ao longo do tempo de operação, principalmente por não prever os problemas operacionais apontados.

Além de detectar problemas operacionais, algumas alternativas para solucioná-los foram apresentadas, sem, entretanto, terem sido testadas extensivamente. A solução mais promissora propõe a rotatividade dos estágios do RAHLF. Como os problemas hidrodinâmicos e de entupimento são mais freqüentes nos primeiros estágios, os quais

recebem maior concentração de matéria orgânica, uma possível solução seria a alternância de estágios periodicamente. Assim, em reator de cinco estágios, como o estudado, o primeiro estágio, após certo período, passaria a ser o segundo, o segundo seria o terceiro e assim sucessivamente. Dessa forma, um estágio seria submetido a quantidades decrescentes de matéria orgânica, impedindo a formação excessiva de polímeros extracelulares. Por outro lado, os organismos nos estágios finais, que recebem pouca matéria orgânica, podem utilizar os polímeros excretados quando submetidos a altas concentrações como fonte de carbono e energia, gerando, assim, estágios "auto-limpantes". Esse procedimento não foi testado por longo período, mas poderá funcionar bem se a velocidade de consumo dos polímeros não for muito menor que a velocidade de produção dos mesmos.

Finalizando os estudo, o mesmo modelo apresentado para projeto foi utilizado para análise dos efeitos das resistências à transferência de massa nas fases líquida e sólida, comparando-se escala piloto e de bancada. A análise demonstrou que, no reator em escala piloto, a resistência à transferência de massa na fase sólida foi a etapa limitante da velocidade global de conversão, enquanto que na escala de bancada, a velocidade foi limitada principalmente pela resistência à transferência de massa na fase sólida.

No reator em escala piloto, a análise indicou que a concentração de substrato na interface líquido-sólido seria cerca de 78% da concentração observada no meio líquido enquanto que no reator de bancada a concentração observada na superfície da biopartícula foi apenas 29% daquela observada em meio líquido.

No caso da transferência intraparticular, observou-se que 11% do volume da biopartícula com 1 com de aresta, utilizada no reator piloto, não foi utilizada para reações, constituindo uma "zona morta biológica". No caso do reator em escala de bancada, toda a biopartícula atuou como biocatalisador, indicando não ser a resistência na fase sólida, limitante do processo global de conversão.

Os ensaios com o RAHLF em escala piloto representaram um ponto de mudança nos avanços pretendidos com esse reator. A aplicação prática dessa tecnologia passou por questionamentos mais críticos, baseados, principalmente, nos problemas observados com a operação em escala piloto. Dessa forma, duas linhas foram seguidas após esta experiência: uma buscando a viabilização da aplicação do RAHLF, abordando principalmente a utilização do meio suporte como ferramenta para controle dos problemas observados até então e outra buscando aplicações alternativas para o reator, principalmente para degradação de compostos tóxicos e para remoção de sulfato águas residuárias.

A primeira linha, avaliação de suportes de imobilização, foi desenvolvida com base na premissa de que o meio suporte pode servir como elemento selecionador de organismos para um determinado meio, podendo contribuir para minimização da geração de polímeros extracelulares, talvez os principais responsáveis pelos freqüentes problemas hidrodinâmicos observados. Essa linha visava, inicialmente, apenas a caracterização dos organismos aderidos à espuma de poliuretano, mas, com o freqüente relato de problemas operacionais, houve a necessidade da busca de novos suportes de imobilização.

A segunda linha foi seguida com base nos ensaios conduzidos no RAHLF por Damianovic (1997) que estudou a remoção de pentaclorofenol (PCP) sem observar os problemas hidrodinâmicos até então relatados em trabalhos com águas residuárias mais simples.

# 4.6 Avaliação de Suportes para Aderência e Imobilização da Biomassa Anaeróbia

O suporte de imobilização de biomassa, além de possibilitar a obtenção de altas concentrações celulares no reator, pode atuar como selecionador dos organismos anaeróbios para o tratamento de determinada água residuária. Nesse sentido, os estudos com enfoque no meio suporte, além de buscar maior compreensão dos fenômenos envolvidos na aderência da biomassa anaeróbia em espuma de poliuretano, suporte preferencialmente utilizado no RAHLF, tiveram como objetivo a avaliação da aderência em variados suportes.

# 4.6.1 Estudos com espuma de poliuretano

O estudo da aderência microbiana em espuma de poliuretano foi realizado concomitantemente com os ensaios de operação do RAHLF, principalmente por se acreditar que os estudos de microbiologia e bioquímica do processo anaeróbio devem ser realizados juntamente com os estudos dos reatores, no sentido da racionalização do projeto das unidades de tratamento.

Três trabalhos foram gerados enfocando a espuma de poliuretano como suporte de imobilização da biomassa anaeróbia. Dois trabalhos avaliaram os organismos aderidos e as formas de aderência com substratos específicos: glicose e gelatina, enquanto que o terceiro

avaliou a influência exercida pelos polímeros extracelulares na aderência microbiana em reator alimentado com água residuária à base de glicose. Os três trabalhos foram:

# **Artigo RAHLF 18**

**Título**: Microbial Colonization of Polyurethane Foam Matrices in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor

**Autores**: Maria Bernadete A. Varesche, Marcelo Zaiat, Lorena G. T. Vieira, Rosana F. Vazoller e Eugenio Foresti

Periódico: Applied Microbiology and Biotechnology

Volume/número: 48/4 - Páginas: 534-538 - Ano de Publicação: 1997

#### **Artigo RAHLF 19**

**Título**: Morphological Observation and Microbial Population Dynamics in Anaerobic Polyurethane Foam Biofilm Degrading Gelatin

**Autores**: Giovana Tommaso, Maria Bernadete A. Varesche, Marcelo Zaiat, Rosana F. Vazoller e Eugenio Foresti

**Periódico**: Brazilian Journal of Chemical Engineering

Volume/número: 19/3 - Páginas: 287-292 - Ano de Publicação: 2002

#### **Artigo RAHLF 20**

**Título**: Influence of Extracellular Polymeric Substances on Anaerobic Biofilms Supported by Polyurethane Foam Matrices

Autores: Rogers Ribeiro, Maria Bernadete A. Varesche, Eugenio Foresti e Marcelo Zaiat

Periódico: Environmental Engineering Science

Volume/número: 20/3 - Páginas: 249-255 - Ano de Publicação: 2003

Os estudos sobre aderência foram conduzidos com o auxílio de microscopia ótica de contraste de fase e fluorescência e de microscopia eletrônica de varredura. Nesses estudos, a biomassa foi sempre quantificada como sólidos em suspensão voláteis, pois não estão disponíveis métodos mais precisos para quantificação da biomassa anaeróbia.

Os exames microbiológicos feitos em biopartículas de espuma de poliuretano, obtidas do RAHLF alimentado com glicose, indicaram três padrões de imobilização da biomassa anaeróbia na espuma de poliuretano: micro-grânulos retidos mecanicamente ou confinados na estrutura macro-porosa; micro-grânulos aderidos à superfície do material por

algum tipo de ligação; células individuais aderidas à superfície do material. O último tipo de imobilização pode ser precursor do segundo tipo visualizado. Estes padrões de imobilização foram observados também nos exames feitos em biopartículas obtidas de reator alimentado com substrato à base de gelatina. Estas análises confirmaram os resultados obtidos em ensaios de arraste de células da espuma (apresentado no item 4.3.1), segundo os quais, altas velocidades superfíciais não provocaram arraste expressivo de células, indicando aderência mais forte ao suporte e contrariando trabalhos anteriores que indicavam apenas retenção mecânica na espuma (Huysman *et al.*, 1983; Fynn & Whitmore, 1984; Calzada *et al.*, 1984).

Os exames microbiológicos ajudaram também a desvendar o motivo da rápida partida observada em todos os ensaios com o RAHLF. A conformação da biomassa aderida à espuma não se apresentou bem estruturada, diferentemente do observado muitas vezes em grânulos de reatores UASB (Guiot *et al.*, 1991). A estruturação aparentemente "caótica" na espuma de poliuretano pode ser atingida rapidamente, resultando em curtos tempos de partida, sem, no entanto, causar o desequilíbrio do processo anaeróbio de conversão.

Grande diversidade microbiana pôde ser observada nos biofilmes formados na espuma de poliuretano, principalmente quando o substrato continha glicose. Esta diversidade é de extrema importância para o desempenho e estabilidade do processo. No caso da gelatina, entretanto, a metanogênese acetoclástica não foi efetiva.

Uma das hipóteses levantadas na proposição da configuração horizontal era a da estratificação da diversidade microbiana ao longo do comprimento do reator. As análises microscópicas não comprovaram esta hipótese, com todos os organismos anaeróbios, bactérias e arqueas, sendo observados em todos os segmentos do reator. Ligeira predominância de bactérias acidogênicas nos segmentos iniciais e de arqueas metanogênicas nos finais pode ter ocorrido, mas o mais provável é que cada partícula de espuma atue como um micro-reator completo, contemplando todas as etapas do processo de digestão anaeróbia, pelo menos no caso desses substratos simples.

O avanço dos estudos de desempenho e a detecção dos problemas operacionais, principalmente relacionados com a hidrodinâmica do reator, motivaram estudos com objetivo de avaliar a influência dos polímeros extracelulares, prováveis causadores dos problemas observados, na aderência da biomassa anaeróbia na espuma e na operação do reator. Os estudos com esse objetivo foram conduzidos em reatores diferenciais alimentados com água residuária sintética à base de glicose e operados a 25°C. A formação

do biofilme foi acompanhada por 24 dias, tempo suficiente para aderência na espuma de poliuretano, confirmando resultados dos ensaios de desempenho (apresentados no item 4.3.2), realizados em curtos períodos de tempo.

Os polímeros extracelulares (EPS) foram considerados essenciais em todas as fases do estabelecimento do biofilme, tanto em relação às formas de aderência quanto em relação à diversidade microbiana observada. Três fases distintas de imobilização foram identificadas: Duas primeiras relacionadas com a aderência inicial e a terceira com o estabelecimento do biofilme.

A primeira fase foi marcada por produção de EPS por organismos inicialmente aderidos à espuma de poliuretano, principalmente bacilos, criando condições para que outros organismos aderissem à superfície. A segunda fase, do 10° ao 16° dia, foi marcada por maior aderência de organismos diversificados, principalmente sobre os polímeros excretados e sobre os outros organismos. Aparentemente, somente bacilos aderiram diretamente à superfície da espuma. Essas duas primeiras fases foram consideradas as fundamentais para estabelecimento do biofilme, sendo que, na primeira, a produção específica de polímeros (mg EPS.mg<sup>-1</sup> SV) foi crescente e, na segunda, decrescente. A terceira fase, considerada como fase de consolidação do biofilme, a produção específica de EPS foi constante.

Nas duas primeiras fases de colonização, o EPS produzido foi efetivamente incorporado à estrutura do biofilme, permitindo a aderência de diversos grupos de organismos. No entanto, na terceira fase, os EPS produzidos não foram totalmente incorporados à estrutura do biofilme, permanecendo, provavelmente, nos retículos do suporte e nos interstícios do leito, podendo representar efetivamente um problema na operação dos sistemas, como observados em quase todos os ensaios de desempenho.

Deve ser ressaltado que os três padrões de imobilização da biomassa em espuma de poliuretano já observados nos ensaios anteriores foram, também, observados nesses experimentos.

Os ensaios e exames microscópicos realizados com as biopartículas de espuma de poliuretano indicaram que este material permite a aderência de grande diversidade de organismos anaeróbios, indispensável para o equilíbrio na operação de reatores. Além disso, a conformação da biomassa na espuma não é, aparentemente, bem organizada, com resultados positivos na partida dos reatores.

