



**Campus de São Carlos**

TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA PARCIALMENTE  
SOLÚVEL EM REATOR ANAERÓBIO EM BATELADA  
SEQÜENCIAL CONTENDO BIOMASSA IMOBILIZADA E  
AGITAÇÃO MECÂNICA: ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA  
INTENSIDADE DE AGITAÇÃO E DO TAMANHO DE  
BIOPARTÍCULA

**SAMANTHA CRISTINA DE PINHO**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**



**ESCOLA DE ENGENHARIA  
DE SÃO CARLOS**

SAMANTHA CRISTINA DE PINHO

**TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA  
PARCIALMENTE SOLÚVEL EM REATOR ANAERÓBIO  
EM BATELADA SEQUENCIAL CONTENDO BIOMASSA  
IMOBILIZADA E AGITAÇÃO MECÂNICA: ANÁLISE DA  
INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE DE AGITAÇÃO E DO  
TAMANHO DE BIOPARTÍCULA**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

**EXEMPLAR REVISADO**

Data de entrada no Serviço.....03/09/04.....

Ass.:..........

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

**ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO ZAIAT**

DEDALUS - Acervo - EESC



31100047331

São Carlos, SP  
2004



Class.	TESE EESC
Cott.	4460+
Tombo	T229/04
Sysno	1395572

EXEMPLO DE TITULO

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

P654t Pinho, Samantha Cristina de  
Tratamento de água residuária parcialmente solúvel em reator anaeróbico em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada e agitação mecânica : análise da influência da intensidade de agitação e do tamanho de biopartícula / Samantha Cristina de Pinho. -- São Carlos, 2004.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2004.  
Área: Hidráulica e Saneamento.  
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Zaiat.

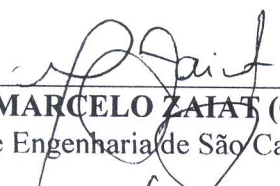
1. Tratamento de água residuária. 2. Processo anaeróbico. 3. Reator operado em bateladas seqüenciais. 4. Biomassa imobilizada. 5. Água residuária parcialmente solúvel. 6. Resíduo de suinocultura. I. Título.




## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **SAMANTHA CRISTINA DE PINHO**

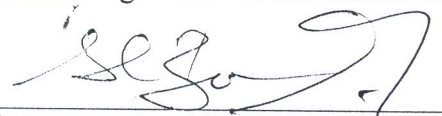
Tese defendida e julgada em 09-06-2004 perante a Comissão Julgadora:

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

Aprovada

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Titular **EUGÊNIO FORESTI**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)


APROVADA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. **ALBERTO COLI BADINO JUNIOR**  
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)


Aprovada

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. **CARLOS AUGUSTO DE LEMOS CHERNICHARO**  
(Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG)

Aprovada

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. **LUIZ FERNANDO DE ABREU CYBIS**  
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS)

APROVADO

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia (Hidráulica e Saneamento)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Associado **MURILO ARAUJO ROMERO**  
Vice-Presidente da Comissão de Pós-Graduação, em exercício.



*Um dia disse o Olho: "Vejo, além destes vales, uma montanha velada pela cerração azul. Não é bela?". O Ouvido pôs-se a escutar e, depois de ter escutado atentamente durante algum tempo, disse: "Mas onde há qualquer montanha? Não ouço".*

*Então a Mão falou: "Estou tentando em vão senti-la ou tocá-la e não encontro montanha alguma". E o Nariz disse: "Não há montanha alguma. Não sinto o cheiro". O Olho voltou-se para o outro lado e todos começaram a conversar sobre sua estranha alucinação, e diziam: "Há alguma coisa errada com ele!".*

(Gibran Khalil Gibran)

*"Devemos aceitar nossa existência tão inteiramente quanto possível. Tudo, mesmo o inconcebível, deve nela ser possível. No fundo, esta é a única coragem que nos é exigida: a de sermos corajosos perante o mais estranho, o mais singular, o mais inexplicável que encontrarmos."*

(Rainer Maria Rilke)

*"Um coração  
de mel de melão,  
de sim e de não,  
Parece um bichinho  
no sol de manhã,  
novelo de lã...  
No ventre da mãe  
bate o coração  
de **CLARA, ANA,**  
e quem mais chegar  
Água, terra, fogo e ar..."*

*(Joyce)*

*Para minha pequena e doce  
**ANA CLARA,**  
que me ensina coisas lindas todos os dias.*

e

*Para o meu grande amor e companheiro de todas as horas  
**ROGERS**  
que também vem me ensinando coisas lindas há tantos anos.*

## Agradecimentos

Ao Prof. Marcelo Zaiat, pela amizade, orientação segura e pelo exemplo de dedicação ao trabalho, competência e honestidade. Acima de tudo, sou imensamente grata pelo enorme incentivo que me foi dado e pela confiança em mim depositada durante todo este trabalho.