O maior problema encontrado com este suporte está relacionado com a produção excessiva de EPS por organismos que aderem preferencialmente diretamente na superfície

Capítulo 4 – Desenvolvimento e Análise do Reator Anaeróbio Horizontal de leito Fixo

85

do material. Essa produção pode ser maior ou menor, dependendo da água residuária, e o

seu acúmulo pode ser minimizado com imposição de condições hidrodinâmicas adequadas,

como, por exemplo, aplicação de velocidade superficiais mais altas que provoque arraste

contínuo do material. No entanto, faltam dados para informar se a utilização de outros tipos

de suporte preveniria a produção excessiva dos EPS, com manutenção de diversidade

microbiana e de forte aderência. Buscando essas e outras explicações, foram realizados

estudos com outros tipos de suporte.

4.6.2 Estudos com diferentes tipos de suporte

Os estudos com suportes para imobilização da biomassa anaeróbia foram realizados

com enfoque na aplicabilidade do suporte testado. Na literatura, duas linhas distintas são

seguidas. Uma das linhas enfoca, principalmente, as propriedades dos suportes como

hidrofobicidade, cargas superficiais, porosidade, tamanho de poros, entre outros e as

influências na aderência microbiana. A outra linha busca suportes de baixo custo e de fácil

aquisição no mercado, independente das propriedades do material. Nesse caso, os estudos

são mais empíricos, mas com resultados práticos mais imediatos.

Dois artigos foram gerados com o estudo de suportes de imobilização, baseados em

trabalhos que buscavam uma mistura das duas abordagens:

**Artigo RAHLF 21** 

**Título**: Influence of Porosity and Composition of Supports on the Methanogenic Biofilm

Characteristics Developed in a Fixed Bed Anaerobic Reactor

Autores: Aurélio P. Picanço, Marcus Vinícius G. Vallero, Eloísa P. Gianotti, Marcelo

Zaiat e Carlos Eduardo Blundi

Periódico: Water Science and Technology

Volume/número: 44/4 - Páginas: 197-204 - Ano de Publicação: 2001

**Artigo RAHLF 22** 

**Título**: Aplicação de Espumas Cerâmicas Produzidas via Gelcasting em Biorreator para

Tratamento de Águas Residuárias

Autores: Fernando S. Ortega, Kênia M. da Rocha, Marcelo Zaiat e Victor C. Pandolfelli

Periódico: Cerâmica

Volume/número: 47/304 - Páginas: 199-203 - Ano de Publicação: 2001

O primeiro trabalho foi realizado com suportes cilíndricos de espuma de poliuretano, PVC, cerâmica à base de alumina e tijolo refratário, alocados em reator operado continuamente a 30°C, com escoamento ascendente, o qual permitia a retirada de cada suporte com manutenção da integridade do biofilme. O principal objetivo dos experimentos foi comparar dois suportes poliméricos e dois cerâmicos, com baixa e alta porosidade. O reator foi alimentado com substrato sintético contendo proteínas, carboidratos e lipídeos e a análise do biofilme formado foi feita com auxílio de microscopia ótica e de varredura.

Após 149 dias de operação, a biomassa foi quantificada em cada suporte e, conforme esperado, os suportes mais porosos (espuma de poliuretano e cerâmica à base de alumina) apresentaram maior capacidade de retenção que os suportes menos porosos (PVC e tijolo refratário). Além disso, o padrão de formação do biofilme foi diferenciado para cada suporte. Na espuma de poliuretano observou-se um biofilme mais homogêneo sobre a superfície do material, enquanto que, na cerâmica porosa, a biomassa ficou localizada principalmente nas reentrâncias e cavidades do material. No tijolo, os organismos ficaram depositados ou aderidos em fendas do material, com fina camada de biofilme dispersa na superfície e, no PVC, foi observada colonização irregular, com presença de aglomerados distribuídos sobre a superfície.

As análises microbiológicas indicaram maior presença de arqueas metanogênicas acetoclásticas similares a *Metanosaeta*-sp em materiais cerâmicos e predominância de organismos semelhantes a *Metanosarcina*-sp nos poliméricos.

Embora diferenças tenham sido encontradas entre padrões de aderência e morfologias presentes, este trabalho não respondeu aos questionamentos referentes aos problemas operacionais no RAHLF, os quais, provavelmente, poderiam ser minimizados com a utilização de outros suportes. No entanto, o potencial de utilização de suportes diferentes como selecionadores da biomassa presente no reator ficou demonstrada.

Outro trabalho, mais específico, buscou potenciais suportes para utilização no RAHLF. Os experimentos foram realizados em reatores diferenciais previamente apresentados (item 4.4.1), alimentados com água residuária sintética (proteínas, carboidratos e lipídeos) contendo 300 mg SSV. $I^{-1}$ , proveniente de lodo de reator UASB aplicado ao tratamento de águas residuárias de abatedouro de aves. A formação do biofilme foi acompanhada por 45 dias à temperatura de 25°C. Quatro suportes foram utilizados: argila expandida (cinasita), borracha de etileno-propileno (uso automotivo) e duas espuma cerâmicas, uma de alumina e outra de caulinita. As duas espumas cerâmicas

foram produzidas por método de "gelcasting" e a diferença na matéria prima tinha a intenção de obtenção de cargas superficiais diferenciadas, positiva para alumina e negativa para caulinita. Os suportes foram utilizados em cubos com 5 mm de aresta, com exceção da argila expandida que apresentava formato irregular, próximo ao esférico.

Inicialmente, o potencial zeta de cada suporte (excluindo a borracha, por dificuldades experimentais) foi medido em água deionizada e em meio contendo todos os constituintes da água residuária sintética. Observou-se que, realmente, o potencial zeta para a alumina foi positivo (44,0 meV) e, para a caulinita, negativo (-36,0 meV). No entanto, na presença da água residuária, esta situação se inverteu e a alumina apresentou potencial zeta negativo (-15,0 meV) e a caulinita, positivo (+ 3,0 meV). Esse resultado indicou que o balanço de cargas superficiais é alterado, dependendo do meio em que está inserido, influenciando a aderência microbiana. Assim, escolher um meio suporte com base nas suas cargas superficiais pode não ser o critério mais adequado. A cinasita apresentou potencial zeta negativo tanto em água deionizada (-26,0 meV) quanto na água residuária sintética (-61,0 meV).

A variação na massa de sólidos voláteis aderidos na argila e na borracha durante o ciclo foi pequena, permanecendo entre 5 e 10 mg SVT.ml<sup>-1</sup> reator. Para estes tipos de suporte a quantidade de biofilme se estabilizou rapidamente, porém com baixos níveis de colonização. Os suportes cerâmicos apresentaram valores crescentes de biomassa aderida, atingindo mais de 20 mg SVT.ml<sup>-1</sup> reator para a alumina, com estabilização do biofilme a partir do 25° dia, aproximadamente. No caso do caulim, não houve estabilização durante os 45 dias de experimento, com a colonização atingindo cerca de 18 mg SVT.ml<sup>-1</sup> reator no final do período.

A dinâmica de colonização dos suportes pareceu apresentar uma relação direta com a porosidade e com o tamanho dos poros. A cerâmica de alumina, que apresentou alta porosidade, alta permeabilidade e poros com tamanho médio na faixa de 80 μm, teve o melhor desempenho, apresentando excelente capacidade de imobilização biológica e alta velocidade de colonização. Já a espuma cerâmica de caulim, apesar de ter apresentado uma curva crescente de retenção de biomassa, teve uma velocidade de colonização inferior à da espuma de alumina além de ter desenvolvido uma quantidade menor de biomassa aderida no período do experimento. Este resultado pode ser associado à menor porosidade, menor permeabilidade e menor tamanho de poros da espuma de caulim, os quais ficaram na faixa de 28 μm. Os poros da borracha e da argila expandida são todos fechados, o que impede o acesso dos microrganismos ao interior do suporte.

As observações microscópicas ressaltaram a diversidade do biofilme formado sobre cada material. Observou-se que, na superfície das espumas cerâmicas, o biofilme foi constituído por tipos diversos de organismos. Mesmo na borracha de EPR, que não atingiu níveis elevados de colonização, houve uma considerável diversidade de microorganismos. Na argila expandida, entretanto, verificou-se um grande predomínio de bactérias filamentosas em detrimento de outras espécies. Essa seletividade pode estar associada à alta densidade de cargas negativas em sua superfície, o que resultou em um potencial zeta fortemente negativo.

Dessa forma, este trabalho demonstrou fortemente que o tipo de material empregado pode interferir muito na quantidade e qualidade do biofilme formado, influenciando, consequentemente, o desempenho e estabilidade dos reatores.

Em trabalhos ainda não publicados em periódico (Silva et al., 2002; Hirasawa et al., 2003), a seletividade do suporte fica ainda mais evidente. Estudos em reatores diferenciais com quatro diferentes suportes (espuma de poliuretano, carvão vegetal, polietileno de baixa densidade e espuma cerâmica de alumina) mostraram diferenças quantitativas e qualitativas na aderência de arquaeas metanogênicas e bactérias redutoras de sulfato em cada material suporte. Os reatores foram operados a 30°C e alimentados com água residuária contendo relação DQO/sulfato de 0,9. Resultados obtidos por técnica de FISH – Fluorescent in situ Hybridization - (Hirasawa, 2003) mostraram predomínio do Domínio Bactéria nos quatro materiais suportes estudados, atingindo 76%, 80%, 84% e 60% em espuma de poliuretano, carvão, polietileno e cerâmica, respectivamente. A concentração média de células de arqueas metanogênicas foi de 33%, 25%, 23% e 42%, respectivamente. Carvão vegetal e espuma de poliuretano apresentaram maior aderência de bactérias redutoras de sulfato, enquanto que esses organismos estavam presentes em menor número nos outros suportes.

Os resultados obtidos com uso de vários materiais suportes não são ainda conclusivos, mas representam inegavelmente um grande potencial, tanto para a solução de alguns problemas operacionais como para seleção da biomassa anaeróbia aderida. Assim, um determinado material suporte pode ser empregado para uma aplicação específica.

# 4.7 Aplicações Específicas do RAHLF

Como já apresentado anteriormente, os problemas operacionais observados com o RAHLF aplicado ao tratamento de águas residuárias simples levaram à busca de novas Capítulo 4 – Desenvolvimento e Análise do Reator Anaeróbio Horizontal de leito Fixo

89

aplicações. A possibilidade de aplicação de compostos tóxicos neste reator já havia sido levantada quando foi realizado um dos experimentos preliminares de desempenho, utilizando glicose na alimentação. Obtenção de altas concentrações celulares e possibilidade de aplicação de altos tempos de retenção celular, aliados ao comportamento hidrodinâmico próximo ao tubular ideal e à grande diversidade microbiana aderida à espuma de poliuretano tornavam o RAHLF atrativo para aplicação na remoção de tóxicos e

para outras aplicações específicas.

Algumas aplicações específicas do RAHLF foram testadas ao longo de seu desenvolvimento. Trabalhos enfocando redução de sulfato resultaram em propostas de implantação de sistemas em escala piloto para remoção de sulfato de águas residuárias industriais com eficiências superiores a 90%. Os desenvolvimentos recentes no RAHLF contemplam a aplicação do reator para remoção de compostos tóxicos ou recalcitrantes de águas residuárias ou para biorremediação. Esta configuração de reator tem se apresentado como alternativa viável, com resultados extremamente satisfatórios na remoção de tóxicos como pentaclorofenol, fenol, formaldeído, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). A configuração tubular e a imobilização em espuma de poliuretano parecem favorecer sobremaneira a degradação destes tóxicos, sendo os desempenhos muitas vezes superiores aos observados na literatura.

4.7.1 Aplicação na degradação de compostos tóxicos e em biorremediação

Experimentos no RAHLF alimentado com fenol e com BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) geraram dois artigos:

**Artigo RAHLF 23** 

Título: Phenol Degradation in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Biomass (HAIB)

Reactor under Mesophilic Conditions

Autores: Maria Lyda Bolaños, Maria Bernadete A. Varesche, Marcelo Zaiat e Eugenio

Foresti

**Periódico**: Water Science and Technology

Volume/número: 44/4 - Páginas: 167-174 - Ano de Publicação: 2001

# **Artigo RAHLF 24**

Título: Anaerobic Degradation of BTEX in a Packed-Bed Reactor

Autores: Ivana R. de Nardi, Maria Bernadete A. Varesche, Marcelo Zaiat e Eugenio

Foresti

Periódico: Water Science and Technology

Volume/número: 45/10 - Páginas: 175-180 - Ano de Publicação: 2002

Para avaliação da degradação do fenol, o RAHLF foi operado com tempo de detenção hidráulica constante de 12 h à temperatura de 30°C. Antes de alimentação de fenol como única fonte de carbono com concentrações crescentes de 50 a 1.200 mg. $l^{-1}$ , o reator foi operado com substrato contendo glicose e ácidos acético e fórmico para desenvolvimento de biofilme anaeróbio diversificado e com presença de organismos metanogênicos.

O reator operou de forma estável em todas as condições, com rápido período de partida e sem problemas de desestabilização quando as concentrações eram aumentadas. A eficiência em remoção de fenol variou de cerca de 80% a 99% para as menores e maiores cargas orgânicas aplicadas, respectivamente. Metano foi sempre detectado no biogás, com percentual médio de 72%.

Velocidades observadas de conversão de fenol foram obtidas para cada condição operacional e foi verificado que valor máximo de 7,92 mg fenol.g<sup>-1</sup> SVT.h<sup>-1</sup> foi atingido para concentração de fenol afluente de 900 mg. $l^{-1}$ , decrescendo quando concentrações maiores foram aplicadas.

Exames microbiológicos na espuma de poliuretano indicaram que bacilos irregulares eram provavelmente responsáveis pela degradação do fenol, os quais apresentaram variação atípica na morfologia à medida que a concentração afluente foi aumentada.

Um dos fatos mais relevantes desse trabalho diz respeito à facilidade operacional durante longo período, superior a 200 dias, contrariamente ao observado com águas residuárias mais simples e mais facilmente degradáveis. Não foi detectado acúmulo de polímeros e problemas hidrodinâmicos não foram observados. Este mesmo reator foi operado por mais um ano, aproximadamente, alimentado com formaldeído (Oliveira, 2001), apresentando alta eficiência de remoção e sem problemas operacionais.

O trabalho inicial para avaliação da degradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) foi conduzido no RAHLF operado a 30°C, com tempo de detenção

Capítulo 4 – Desenvolvimento e Análise do Reator Anaeróbio Horizontal de leito Fixo

91

hidráulica de 13,5 h. Da mesma forma que no experimento com fenol, o reator foi alimentado inicialmente com água residuária sintética de fácil degradação para

desenvolvimento do biofilme na espuma.

O trabalho sobre degradação de BTEX no RAHLF foi conduzido com o objetivo de

se buscar uma alternativa para biorremediação de águas contaminadas com gasolina,

principalmente águas subterrâneas afetadas por vazamentos de tanques de armazenamento

de combustíveis. Os resultados obtidos foram muito satisfatórios, com altas eficiências de

conversão, principalmente quando etanol foi utilizado como co-solvente. Além disso, o

etanol favoreceu manutenção de biomassa metanogênica ativa na espuma de poliuretano.

Este resultado é particularmente importante, pois etanol está presente obrigatoriamente na

gasolina brasileira.

Novamente, nesse caso, não foi verificado comprometimento hidrodinâmico do

sistema, além de curto período de partida e adaptação, indicando que a aplicação do

RAHLF para degradação de compostos tóxicos e para aplicação em biorremediação é

alternativa promissora.

4.7.2 Aplicação na remoção de sulfato de águas residuárias

A remoção de sulfato de águas residuárias com a utilização do processo biológico é

tema atrativo, pois os processos químicos de remoção compreendem a geração de grande

quantidade de resíduos sólidos, além de, geralmente, apresentarem custos elevados. Três

artigos foram gerados nessa linha, um relatando experimentos em escala de bancada,

alimentado com água residuária sintética; outro buscando a estimativa da cinética de

degradação da matéria orgânica em função da relação DQO/sulfato e o terceiro, mais

aplicado, sobre a operação de reator em escala piloto com água residuária industrial:

Artigo RAHLF 25

**Título**: Performance of Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor

Treating Synthetic Substrate Subjected to Decreasing COD to Sulfate Ratios

Autores: Diana L. Cadavid, Marcelo Zaiat e Eugenio Foresti

Periódico: Water Science and Technology

Volume/número: 39/10-11 - Páginas: 99-106 - Ano de Publicação: 1999

#### **Artigo RAHLF 26**

Título: Influence of the COD to Sulphate Ratio on the Anaerobic Organic Matter

**Degradation Kinetics** 

Autores: Francisco J. Vela, Marcelo Zaiat e Eugenio Foresti

Periódico: Water SA

Volume/número: 28/2 - Páginas: 213-216 - Ano de Publicação: 2002

# **Artigo RAHLF 27**

Título: Sulphate Removal from Industrial Wastewater Using a Packed-Bed Anaerobic

Reactor

Autores: Ariovaldo J. da Silva, Maria Bernadete A. Varesche, Eugenio Foresti e Marcelo

Zaiat

Periódico: Process Biochemistry

Volume/número: 37/9 - Páginas: 927-935 - Ano de Publicação: 2002

No primeiro e segundo trabalhos, a intenção era avaliar as relações de sintrofismo e competição entre arqueas metanogênicas e bactérias redutoras de sulfato e o efeito sobre o desempenho e equilíbrio do reator. No terceiro trabalho, entretanto, o foco principal foi na biodessulfatação, ou seja, na aplicação do reator anaeróbio com o propósito principal de remoção de sulfato de águas residuárias.

O primeiro trabalho foi realizado com RAHLF em escala de bancada e com água residuária sintética contendo glicose, metanol e acetato, com DQO média de  $2.162 \text{ mg.} \mathcal{E}^1$ , e com concentrações crescentes de sulfato, de 9 a 501 mg. $\mathcal{E}^1$ , resultando em relações entre DQO e concentração de sulfato variando de 249 a 4,3. O tempo de detenção hidráulica aplicado foi de 8,0 horas e a temperatura foi mantida constante em 26°C, aproximadamente.

Para todas as condições estudadas, observou-se equilíbrio entre atividades sulfetogênicas e metanogênicas, com eficiências de remoção de matéria orgânica, como DQO, superiores a 90% e de redução de sulfato da ordem de 80%. O equilíbrio do processo foi confirmado por exames microscópicos, os quais revelaram presença de organismos metanogênicos e redutores de sulfato aderidos à espuma de poliuretano, com ligeira predominância dos primeiros.

Embora com resultados satisfatórios, a operação do reator teve que ser interrompida após aproximadamente 120 dias por problemas hidrodinâmicos, resultado de formação de

material insolúvel, provavelmente sulfeto de ferro (FeS), que ficou depositado nos interstícios do material suporte, causando formação de caminhos preferenciais e aumento excessivo da perda de carga no leito. A concentração relativamente alta de sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), 50 mg. $l^{-1}$ , embora tenha atuado para redução da toxicidade causado pelo sulfeto gerado, foi a principal responsável pelos problemas hidrodinâmicos observados.

Protocolo experimental similar foi seguido por Callado & Foresti (1992) em reator UASB com bons resultados e sem a observação de problemas hidrodinâmicos. De fato, o UASB possui um leito móvel que diminui a possibilidade de impedimento de escoamento. No entanto, a mineralização da manta de lodo, com acúmulo de FeS, poderia resultar em problemas em longo prazo.

Esta mesma água residuária sintética foi aplicada em estudos cinéticos em reator diferencial (similar ao descrito no item 4.4.1) com a finalidade de verificar a real influência do aumento da concentração de sulfato sobre a velocidade de degradação da matéria orgânica. A cinética de primeira ordem representou bem a remoção de matéria orgânica e o parâmetro cinético aparente, estimado a 30°C, diminuiu com a diminuição da relação entre DQO e concentração de sulfato, a qual foi variada de 0,8 a 22,6, sendo a queda mais efetiva para relações DQO/sulfato menores que 5,0. Queda de 21% no valor do parâmetro cinético aparente foi observada quando a relação DQO/sulfato decresceu de 22,6 para 0,8, indicando moderada inibição do processo de degradação de matéria orgânica à medida que a concentração de sulfato foi aumentada.

Na operação com água residuária industrial, proveniente de indústria de peróxidos orgânicos e contendo altas concentrações de sulfato, o RAHLF em escala piloto (94,2 litros) foi operado em batelada e, posteriormente, em regime semicontínuo. Este trabalho demonstrou o potencial real de aplicação, não só do RAHLF, mas do processo anaeróbio, para remoção biológica do sulfato, com vantagens econômicas sobre os processos de precipitação química, convencionalmente utilizados. A operação do RAHLF foi dividida em três etapas: adaptação (contínua), descontínua e semicontínua. Na etapa contínua o objetivo foi de adaptação de biomassa, proveniente de zona facultativa de sistema aeróbio de tratamento (92%) e de reator UASB tratando esgoto sanitário (8%), permitindo a seleção da biomassa por lavagem dos sólidos fracamente aderidos e de células não adaptadas ao despejo. Após 83 dias, o tratamento passou a ser descontínuo, com relações entre DQO e concentração de sulfato variável, de 0,5 a 1,3. Essas duas etapas foram conduzidas com água residuária diluída.

Com baixas relações DQO/sulfato (0,5 e 0,8) a redução de sulfato foi efetiva, cerca de 65%, com remoção de matéria orgânica entre 60 e 80%. No entanto, para maiores relações (acima de 1,3), embora tenha sido observada remoção de matéria orgânica, a redução de sulfato não foi efetiva. Nesses casos, adicionou-se etanol à água residuária, citado por Lens *et al.* (1998) como estimulador da atividade de bactérias redutoras de sulfato. A estratégia deu resultado com eficiências de redução de sulfato atingindo 96%. Estudos cinéticos demonstraram que quantidades de etanol de 1% (v/v) ou menores seriam suficientes para redução efetiva do sulfato, mas não se chegou à otimização da quantidade.

Fato relevante observado nestes experimentos foi a deposição, sobre o material suporte, de precipitado composto principalmente enxofre elementar (87%), produzido por oxidação do sulfeto provavelmente por bactérias fototróficas observadas no reator em exames microbiológicos. Dessa forma, a recuperação do enxofre para uso industrial pode ser possível.

A operação semicontínua foi conduzida com água residuária bruta, com adição de etanol (0,5% v/v) simulando situação real, observando-se redução de sulfato acima de 90% para concentrações efluentes acima de 20 g SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.Γ<sup>1</sup>. Balanço econômico preliminar indicou que a aplicação do processo anaeróbio para redução de sulfato, com adição de etanol, pode apresentar cerca de metade do custo operacional quando comparado a processo convencional de precipitação química utilizando cal.

#### 4.8 Pós-Tratamento de Efluentes Tratados no RAHLF

Embora a perspectiva da utilização do RAHLF fosse a obtenção de altas eficiências que cumprissem com a legislação ambiental, no caso de esgoto sanitário isso não foi observado, sendo, portanto, necessário o estudo de alternativas para pós-tratamento do esgoto tratado no RAHLF. Além disso, quando há necessidade de remoção de nutrientes, a unidade de pós-tratamento torna-se obrigatória.