Ao Prof. Eugenio Foresti, pela oportunidade de iniciar este trabalho de doutorado e também pelo grande exemplo profissional, que hei de levar comigo pela vida afora.

À Elizabeth de Mattos Moraes (Beth) e à Maria Angela Talarico Adorno (Janja) pela grande amizade, pela enorme ajuda no laboratório (e em tantas outras coisas!) - e pelos conselhos sobre a vida...

Aos professores Suzana Maria Ratusznei e José Alberto Domingues Rodrigues (Escola de Engenharia Mauá) pela revisão dos artigos e pelas boas sugestões (à Suzana também meu agradecimento pelas boas risadas na Austrália...).

À Prof<sup>a</sup> Maria Bernadete Varesche, pela amizade, pelo exemplo de dedicação à pesquisa e ao trabalho, pelo incentivo constante e pela disposição em ajudar (nos mais variados assuntos e problemas!).

À minha grande amiga e companheira de laboratório Giovana Tommaso, pela amizade, pela enorme ajuda e presença indispensável em vários momentos importantes de minha vida, e pelo exemplo de coragem e alegria.

Aos grandes amigos Fernandão, Douglas, Selma Cubas, Edson Rivelino, Márcio Barboza, André Campos, Luciana Mendonça, Neyson, Claudião, Cássia, Mércia, Katt Lapa, Luis Hamilton, Karina e Valmir.

À Bruna Soares Fernandes, pela inestimável ajuda com as análises na etapa de testes com resíduo de suinocultura, e claro - pelas boas risadas!



Aos companheiros de jornada no LPB: Flávia, Betão, Arnaldo, Valquíria, Sávia, Dirlane, Ari, Andréa Buzzini, Eduardo Cattony, Estela, Larissa, Ana Paula Miqueleto, Isabel, Fábio, Dalva, Luís, Gunther, Sidney, Sandra, Júlia, Iolanda, Márcia Damianovic, Luana, Leonídia e Cristina.

Ao Ariovaldo José da Silva (Ari), que gentilmente cedeu seu reator para que eu pudesse começar meus experimentos.

À Ana Paula Paim, sempre prestativa e competente, pela ajuda com as análises no LATAR.

À Eloisa Pozzi Gianotti pela ajuda com a microscopia ótica.

Ao Prof. Dr. Alberto Coli Badino Jr. (Cebola), do DEQ/UFSCar, pelo grande auxílio nos experimentos para determinação da potência dissipada no líquido.

Às minhas grandes companheiras de vida, Ana Cristina e Marcia, pela força constante e amizade de tantos anos.

Aos meus pais, João e Sônia, e aos meus queridos irmãos, Ágatha e Allan, por serem a melhor família que alguém poderia ter no mundo.

À minha sogra Maria, por me ajudar tanto com a pequena Ana Clara.

À FAPESP, pelo financiamento do projeto e pela concessão da bolsa de estudos.

# SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS	i
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Aspectos importantes no desenvolvimento de biorreatores para tratamento anaeróbio de águas residuárias	5
3.2. Reatores anaeróbios operados em batelada seqüencial (ASBR – <i>anaerobic sequencing batch reactor</i> )	6
3.2.1. Princípio de funcionamento e utilizações preferenciais	6
3.2.2. Evolução e exemplos de aplicação dos reatores anaeróbios em batelada	8
3.3. Degradação anaeróbia de águas residuárias contendo matéria orgânica particulada	19
3.3.1. Águas residuárias de suinocultura: problemática e alternativas de tratamento por processos anaeróbios	23
3.4. Aspectos importantes sobre sistemas mecanicamente agitados	26
3.4.1. Intensidade e tempo de mistura	26
3.4.2. Parâmetros básicos importantes na hidrodinâmica de biorreatores	28
3.4.3. Agitação mecânica em sistemas contendo material particulado	30

3.5. Considerações finais	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. Descrição geral dos experimentos	35
4.2. Montagem experimental	36
4.3. Águas residuárias	39
4.4. Suporte para imobilização da biomassa anaeróbia	41
4.5. Inóculos	42
4.6. Métodos analíticos e exames	43
4.6.1. Análises físico-químicas	43
4.6.2. Análise dos substratos (componentes) específicos (proteínas, carboidratos, lipídios e ácidos graxos voláteis)	44
4.6.3. Quantificação da biomassa aderida no material suporte	46
4.6.4. Exames microbiológicos	46
4.7. Procedimentos experimentais e tratamento dos dados	47
4.7.1. Ensaios hidrodinâmicos (Etapa 1)	47
4.7.2. Avaliação das resistências à transferência de massa (Etapas 2 e 3)	48
4.7.3. Ensaios para determinação da potência dissipada no líquido	50
4.7.4. Operação do reator com resíduo de suinocultura (Etapa 4)	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1. Etapa 1 - Determinação do tempo de mistura	52
5.2. Etapa 2 - Análise da resistência à transferência de massa externa	59
5.2.1. Monitoramento da etapa de partida	59
5.2.2. Efeito da intensidade de agitação e do tipo de impelidor na cinética de degradação da matéria orgânica	60
5.2.3. Análise das velocidades de consumo de substrato	73
5.2.4. Análise energética do processo de agitação mecânica	74