Um artigo foi gerado com a proposta de uma alternativa para o pós-tratamento de esgoto sanitário tratado no RAHLF:

#### **Artigo RAHLF 28**

Título: Integrated Horizontal-Flow Anaerobic and Radial-Flow Aerobic Reactors for the

Removal of Organic Matter and Nitrogen from Domestic Sewage

Autores: Lorena G. T Vieira, Ajadir Fazolo, Marcelo Zaiat e Eugenio Foresti

**Periódico**: Environmental Technology

Volume/número: 24/1 - Páginas: 51-58 - Ano de Publicação: 2003

O reator aeróbio concebido para ser utilizado como unidade posterior ao RAHLF foi denominado de reator aeróbio radial de leito fixo (Figura 4.3). Nesta configuração, o líquido escoa radialmente da extremidade para o centro e as câmaras de aeração não contêm suporte de imobilização. O objetivo principal com essa configuração era a de melhorar a transferência de oxigênio para o meio líquido e de minimizar problemas hidrodinâmicos, normalmente observados em configurações com leito fixo.

Nestes experimentos, parte do esgoto sanitário tratado no RAHLF em escala piloto era conduzida para o reator radial aeróbio, com 16 litros de volume total, objetivando remoção adicional de matéria orgânica e nitrificação. Finalmente, o efluente do reator aeróbio era conduzido para o último estágio do RAHLF com objetivo de promover desnitrificação. O reator anaeróbio foi operado com tempo de detenção hidráulica constante de, aproximadamente, 5 horas, baseado no volume útil, enquanto que o aeróbio foi operado com  $\theta_h$  variando de 7 a 3 horas. O tempo de detenção hidráulica no reator anóxico horizontal também foi variado de 5,6 a 4 horas.

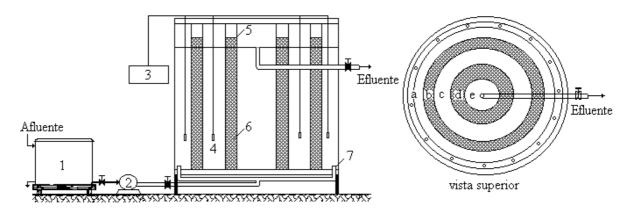


Figura 4.3. Esquema do Reator Aeróbio Radial de Leito Fixo em escala piloto. (a, b, c, d, e) seções circuncêntricas; (1) reservatório de água residuária amonificada; (2) bomba de diafragma; (3) aerador; (4) pedras porosas; (5) telas de confinamento; (6) suporte de imobilização e (7) distribuidor radial. (Vieira, 2000).

A combinação dos dois reatores foi bem sucedida, com remoções satisfatórias de matéria orgânica e de nitrogênio, superiores a 90%, para o reator aeróbio com  $\theta_h$  de 4 horas. Estes valores foram obtidos para operação com temperatura média do esgoto de  $23 \pm 3$  °C.

Adicionalmente, parâmetros cinéticos foram obtidos com dados de operação dos reatores. A nitrificação foi considerada seguir modelo de reações de primeira ordem em série, tendo o nitrito como intermediário. Observou-se que, o reator radial estudado, a constante cinética de conversão de nitrogênio amoniacal em nitrito foi 50 vezes menor que a constante cinética de produção de nitrato, indicando sistema estável, sem acúmulo de intermediários. Para a desnitrificação, foi ajustado modelo cinético de Monod, com os parâmetros cinéticos aparentes (app) r app e K per estimados como 2,9 x 10<sup>-4</sup> mg NO - N.mg - N.mg - SSV.h e 19,4 mg NO - N.T respectivamente.

# 4.9 Perspectivas e Potencial para Aplicação

Os dez anos de desenvolvimento do RAHLF permitiram não só avanços no desenvolvimento e entendimento sobre essa concepção de reator, como também em entendimentos maiores sobre o processo anaeróbio de degradação da matéria orgânica, principalmente com utilização de biomassa aderida. No entanto, muito trabalho ainda será necessário para consolidação dessa tecnologia, com base na abordagem experimental-mecanicista.

A seguir serão apresentados alguns tópicos que deverão ser abordados nas próximas etapas das pesquisas com o RAHLF, preenchendo algumas lacunas de conhecimento e avançando nos aspectos científicos e tecnológicos.

# 4.9.1 Aplicação do RAHLF para tratamento de águas residuárias industriais de fácil degradação e de esgoto sanitário

Dois grandes desafios deverão ser enfrentados nos projetos de pesquisa futuros: a viabilização da aplicação do RAHLF em escala plena para tratamento de águas residuária municipais e industriais de fácil degradação e a aplicação do reator para remoção de ampla variedade de compostos tóxicos, com aplicação em biorremediação.

Na aplicação em escala plena para tratamento de águas residuária de fácil degradação os graves problemas hidrodinâmicos, observados com várias águas residuárias, devem ser resolvidos ou, pelo menos, minimizados. Os estudos até agora realizados indicam alguns caminhos para que esse desafio seja vencido. A utilização de suportes alternativos, que minimizem a formação de polímeros extracelulares, pode ser alternativa viável. Em trabalho de pesquisa em andamento (Leite *et al.*, 2003), o RAHLF foi operado por um ano sem grandes problemas hidrodinâmicos. Argila expandida (cinasita) foi usada como material suporte e o reator foi alimentado com água residuária sintética à base de glicose e operado com tempo de detenção hidráulica variando de 0,5 a 2,0 h. Nessas mesmas condições, com espuma de poliuretano como suporte, o reator apresentou problemas operacionais graves com apenas uma semana. No entanto, a cinasita não oferece boas condições para aderência do consórcio microbiano anaeróbio completo, privilegiando a aderência de organismos acidogênicos (ver item 4.6.2). Nesse caso, a associação da cisanita, nos primeiros trechos do reator, com a espuma de poliuretano, poderia ser alternativa viável.

Outra opção é o desenvolvimento de configurações alternativas de RAHLF, principalmente em relação à disposição interna do material suporte. Nesse sentido, Galavoti (2003) conseguiu relativo sucesso com confinamento da espuma de poliuretano em zonas do reator intercaladas com estágios sem suporte algum (Figura 4.4). Nesses estágios sem presença de suporte era feita a coleta do gás. Assim, desvinculou-se, nessa configuração, a separação do gás do leito com suporte, melhorando a separação da fase gasosa e minimizando a possibilidade de caminhos preferências.

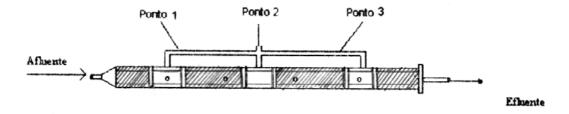


Figura 4.4. Configuração modificada do RAHLF, proposta por Galavoti (2003).

Além de viabilização da aplicação prática, pesquisas enfocando o pós-tratamento de águas residuárias tratadas no RAHLF, também deverão ser conduzidas. Sistemas convencionais e inovadores para polimento final e remoção de nutrientes poderão ser

propostos especificamente como unidades posteriores ao RAHLF. Além disso, a possibilidade de pós-tratamento no próprio reator deverá ser considerada, com aeração de estágio final ou intermediário do RAHLF.

#### 4.9.2 Estudos fundamentais

Os estudos fundamentais no RAHLF devem, além de enfocar a abordagem clássica, ser direcionados para que certos questionamentos levantados sejam respondidos. Um dos mais importantes diz respeito à dúvida quanto à existência de uma cinética intrínseca especificamente no processo anaeróbio. Experimentos devem ser conduzidos buscando descobrir se há realmente um ponto ótimo de operação dos reatores sob condições de limitação à transferência de massa ou se a minimização das resistências levaria realmente ao melhor desempenho. Estudos de transferência de massa não convencionais devem ser abordados, inclusive com inclusão de fenômenos como a convecção em macro-poros, no caso de espuma de poliuretano e outros suportes macro-porosos.

A avaliação de materiais alternativos para aderência da biomassa anaeróbia é outra linha fundamental que ainda carece de maiores estudos. O estudo de suportes, para enriquecimento ou para lavagem de certos organismos do sistema, deve ser aprofundado para que resultados conclusivos possam ser obtidos. Além disso, a relação entre geração de polímeros extracelulares e tipo de suporte utilizado deve ser estabelecida.

O modelo matemático para aumento de escala, projeto e simulação de desempenho do RAHLF pode ser melhorado com a inclusão, por exemplo, de dispersão do escoamento, tornando-o mais realista. A adoção de comportamento cinético variável ao longo do reator, a inclusão de mais etapas do processo anaeróbio de degradação da matéria orgânica, a inclusão de modelo de crescimento da biomassa podem ser alternativas para melhorar os modelos matemáticos.

#### 4.9.3 Novas aplicações

O campo mais vasto de pesquisas com RAHLF é a busca de novas aplicações para essa configuração. Nesse caso, variados tóxicos presentes em águas podem ser submetidos a tratamento para avaliação de desempenho e para que comportamentos e parâmetros cinéticos sejam obtidos. A aplicação do RAHLF em biorremediação pode ser a grande propulsora de pesquisas futuras, com grandes possibilidades de sucesso se considerados os

resultados obtidos até o momento.

As pesquisas visando a biodessulfatação de águas residuárias devem ter continuidade e ampliadas, pois essa aplicação representa vantagens econômicas importantes sobre os processos utilizados na atualidade.

Aplicações visando a recuperação de produtos intermediários da degradação anaeróbia podem também constituir campo fértil para pesquisa nos próximos anos. Trabalho realizado por Leite *et al.* (2003), utilizando o RAHLF preenchido com argila expandida, enfocou a produção de ácidos graxos voláteis com fins comerciais. Resultados promissores têm sido obtidos, restando ainda estudos para separação e concentração destes ácidos. A viabilização de obtenção de outros intermediários deve ser, também, investigada.

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo, após 10 anos de intensa investigação, deve ainda ser considerado como tecnologia em desenvolvimento. Os estudos indicam que em curto ou médio prazo esta alternativa pode ser consolidada, principalmente para algumas aplicações específicas. De qualquer forma, é importante que esta consolidação seja responsável, com estabelecimento correto dos limites de aplicação, com aumentos de escala e projetos baseados em parâmetros racionais e com rigor na condução da operação dos reatores implantados.

## 4.10 Referências Bibliográficas

- Bailey, J. E., & Ollis, D.F. (1986) *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2<sup>nd</sup> edition. McGraw-Hill, New York. 984 p.
- Bennett, C.O. & Myers, J.E. (1978) *Fenômenos de Transporte: Quantidade de Movimento, Calor e Massa*, Trad. Eduardo Walter Leser e colaboradores, McGraw-Hill, São Paulo. 821 p.
- Callado, N. H. & Foresti, E. (1992) Response of an Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor to Increasing Sulfate Concentrations. In: Proceedings of the 47<sup>th</sup> Industrial Waste Conference, Purdue University, Lewis Publishing, West Lafayette, USA, pp. 437-444.
- Calzada, J. F.; de Arriola, M. C.; Castañeda, J. E.; Godoy, J. E.; Rolz, C. (1984) Methane from Coffee Pulp Juice: Experiments Using Polyurethane Foam Reactors. *Biotechnology Letters*, 6: 385-388.

- Damianovic, M. H. R. Z. (1997) Degradação de Pentaclorofenol (PCP) em Reatores Anaeróbios Horizontais de Leito Fixo (RAHLF). Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento EESC/USP. 176 p.
- Fynn, G. H. & Whitmore, T. N. (1984) Retention of Methanogens in Colonised Reticulated Polyurethane Foam Biomass Support Particle. *Biotechnology Letters*, 6: 81-86.
- Galavoti, R. C. (2003) Efeitos da Relação DQO/Sulfato e das Variações Progressivas de Concentração de Sulfato no Desempenho de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento EESC/USP. 236 p.
- Gijzen, H. J.; Schoenmakers, T. J. M.; Caerteling, C. G. M.; Vogels, G. D. (1988) Anaerobic Degradation of Papermill Sludge in a Two-Phase Digester Containing Rumen Microorganisms and Colonized Polyurethane Foam. *Biotechnology Letters*, 10: 61-66.
- Guiot, S. R.; Pauss, A.; Costerton, J. W. (1991) A Structured Model of the Anaerobic Granule Consortium. *Water Science and Technology*, 25: 1-12.
- Henze, M. & Harremoës (1983) Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors. *Water Science and Technology*, 15: 1-101.
- Hirasawa, J. S. (2003) Avaliação da Comunidade Microbiana Anaeróbia em Reator Sulfetogênico Utilizando a Hibridação in situ com Sondas Fluorescentes (FISH). Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento EESC/USP. 82 p.
- Hirasawa, J. S.; Silva, A. J.; Foresti, E.; Varesche, M. B. A.; Zaiat, M. (2003) Avaliação da Comunidade Microbiana Anaeróbia Usando Hibridação in situ Flurescente em Reator Sulfetogênico Operado com Diferentes Materiais Suportes. In: Anais do XIV Simpósio Nacional de Fermentações (CD-ROM), Florianópolis, SC.
- Huysman, P.; van Meenem, P.; van Assche, P.; Verstraete, W. (1983) Factors Affecting the Colonization of Non Porous and Porous Packing Material in Model Upflow Methane Reactors. *Biotechnology Letters*, 5: 643-648.
- Jimenez, B., Noyola, A. and Capdeville, B. (1988) Selected Dyes for Residence Time Distribution Evaluation in Bioreactors. *Biotechnology Techniques*, 2: 77-82.
- Leite, J. A. C.; Barboza, M.; Foresti, E.; Zaiat, M. (2003) Produção de Ácidos Graxos Voláteis por Fermentação Acidogênica em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo com Argila Expandida como Suporte da Biomassa. In: Anais do XIV Simpósio Nacional de Fermentações (CD-ROM), Florianópolis, SC.

- Lens P. N. L.; Visser A.; Jansen A. J. H.; Hulshoff Pol L. W.; Lettinga G. (1998) Biotechnological Treatment of Sulphate-Rich Wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Tecnology*, 28: 41-88.
- Lima, C. A. A. (2001) Tratamento de Esgoto Sanitário em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF): Escala Piloto. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento EESC/USP. 158 p.
- Oliveira, S. V. W. B. (2001) Avaliação da Degradação e Toxicidade de Formaldeído em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento EESC/USP. 79 p.
- Pascik, I. (1990) Modified Polyurethane Carriers for Biochemical Waste Water Treatment. *Water Science and Technology*, 22: 33-42.
- Perry, R. H. & Chilton, C. C. (1985) *Chemical Engineers Handbook*. 50<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, New York.
- Ryu, D. D. Y.; Kim, H. S.; Hisaharu, T. (1984) Intrinsic Fermentation Kinetic Parameters of Immobilized Yeast Cells. *J. Fermentation Technology*, 62: 255-261.
- Silva, A. J.; Hirasawa, J. S.; Varesche, M. B. A.; Foresti, E.; Zaiat, M. (2002) Evaluation of Support Materials for the Immobilization of Sulphate-Reducing Bacteria and Methanogenic Archaea. In: Memorias del VII Taller y Simposio Latinoamericano Sobre Digestión Anaerobia, Mérida, México, v. 2, pp. 47-50.
- Speece, R. E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press. Nashville, Tennessee. 393 p.
- Tommaso, G. (1999) Estrutura, Caracterização e Cinética de lodo Anaeróbio Imobilizado em Espuma de Poliuretano Tratando Substrato Sintético Contendo Proteína como Única Fonte de carbono. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento EESC/USP. 112 p.
- Vieira L.G.T. (1996) Estimativa de Parâmetros Cinéticos Intrínsecos de Utilização de Substrato por Lodo Anaeróbio Imobilizado. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento EESC/USP. 63 p.
- Vieira L.G.T. (2000) Desenvolvimento de Sistema Misto (Aeróbio/Anaeróbio) de Leito Fixo para Remoção de Nitrogênio de Esgoto Sanitário Pré-Tratado em Reator Anaeróbio. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento EESC/USP. 144 p.

Willianson K. & McCarty P. L. (1976) Verification studies of the biofilm model for bacterial substrate utilization. *Journal of Water Pollution. Control Federation*, 48: 281-296.

Capítulo 5

Desenvolvimento e Análise de Reatores Anaeróbios de

Leito Fixo Operados em Bateladas Següenciais

Este capítulo apresenta o desenvolvimento dos reatores anaeróbios operados em

bateladas seqüenciais, iniciado em 1998 no Laboratório de Engenharia Bioquímica da

Escola de Engenharia Mauá – IMT.

5.1 Considerações Iniciais

Os estudos com os reatores operados em bateladas seqüenciais foram iniciados após

extensa revisão da literatura sobre o tema. Essa revisão gerou um artigo de revisão que

serviu de base para o direcionamento de todo o trabalho realizado com essa configuração

de reator:

Artigo ASBR/ASBBR 1

**Título**: Anaerobic Sequencing Batch Reactors for Wastewater Treatment: A Developing

Technology

Autores: Marcelo Zaiat, José Alberto D. Rodrigues, Suzana M. Ratusznei, Eduardo F. M.

Camargo e Walter Borzani

**Periódico**: Applied Microbiology and Biotechnology

Volume/número: 55/1 - Páginas: 29-35 - Ano de Publicação: 2001

Os estudos com os reatores operados em bateladas seqüenciais tiveram início com o

grupo da Iowa State University (Ames, Iowa, USA), liderado pelo pesquisador Richard R.

Dague, com primeiro trabalho publicado em 1992 (Dague et al., 1992). A proposta de

operação intermitente de reatores anaeróbios surgiu da necessidade de maior controle sobre

o processo e sobre a qualidade do efluente tratado, necessidade de maior retenção e

concentração de biomassa, além da necessidade de desenvolvimento de sistemas para o

tratamento de águas residuárias geradas de forma intermitente.

O esquema do reator original, contendo biomassa granulada e com recirculação do biogás gerado, é apresentado na Figura 5.1.

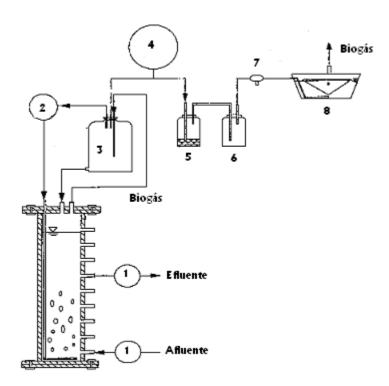


Figura 5.1. Esquema de reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais (Hollopeter e Dague, 1994): (1) Bombas de enchimento e descarga, (2) Bomba para recirculação do biogás, (3) tanque pulmão, (4) Bolsa de gás, (5) Recipiente para observação, (6) Lavador de sulfeto de hidrogênio, (7) Amostrador de biogás, (8) Medidor da produção de biogás.

(Reproduzido com permissão de CRC Press, Boca Raton, Florida)

A operação do reator em batelada segue quatro etapas: enchimento, reação, sedimentação e descarga. Na configuração original, o lodo utilizado deveria estar na forma granulada, como nos reatores UASB, para que a separação sólido/líquido fosse realmente eficiente. Durante a fase de reação o biogás gerado era recirculado e borbulhado no meio líquido, em tempos pré-determinados, para promover agitação.

A análise dos artigos publicados permitiu identificar a potencialidade de aplicação prática dessa configuração, além dos principais fatores que interferem no desempenho e estabilidade do processo: agitação, estratégia de alimentação, relação entre concentrações de substrato e biomassa e características geométricas do reator.

Identificados potencialidades e problemas, foram definidas as bases para o

desenvolvimento de uma nova linha de pesquisa que contemplasse os avanços já conseguidos pelos grupos que já atuavam em pesquisa e desenvolvimento dessa configuração. Duas linhas principais foram identificadas e seguidas pelos grupos da Escola de Engenharia Mauá / IMT e da Escola de Engenharia de São Carlos / USP: estudo de reatores operados em bateladas seqüenciais contendo suporte inerte para imobilização da biomassa e estudo de reatores contendo biomassa auto-imobilizada na forma de grânulos com a finalidade de melhor aproveitamento das potencialidades da configuração.

A primeira linha visava resolver um dos maiores problemas detectados com os reatores até então em operação: a retenção da biomassa no sistema. Essa retenção, por depender de formação de biomassa granulada com boas características de sedimentação, era o ponto fraco de muitos trabalhos. Ademais, para conseguir boa retenção de biomassa, muitas vezes era necessária a aplicação de altos tempos de sedimentação, resultando em altos tempos de ciclo. A utilização de suporte inerte poderia resultar em supressão ou minimização do tempo de sedimentação, diminuindo, conseqüentemente, o tempo de ciclo.

A outra linha visava aproveitar todos os avanços conseguidos com o reator contendo biomassa granulada, buscando a melhoria do desempenho e estabilidade por meio de manipulação de variáveis operacionais, principalmente a agitação e o regime de alimentação.

Nos sistemas propostos, a agitação foi suprida por impelidores ou por recirculação por bomba. A recirculação do biogás não se mostrava, nos artigos consultados, como efetiva para uma boa mistura, além de ser complicada a aplicação em escalas maiores devido à necessidade de bolsa para acúmulo do biogás, com a finalidade de evitar a entrada de oxigênio no reator.

## 5.2 Reator Contendo Biomassa Imobilizada em Suporte Inerte (ASBBR)

O reator contendo biomassa imobilizada em suporte inerte, aqui denominado de ASBBR (anaerobic sequencing batch biofilm reator), foi estudado em duas configurações básicas: uma com agitação mecânica por meio de impelidores e a outra com recirculação da fase líquida com bomba. Em todos os trabalhos, utilizou-se como suporte de imobilização da biomassa a espuma de poliuretano, com base nos resultados obtidos no reator anaeróbio horizontal de leito fixo, apresentado no Capítulo 4.

#### 5.2.1 Reator com agitação mecânica

Os estudos em reator operado em bateladas seqüenciais, contendo biomassa imobilizada em suporte inerte e agitação mecânica, foram desenvolvidos em escala de bancada, enfocando alguns aspectos fundamentais de interesse para o processo, principalmente para aumento de escala.

Foram gerados três artigos com essa configuração sendo que o primeiro avaliou a viabilidade de aplicação da configuração. Dois outros trabalhos avaliaram a influência da agitação e da estratégia de alimentação no desempenho do reator. Nestes três trabalhos foi utilizada água residuária sintética de baixa carga orgânica (aproximadamente 500 mg. $\ell^{-1}$ , expressa como DQO), contendo proteínas, carboidratos e lipídeos. Os reatores foram operados a 30°C, mantidos em câmara climatizada.

Em todos estes trabalhos, a configuração de reator utilizada foi a mesma. O reator era composto de tanque de vidro cilíndrico com volume total de 2,5 litros, sendo 1 litro de volume útil, ocupado pelo meio líquido. A biomassa imobilizada em suporte inerte foi alocada em cesto perfurado dentro do reator e a agitação mecânica foi suprida por agitador magnético. O esquema do reator está apresentado na Figura 5.2.

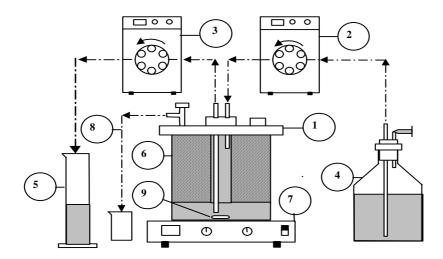


Figura 5.2. Esquema de reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais, agitado mecanicamente, contendo biomassa imobilizada (Ratusznei *et al.*, 2000). (1) Reator cilíndrico, (2) Bomba de alimentação, (3) Bomba de descarga, (4) Reservatório de água residuária, (5) Reservatório de efluente tratado, (6) Cesto contendo a biomassa imobilizada, (7) Agitador magnético, (8) Saída de biogás, (9) Barra de agitação.

107

Os trabalhos gerados com o ASBBR contendo agitação mecânica foram:

## Artigo ASBR/ASBBR 2

**Título**: Feasibility of a Stirred Anaerobic Sequencing Batch Reactor Containing Immobilized Biomass for Wastewater Treatment

Autores: Suzana M. Ratusznei, José Alberto D. Rodrigues, Eduardo F. M. Camargo,

Marcelo Zaiat e Walter Borzani

Periódico: Bioresource Technology

Volume/número: 75/2 - Páginas: 127-132 - Ano de Publicação: 2000

## Artigo ASBR/ASBBR 3

**Título**: Influence of Agitation Rate on the Performance of a Stirred Anaerobic Sequencing Batch Reactor Containing Immobilized Biomass

**Autores**: Suzana M. Ratusznei, José Alberto D. Rodrigues, Eduardo F. M. Camargo, Marcelo Zaiat e Walter Borzani

Periódico: Water Science and Technology

Volume/número: 44/4 - Páginas: 305-412 - Ano de Publicação: 2001

# Artigo ASBR/ASBBR 4

**Título**: Effect of Feeding Strategy on a Stirred Anaerobic Sequencing Fed-Batch Reactor Containing Immobilized Biomass

**Autores**: Suzana M. Ratusznei, José Alberto D. Rodrigues, Eduardo F. M. Camargo e Marcelo Zaiat

Periódico: Bioresource Technology

Volume/número: 90/2 - Páginas: 199-205 - Ano de Publicação: 2003

O primeiro trabalho de investigação visou avaliar o desempenho do ASBBR aplicado ao tratamento de água residuária sintética contento baixa concentração de matéria orgânica (aproximadamente 500 mg.Γ¹ como DQO). Como já apresentado anteriormente, o ASBR contendo biomassa granulada, na concepção original, tinha agitação por meio de recirculação do biogás. No entanto, para baixas concentrações de matéria orgânica afluente, a produção de biogás pode não ser suficiente para permitir a recirculação. Assim, a agitação mecânica pode ser alternativa para melhorar o contato entre substrato e biomassa com redução das resistências à transferência de massa. Além disso, agitação

mecânica indiscutivelmente é opção viável em grande escala, enquanto que a recirculação do biogás pode ser muito complicada em escalas maiores.

O ASBBR foi operado com ciclos de 8 horas, sendo 6 minutos divididos igualmente para alimentação e descarga. A cada ciclo, 500 ml de efluente tratado era descarregado, sendo alimentado igual volume de água residuária.

Inicialmente foi realizado estudo hidrodinâmico visando avaliar ao tempo de mistura no tanque agitado. Para o sistema sem agitação, tempo de mistura de 51 minutos foi observado, enquanto que tempos menores que 12 minutos (obtido a 100 rpm) foram obtidos para o sistema agitado. Intensidades de agitação acima de 300 rpm não causaram variações no tempo de mistura, sendo adotado 500 rpm para os ensaios de tratamento.

O resultados obtidos nos ensaios, referentes à estabilidade e desempenho do processo, foram muito satisfatórios, com eficiência média de 86% após a partida do sistema. A matéria orgânica efluente apresentou valor médio de 68 mg. $\Gamma^1$  para uma concentração afluente de 485 mg. $\Gamma^1$ , como DQO.

Perfis temporais ao longo de um ciclo indicaram que tempo de ciclo de apenas 3 horas seria suficiente para que a eficiência observada fosse atingida. Dessa forma, a viabilidade de aplicação dessa configuração de ASBBR com agitação mecânica foi confirmada e novos trabalhos puderam ser planejados e realizados.

O segundo trabalho realizado com o ASBBR com agitação mecânica avaliou o efeito da intensidade da agitação na estabilidade e desempenho do processo. O sistema foi operado com intensidades de agitação de 0, 50, 100, 200, 350, 500 e 750 rpm. O reator operou de forma estável e eficiente em todas as condições. No entanto, para real avaliação do efeito da intensidade de agitação no desempenho, aos perfis temporais de concentração de matéria orgânica ao longo de um ciclo foram ajustadas expressões do tipo:

$$E_{DQO} = \frac{\alpha \cdot t_c}{\beta + t_c} \tag{5.1}$$

Nessa expressão,  $E_{DQO}$  é a eficiência em remoção da matéria orgânica, como DQO,  $t_c$  é o tempo de ciclo,  $\alpha$  é a  $E_{DQO}$  máxima e  $\beta$  é o tempo de ciclo necessário para que metade da eficiência máxima seja atingida.

Os resultados demonstraram a forte influência da agitação sobre o desempenho do sistema. O sistema sem agitação apresentou comportamento completamente distinto dos sistemas agitados, principalmente pelo fato dos fenômenos de transferência nesse sistema

serem bastante distintos dos outros. A máxima eficiência ( $\alpha$ ) não sofreu influência da intensidade de agitação, apresentando valor médio de 0,79  $\pm$  0,02 para os sistemas agitados. Entretanto, para o sistema sem agitação o valor de  $\alpha$  foi de 0,56, indicando que a agitação, seja qual for a intensidade, é fundamental para o desempenho desse reator.

A maior influência da intensidade de agitação foi sobre o tempo de ciclo necessário para que o desempenho máximo fosse atingido. Este efeito está representado pelo parâmetro β que decresceu consideravelmente quando a intensidade de agitação foi aumentada, de 0,86 h para 50 rpm a 0,36 h quando aplicada intensidade de agitação de 750 rpm.

Adicionalmente, foi ajustado modelo de primeira ordem modificado aos perfis temporais de concentração de matéria orgânica, expressa como DQO. O modelo considerou concentração residual de substrato  $(C_{SR})$ , como:

$$C_{S} = C_{SR} + (C_{So} - C_{SR}) e^{(-k_{I}^{app}.t)}$$
(5.2)

Nessa equação,  $C_S$  é a concentração de matéria orgânica em determinado tempo (t),  $C_{So}$  é a concentração inicial de matéria orgânica e  $k_1^{app}$  é a constante cinética aparente de primeira ordem. A concentração residual de matéria orgânica ( $C_{SR}$ ) está relacionada com substratos primários ou intermediários não degradados ou com alguns produtos de excreção, como fração solúvel de polímeros extracelulares. No entendimento e maior compreensão deste parâmetro pode estar a chave para o entendimento das limitações de desempenho normalmente observadas em reatores anaeróbios.

Confirmando os resultados obtidos com o ajuste anterior, o valor da constante cinética aparente aumentou de 0,78 a 1,7 h<sup>-1</sup>, quando a intensidade de agitação foi aumentada de 50 a 750 rpm, indicando melhoria nas condições de transferência de massa. A concentração residual de substrato praticamente não foi afetada pela intensidade de agitação, confirmando o comportamento observado para o parâmetro α da expressão (5.1).

Este segundo trabalho apresentou importante contribuição, pois, diferente do até então apresentado na literatura com ASBR convencionais, estabeleceu a importância da agitação no ASBR.

O terceiro trabalho de pesquisa abordou a influência do tempo de enchimento do reator sobre desempenho e estabilidade. Essa avaliação é muito importante, pois, na prática, dificilmente os tempos de enchimento serão altos e os reatores deverão operar

realmente em batelada alimentada. A avaliação do tempo de enchimento é importante também para a obtenção de parâmetros de projeto para este tipo de reator. Quando a água residuária for despejada continuamente e os reatores operados em bateladas seqüenciais forem empregados, os tempos de ciclo e de enchimento serão os dois principais parâmetros de projeto, definindo o número de reatores necessários para o tratamento. Por exemplo, se uma água residuária for tratada em reator com tempo de ciclo definido pela cinética em 8 horas, haverá necessidade de 4 reatores se o tempo de enchimento escolhido for de 2 horas. Dessa forma, quanto maior o tempo de enchimento, menor o número necessário de reatores. No entanto, enquanto o tempo de ciclo deve ser definido pela cinética de degradação da matéria orgânica, a escolha do tempo de enchimento não segue lógica tão simples.

O reator foi operado com tempo de ciclo de 3 horas e agitação de 200 rpm, inicialmente em batelada típica, com tempo de enchimento de 3 minutos e, posteriormente em batelada alimentada, com tempos de enchimento variáveis em cada experimento (30, 60 e 180 minutos). Em todos os experimentos o tempo de descarga foi de 3 minutos.

Os resultados obtidos na operação do reator demonstraram que a operação em batelada ofereceu a melhor condição, com DQO efluente média de  $89 \text{ mg.} I^{-1}$ . O valor médio da concentração da matéria orgânica no efluente aumentou consideravelmente quando o tempo de enchimento foi aumentado, atingindo 180, 194 e 200 mg. $I^{-1}$  para tempos de enchimento de 30, 60 e 180 minutos, respectivamente. Essa queda de eficiência, embora prevista para tempos de enchimento maiores, foi principalmente resultado de acúmulo de polímeros extracelulares que ficaram aderidos à tela de confinamento do suporte, nos interstícios do leito e nas paredes do reator. Esse material acumulado dificultou a transferência de massa do meio líquido para o interior das biopartículas, resultando em menor eficiência e em operações menos estáveis. Com tempos de enchimento de 60 e 180 minutos, mesmo com operação relativamente longa, o sistema não atingiu estabilidade operacional.

A formação excessiva de polímeros extracelulares foi creditada principalmente à condição de stress a que foram submetidos os organismos imobilizados na espuma nas operações com tempos de enchimento maiores. Quanto maior o tempo de enchimento, mais tempo os organismos ficam sem receber substrato, principalmente os imobilizados na parte superior do reator. Assim, as rotas metabólicas podem ter sido modificadas para adaptação a essa condição. A produção dos polímeros extracelulares pode estar relacionada com a condição de privação de substratos e nutrientes por longo período de tempo

("starvation"). Os organismos podem produzir o material para evitar desidratação celular, como material de reserva para os períodos de escassez ou como elemento promotor de desligamento do meio suporte para migração dos organismos para outras regiões, onde não há privação de substratos e nutrientes. Nesse terceiro caso, o polímero funciona como modificador da carga superficial, necessária para aderência em meio suporte e como nova matriz de aderência. Além disso, os polímeros podem servir como elemento adsorvedor para concentração de alguns nutrientes.

Observações microscópicas no polímero gerado permitiram a identificação de organismos classificados por Roszak & Colwell (1987) como ultramicrobactérias, estratégia de sobrevivência em condições extremas que resulta na diminuição do volume celular.

Este terceiro trabalho desenvolvido com o ASBBR com agitação mecânica causou preocupação pelas dificuldades operacionais observadas com tempos de enchimento mais longos, gerando não só queda de eficiência, como também instabilidades que podem inviabilizar o tratamento. Como, na maioria dos casos reais, espera-se trabalhar com tempos de enchimento mais longos, os resultados são preocupantes. No entanto, algumas estratégias operacionais devem ser testadas para real avaliação das causas associadas à produção excessiva de polímeros extracelulares. A manutenção da biomassa sempre submersa, com modificação da configuração do reator pode ser alternativa. Nesse sentido, experimentos foram realizados com ASBBR modificado, contendo o cesto na parte inferior e com a manutenção da biomassa sempre submersa (Borgers *et. al.*, 2003). Neste trabalho, os problemas observados no trabalho anterior foram minimizados, mas ainda assim houve formação de polímeros extracelulares para tempos de enchimento longos, talvez pela baixa concentração de substrato mantida ao longo de todo o ciclo. Relações entre tempo de enchimento e tempo de ciclos maiores que 0,5 parecem ser críticas para estabilidade e desempenho do sistema.

Em trabalhos mais recentes, a configuração do ASBBR com agitação mecânica foi modificada, com a inclusão de agitação mecânica com impelidores. Essa modificação visou a aproximação da escala de bancada de escalas maiores que certamente não terão agitação fornecida por barras magnéticas, mas sim por impelidores. O esquema dessa configuração está apresentado na Figura 5.3.

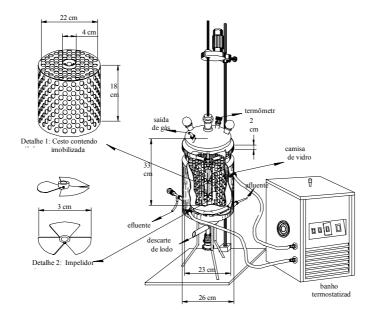


Figura 5.3. Esquema de reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais, contendo biomassa imobilizada e agitado com impelidores (Miqueleto, 2003).

#### 5.2.2 Reator com recirculação da fase líquida

Os reatores operados em bateladas seqüenciais, contendo biomassa imobilizada e com agitação por recirculação da fase líquida, foram desenvolvidos com base na configuração original de Hirl & Irvine (1996). O reator é composto por estrutura cilíndrica, tipo torre, com alta relação entre comprimento e diâmetro (L/D). O esquema dessa configuração é apresentado na Figura 5.4. A agitação mecânica pode representar alternativa de mistura em ASBBR com menor consumo energético quando comparado com os reatores contendo agitação mecânica.

Dois trabalhos foram gerados com essa configuração de reator:

## Artigo ASBR/ASBBR 5

**Título**: Treatment of Low-Strength Wastewater Using Immobilized Biomass in a Sequencing Batch External Loop Reactor: Influence of the Medium Superficial Velocity on the Stability and Performance

**Autores**: Eduardo F. M. Camargo, Suzana M. Ratusznei, José Alberto D. Rodrigues, Marcelo Zaiat e Walter Borzani

Periódico: Brazilian Journal of Chemical Engineering

Volume/número: 19/3 - Páginas: 267-275 - Ano de Publicação: 2002

## Artigo ASBR/ASBBR 6

**Título**: Mass Transfer Improvement of a Fixed-Bed Anaerobic Sequencing Batch Reactor with Liquid-Phase Circulation

**Autores**: Ana Cristina T. Ramos, Suzana M. Ratusznei, José Alberto D. Rodrigues e Marcelo Zaiat

Periódico: Interciencia

Volume/número: 28/4 - Páginas: 214-219 - Ano de Publicação: 2003

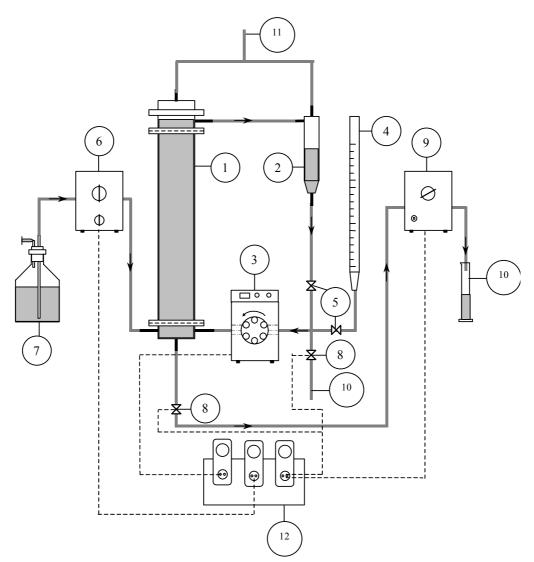


Figura 5.4. Esquema de reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais, contendo biomassa imobilizada e com recirculação da fase líquida (Camargo, 2000). (1) Reator contendo biomassa imobilizada, (2) Reservatório de líquido, (3) Bomba de recirculação, (4) Medidor de vazão, (5) Válvulas, (6) Bomba de alimentação, (7) Reservatório de água residuária, (8) Válvula de descarga, (9) Bomba de descarga, (10) Saída de efluente tratado, (11) Saída de biogás, (12) Unidade de controle – temporizadores.

Nos trabalhos gerados, o reator utilizado foi o mesmo, com volume de 1 litro, considerado só o reator e de 1,2 litro, considerando todo o aparato. Nos dois trabalhos foi avaliada a influência da vazão de recirculação sobre a transferência de massa e cinética do processo de degradação anaeróbia da matéria orgânica e, consequentemente, sobre o desempenho e estabilidade do sistema.

O primeiro trabalho foi realizado com água residuária sintética, contendo glicose como fonte de carbono e energia e com demanda química de oxigênio de aproximadamente 500 mg. $\ell^1$ . O reator foi operado a 30°C com tempo de ciclo de 8 horas, sendo 5 minutos para alimentação e o mesmo tempo para descarga do efluente tratado. As vazões de recirculação aplicadas foram de 1,1, 3,0 e 6,0  $\ell$ .h<sup>-1</sup>, resultando em velocidades superficiais de líquido no leito ( $\nu_s$ ) de 122,4, 194,4 e 676,8 cm.h<sup>-1</sup>. O reator foi operado, também, sem recirculação da fase líquida. Para real avaliação do efeito da velocidade superficial no leito sobre o desempenho do processo, o modelo de primeira ordem modificado (equação 5.2) foi ajustado aos pontos experimentais obtidos nos perfis temporais de DQO.

O desempenho do reator com tempo de ciclo de 8 horas foi superior quando operado com recirculação da fase líquida (aproximadamente 95%) quando comparado com a operação sem recirculação (83%), indicando a importância da agitação nesse tipo de reator como já havia sido observado no ASBBR com agitação mecânica.

A estimativa do parâmetro cinético aparente de primeira ordem permitiu a avaliação mais precisa do efeito da transferência de massa na fase líquida sobre o desempenho do reator. Os valores obtidos de k<sub>1</sub><sup>app</sup> foram 0,91 h<sup>-1</sup> para sistema sem recirculação, 0,94 h<sup>-1</sup> para velocidade superficial de 122,4 cm.h<sup>-1</sup> e de 1,6 h<sup>-1</sup> para as maiores velocidades superficiais. Assim, realmente o aumento da velocidade superficial de líquido no leito fixo resultou em diminuição da película de líquido ao redor das biopartículas e, conseqüentemente, da resistência à transferência de massa na fase líquida. Dessa forma, o aumento da vazão de recirculação pode resultar em diminuição do tempo total de ciclo necessário para se atingir eficiência desejada. No caso estudado, houve um limite para esse aumento de desempenho e velocidades acima de 194,4 cm.h<sup>-1</sup> parecem não alterar mais a velocidade global de reação. Assim, para cada sistema é importante que seja determinada a velocidade acima da qual a resistência à transferência de massa torna-se desprezível, isto é, a velocidade que otimiza o processo de conversão da matéria orgânica.

Nesse primeiro trabalho com o ASBBR com recirculação da fase líquida, houve

início de compactação do leito de espuma de poliuretano para as vazões mais altas. A espuma, por ser meio suporte compressível, pode estar sujeita a compactação, aumentando a perda de carga no leito e prejudicando o escoamento adequado no leito fixo. Assim, no segundo trabalho desenvolvido, o leito foi dividido em quatro segmentos, separados por telas, com o objetivo de diminuir a altura do leito de espuma e reduzir os efeitos de compactação a altas velocidades superficiais. Nesse segundo trabalho a água residuária sintética foi preparada com proteínas, carboidratos e lipídeos, com DQO média de 500 mg. $\Gamma^1$ , e o reator foi operado a 30°C com ciclos de 8 horas. O tempo de enchimento foi de 4 minutos e o de descarga de 7 minutos. Velocidades superficiais de líquido variando de 115,2 a 1.681,2 cm.h<sup>-1</sup> foram aplicadas no leito, ampliando, portanto, a faixa em relação ao trabalho anterior. A obtenção de valores mais altos de  $v_s$  foi possível pela separação do leito de espuma em estágios. Os valores de velocidade superficial aplicados estão bem abaixo do considerado crítico para arraste de biomassa da espuma, 5.400 cm.h<sup>-1</sup>, conforme apresentado no item 4.3.1 do Capítulo 4.

Da mesma forma que observado no primeiro trabalho, a eficiência de remoção da matéria orgânica aumentou consideravelmente quando a fase líquida foi recirculada (aproximadamente 87%) em relação ao sistema sem recirculação da fase líquida (75%). A constante cinética aparente de primeira ordem aumentou de 1,19 a 2,00 h<sup>-1</sup> quando a velocidade superficial de líquido foi aumentada de 115,2 a 687,6 cm.h<sup>-1</sup>, permanecendo estável em 1,90 h<sup>-1</sup> para v<sub>s</sub> maiores. Assim, como no experimento inicial, após um certo valor de v<sub>s</sub> há minimização da resistência à transferência de massa na fase líquida.

Expressão correlacionando a constante cinética aparente e a velocidade pôde ser obtida nesse caso:

$$k_1^{app} = \frac{2.0 \cdot v_s}{75.6 + v_s} \tag{5.3}$$

Na expressão (5.3),  $v_s$  está em cm. $h^{-1}$  e  $k_1^{app}$  em  $h^{-1}$ .

Dessa forma, no caso estudado, o máximo valor do coeficiente cinético aparente de primeira ordem foi de 2,0 h<sup>-1</sup> e a velocidade superficial de 75,6 cm.h<sup>-1</sup> permite a obtenção de k<sub>1</sub><sup>app</sup> com metade do valor máximo. Essa expressão (5.3), embora empírica, pode ser um primeiro passo para otimização do ASBBR com recirculação da fase aquosa.

Resultados obtidos com o estudo cinético informaram também que tempo de ciclo

de 3 horas seria suficiente para que se atingisse a eficiência máxima para velocidade superficial de líquido de 687,6 cm.h<sup>-1</sup>.

## 5.3 Reator Contendo Biomassa Auto-Imobilizada (ASBR)

A configuração do reator contendo biomassa auto-imobilizada foi baseada na concepção original de Dague *et al.* (1992). No entanto, a agitação por recirculação do biogás foi substituída por agitação mecânica, principalmente para viabilizar a operação com águas residuárias de baixa carga orgânica e em escalas maiores. O esquema do ASBR, em escala de bancada, utilizado nos experimentos é apresentado na Figura 5.5.

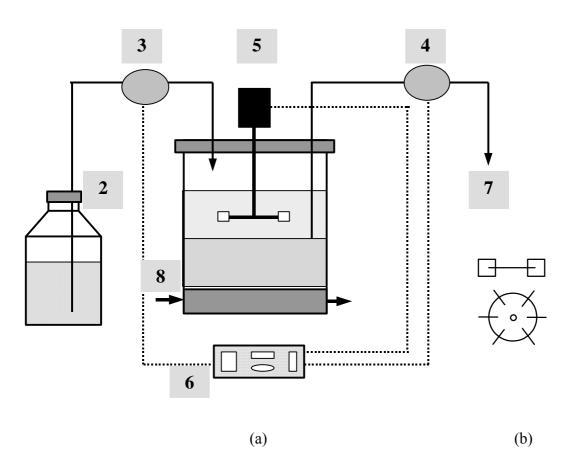


Figura 5.5. Esquema de reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais, contendo biomassa granulada e agitado mecanicamente (adaptado de Rodrigues *et al.*, 2003). (a) Reator, (b) Detalhe do impelidor. (1) Reator – Bioflo II - New Brunswick Scientific, (2) Reservatório de água residuária, (3) Bomba de alimentação, (4) Bomba de descarga, (5) Sistema de agitação – motor, eixo e impelidor, (6) Unidade de controle – temporizadores, (7) Efluente, (8) Sistema de controle de temperatura.

117

Foram gerados dois artigos a partir dos experimentos com o ASBR:

## Artigo ASBR/ASBBR 7

Título: Influence of Agitation Rate on the Performance of an Anaerobic Sequencing Batch

Reactor Containing Granulated Biomass Treating Low-Strength Wastewater

Autores: José Alberto D. Rodrigues, Suzana M. Ratusznei, Eduardo F. M. Camargo e

Marcelo Zaiat

Periódico: Advances in Environmental Research

Volume/número: 7/2 - Páginas: 405-410 - Ano de Publicação: 2003

## Artigo ASBR/ASBBR 8

**Título**: Fed-Batch and Batch Operating Mode Analysis of a Stirred Anaerobic Sequencing

Reactor with Self-Immobilized Biomass Treating Low-Strength Wastewater

Autores: José Alberto D. Rodrigues, Suzana M. Ratusznei e Marcelo Zaiat

Periódico: Journal of Environmental Management

Volume/número: 69/2 - Páginas: 193-200 - Ano de Publicação: 2003

O mesmo reator foi utilizado nos dois trabalhos, com volume total de 5 litros e com impelidor tipo turbina com seis pás planas. Água residuária sintética, contendo carboidratos, lipídeos e proteínas, com DQO de aproximadamente 500 mg. $\ell^{-1}$ , foi utilizada nos dois trabalhos. Nos dois casos, o reator foi previamente inoculado com lodo já granulado, proveniente de reator UASB.

No primeiro trabalho foi investigada a influência da intensidade de agitação sobre o desempenho e estabilidade do processo. Para ciclo de 8 horas, foi fixado tempo de enchimento de 7 minutos, tempo de sedimentação de 30 minutos, sendo 13 minutos para descarga do efluente tratado. A cada ciclo, 2 litros de efluente era descarregado e o mesmo volume de água residuária sintética, fornecido.

O reator foi operado a 30°C, inicialmente sem agitação e, posteriormente, com agitação de 50 rpm por 29 dias, 75 rpm por 41 dias e, finalmente, a 25 rpm por 30 dias. Os resultados globais, considerando os valores de matéria orgânica na alimentação e descarga, indicaram que o reator apresentou melhor condição operacional quando implementada agitação de 50 rpm, com eficiência em redução de DQO de 80%, baseado em amostras brutas. Eficiências de 74% e de 76% foram obtidas quando o reator foi operado com intensidades de agitação de 25 e 75 rpm, respectivamente.

Se for considerada a redução da DQO com base em amostras filtradas, praticamente não foram observadas alterações nos sistemas agitados (de 86% para 75 rpm e de 88% para as outras duas condições). Assim, o grande diferencial no desempenho global do processo estava associado à formação de biomassa floculenta quando a rotação foi insuficiente (25 rpm) ou excessiva (75 rpm).

Quando o reator foi operado sem agitação, as eficiências foram sempre bem menores que as observadas nos sistemas agitados, 68% e 80% com base em amostras brutas e filtradas, respectivamente. Esse resultado indica a necessidade de agitação no ASBR como forma de otimização de desempenho.

A análise cinética, com base em perfis temporais de concentração de matéria orgânica, indicou que as maiores velocidades de consumo de substrato foram obtidas quando a rotação de 50 rpm foi aplicada, confirmando o melhor desempenho sob essa condição operacional. Dessa forma, no ASBR contendo biomassa granulada há possibilidade de otimização da freqüência de agitação aplicada.

No segundo trabalho, avaliou-se a influência do tempo de enchimento do reator no desempenho e estabilidade do processo. O reator foi operado a 30°C, com intensidade de agitação fixada em 50 rpm, com base no primeiro trabalho, e com tempos de enchimento de 6, 60, 120, 240 e 320 minutos para ciclo total de 6 horas. O tempo de sedimentação foi de 30 minutos em todos os experimentos.

Os resultados indicaram que a eficiência em remoção de matéria orgânica decresceu na medida em que o tempo de enchimento foi aumentado. Valor médio de redução da DQO de 81% foi obtido para o ensaio em batelada (enchimento em 6 minutos) e 73% para o sistema em batelada alimentada (tempo de enchimento de 320 minutos). De qualquer forma, as concentrações de matéria orgânica no efluente foram baixas para todas as estratégias de alimentação, indicando que a adoção de qualquer estratégia seria alternativa viável. Esse resultado tem grande importância tecnológica, pois, na prática, os tempos de enchimento podem ser variáveis e, nesses casos, o processo responderia com eficiências adequadas e com estabilidade.

No ASBR contendo biomassa granulada não foi observada formação de material polimérico produzido pelos microrganismos, como constatado no ASBR com agitação mecânica quando operado com diferentes tempos de enchimento. Dessa forma, as hipóteses levantadas para justificar a excreção de material polimérico podem estar corretas, uma vez que, no caso do ASBR, a biomassa esteve sempre em contato com o meio líquido. No entanto, a produção de EPS pode estar relacionada com o material suporte utilizado.

Este ponto deve ser elucidado em futuras pesquisas.

Os estudos cinéticos, com ajuste de modelo de primeira ordem com residual (equação 5.2), indicaram o aumento do parâmetro cinético aparente de primeira ordem com o aumento do tempo de enchimento, provavelmente pela melhor mistura obtida com menor volume. Como o parâmetro cinético é aparente, a melhor mistura pode resultar em maiores velocidades de transferência de massa e, conseqüentemente, em maiores velocidades globais de conversão.

# 5.4 Perspectivas e Potencial para Aplicação

Os estudos com os reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais indicaram que essa configuração de reator é promissora para aplicação em escalas maiores. Trabalho realizado por Sarti *et al.* (2002) indica a potencialidade de aplicação desta configuração em escala piloto, aplicada ao tratamento de esgoto sanitário.

A flexibilidade operacional e a possibilidade de maior controle sobre o processo demonstraram ser as principais qualidades do ASBR e ASBBR. Os ensaios realizados com as três configurações em escala de bancada permitem afirmar, com segurança, que o investimento em pesquisas nesse tipo de configuração é compensador e deve ser mantido.

Uma comparação preliminar entre as configurações estudadas pode ser feita com os dados cinéticos obtidos no tratamento de água residuária complexa (contendo carboidratos, lipídeos e proteínas) a 30°C. O parâmetro cinético aparente de primeira ordem variou de 0,78 a 1,7 h<sup>-1</sup> para o ASBR com agitação mecânica, de 1,2 a 2,0 h<sup>-1</sup> para o ASBR com recirculação da fase líquida e de 0,051 a 1,2 h<sup>-1</sup> para o ASBR com biomassa granulada. Essa comparação foi feita com base nos sistemas submetidos à agitação e deve ser analisada com cautela, pois as condições de agitação são distintas em cada reator. No entanto, preliminarmente podem ser observados os maiores valores da constante cinética aparente obtidas para o ASBBR com recirculação da fase líquida, justamente o reator que, provavelmente, representará menor consumo energético para agitação. No entanto, este tipo de configuração será, certamente, a mais complexa para aplicação em escalas maiores devido a aspectos construtivos.

As concentrações residuais de matéria orgânica, como DQO, obtidas para cada reator não foram muito diferentes para os reatores sob agitação, atingindo valores entre 38 e 60 mg.Γ¹ para o ASBBR com recirculação da fase líquida, entre 50 e 60 mg.Γ¹ para o ASBBR com agitação mecânica e entre 60 e 70 mg.Γ¹ para o ASBR com biomassa auto-

imobilizada. Deve ser ressaltado que este último sistema foi ensaiado com biomassa já granulada, proveniente de reator UASB, sendo, portanto, os resultados obtidos dependentes de adequada auto-imobilização da biomassa e de manutenção da estrutura dos grânulos.

A operação dos reatores, com abertura para atmosfera, parece não ter afetado desempenho e estabilidade. Nos sistemas originais, propostos pelo grupo da Universidade de Iowa (Figura 5.1), a bolsa de acúmulo do biogás serve para operacionalizar sua recirculação e para evitar entrada de oxigênio, o que poderia ser prejudicial para o processo anaeróbio. Em trabalhos mais recentes, o potencial de oxido-redução tem sido acompanhado ao longo do ciclo e valores muito baixos são obtidos logo após o enchimento do sistema, indicando que o oxigênio é consumido rapidamente por organismos facultativos. Apenas sob intensidades de agitação muito altas há a possibilidade de aeração efetiva do meio no reator. Assim, a bolsa de gás pode ser suprimida, implicando em facilidade de projeto em grande escala.

Os trabalhos com os reatores operados em bateladas seqüenciais deverão ser conduzidos com ênfase nos aspectos fundamentais, bem como tecnológicos com busca de aplicações potenciais para essa configuração. Alguns pontos que poderão ser abordados nas próximas pesquisas são:

- ✓ Avaliação de estratégias de agitação com implementação de intensidades variáveis ao longo do ciclo para otimização do consumo energético.
- ✓ Avaliação de aplicabilidade para tratamento de algumas águas residuárias de fácil e de difícil degradação.
- ✓ Exploração dos limites operacionais, principalmente em relação a cargas orgânicas aplicadas.
- ✓ Avaliação da aplicabilidade do sistema para remoção de tóxicos, principalmente com biomassa imobilizada em suporte inerte.
- ✓ Avaliação de outros materiais para aderência microbiana com base nos estudos já desenvolvidos e apresentados no Capítulo 4.
- ✓ Investigação dos principais parâmetros para aumento de escala, com ênfase na busca de relações entre intensidades de agitação em escalas menores e maiores.
- ✓ Avaliação de diferentes tipos de impelidores e a relação com desempenho e consumo energético.
- ✓ Avaliação de sistemas periodicamente aerados com objetivos de remoção de matéria orgânica residual e para remoção de nutrientes.

Muitos destes temas já estão sendo estudados pelos grupos de pesquisa envolvidos com resultados que certamente contribuirão para o rápido desenvolvimento dessa alternativa de tratamento de águas residuárias.

## 5.5 Referências Bibliográficas

- Borges, A. C.; Siman, R. R.; Rodrigues, J. A. D.; Ratusznei, S. M.; Zaiat, M.; Foresti, E.; Borzani, W. (2003) Stirred Anaerobic Sequencing Batch Reactor Containing Immobilized Biomass: A Behavior Study when Submitted to Different Fill Times. In: Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Biofilm Systems (CD ROM), Cape Town, África do Sul.
- Camargo, E. F. M. (2000) Tratamento Anaeróbio de Águas Residuárias, em Batelada, com Microrganismos Imobilizados e Circulação da Fase Aquosa. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento EESC/USP. 207 p.
- Dague R. R.; Habben C. E.; Pidaparti, S. R. (1992) Initial Studies on the Anaerobic Sequencing Batch Reactor. *Water Science and Technology*, 26: 2429-2432.
- Hirl R. J. & Irvine R. L. (1996) Reductive Dechlorination of Perchloroethylene (PCE) Using Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactors (AnSBBR). In: 51st Purdue Ind. Waste Conference Proceedings, Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, USA, pp. 289-295.
- Hollopeter J. A. & Dague R. R. (1994) Anaerobic Sequencing Batch Reactor Treatment of Landfill Leachate. In: 49th Purdue Ind. Waste Conference Proceedings, Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, USA.
- Miqueleto, A. P. (2003) Comportamento de Reator Anaeróbio Operado em batelada Seqüencial Contendo Biomassa Imobilizada e Submetido a Aumento Progressivo da Concentração de Substrato de Fácil Degradação. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento EESC/USP. 91 p.
- Ratusznei, S. M.; Rodrigues, J. A. D.; Camargo, E. F. M.; Zaiat, M.; Borzani, W. (2000) Feasibility of a Stirred Anaerobic Sequencing Batch Reactor Containing Immobilized Biomass for Wastewater Treatment. *Bioresource Technology*, 75: 127-132.

- Rodrigues, J. A. D.; Ratusznei, S. M.; Zaiat, M. (2003) Fed-Batch and Batch Operating Mode Analysis of a Stirred Anaerobic Sequencing Reactor with Self-Immobilized Biomass Treating Low-Strength Wastewater. *Journal of Environmental Management*, 69: 193-200.
- Roszak, D. B. & Colwell, R. R. (1987) Survival Strategies of Bacterial in the Natural Environment. *Microbiological Reviews*, 51: 365-379.
- Sarti, A.; Garcia, M. L.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2002) Avaliação do Desempenho do Reator Anaeróbio em Batelada com Biomassa Imobilizada no Tratamento de Esgoto Sanitário. In: Memorias del VII Taller y Simposio Latinoamericano Sobre Digestión Anaerobia, Mérida, México, v. 2, pp. 111-114.