5.2.5. Exames microbiológicos	79
5.3. Etapa 3 - Análise da influência do tamanho de biopartícula na degradação da matéria orgânica - resistência à transferência de massa intraparticular	84
5.3.1. Monitoramento da etapa de partida	84
5.3.2. Efeito do tamanho de biopartícula na cinética de degradação da matéria orgânica	85
5.4. Etapa 3 - Operação com resíduo de suinocultura	96
5.4.1. Exames microbiológicos	105
6. CONCLUSÕES	111
7. SUGESTÕES	115
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $C$  = pH medido no tempo  $t$  (obtenção do tempo de mistura)  
 $C_f$  = pH final (obtenção do tempo de mistura)  
 $C_0$  = pH inicial (obtenção do tempo de mistura)  
 $d_p$  = tamanho de aresta de biopartícula cúbica  
 $d$  = comprimento do braço de ligação do eixo de agitação ao dinamômetro  
 $D_p$  = diâmetro de partícula  
 $D_{ef}$  = difusividade efetiva  
 $F$  = força exercida pelos impelidores no meio líquido  
 $k_1^{app}$  = constante cinética aparente de primeira ordem  
 $k_{1F}^{app}$  = constante cinética aparente de primeira ordem para DQO filtrada  
 $k_{1SS}^{app}$  = constante cinética de primeira ordem aparente para DQO suspensa  
 $k_{1T}^{app}$  = constante cinética aparente de primeira ordem para DQO total  
 $M$  = torque  
 $N$  = intensidade de agitação  
 $N_i$  = fluxo molar  
 $P$  = potência dissipada no líquido  
 $S$  = concentração de substrato no tempo  $t$   
 $S_0$  = concentração inicial de substrato, como DQO  
 $S_R$  = concentração residual de substrato, como DQO  
 $S_{RF}$  = concentração residual de substrato, como DQO filtrada  
 $S_{RSS}$  = concentração residual de substrato, como DQO suspensa  
 $S_{RT}$  = concentração residual de substrato, como DQO total  
 $\tau$  = constante do modelo de 1ª ordem (obtenção do tempo de mistura)  
 $t_c$  = termo de deslocamento de tempo  
 $t_d$  = tempo de atraso  
 $t_{mist}$  = tempo total de mistura  
 $t$  = tempo  
 $t_0$  = tempo inicial  
 $V$  = volume de líquido no reator  
 $X$  = concentração de microrganismos

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AB – alcalinidade a bicarbonato
- AGV – ácidos graxos voláteis
- AVT – ácidos voláteis totais
- ASBR – anaerobic sequencing batch reactor
- ASBBR – anaerobic sequencing batch biofilm reactor
- COV – carga orgânica volumétrica
- DP – densidade de potência
- DQO – demanda química de oxigênio
- DQO<sub>F</sub> – demanda química de oxigênio de amostras filtradas (filtrado resultante de filtração com membrana de 1,2 µm)
- DQO<sub>SS</sub> – demanda química de oxigênio devida aos sólidos em suspensão (retida em filtração com membrana de 1,2 µm)
- DQO<sub>T</sub> – demanda química de oxigênio total
- EP – espuma de poliuretano
- EPS – polímeros extracelulares
- HAc – ácido acético
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- PCE – percloroetileno
- POR – potencial de oxidação-redução
- rpm – rotações por minuto
- SS – sólidos suspensos
- SSV – sólidos suspensos voláteis
- SST – sólidos suspensos totais
- ST – sólidos totais
- SV – sólidos voláteis
- SVT – sólidos voláteis totais
- TDH – tempo de detenção hidráulica
- UASB – upflow anaerobic sludge blanket reactor
- UASR – upflow anaerobic sludge blanket removal reactor



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Esquema de reator contendo biomassa imobilizada com recirculação da fase líquida empregado por CAMARGO <i>et al.</i> (2002)	16
Figura 3.2: Esquema de reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais, agitado mecanicamente, contendo biomassa imobilizada (RATUSZNEI <i>et al.</i> , 2000)	17
Figura 3.3: Representação esquemática da relação entre a intensidade e o tempo de mistura ( $t_c$ = tempo de circulação; $t_m$ = tempo de mistura) (VAN'T RIET e TRAMPER, 1997)	27
Figura 3.4: Alguns tipos de impelidores (BORZANI, 1975)	29
Figura 3.5: Padrões de escoamento em reatores com chicana (BORZANI, 1975)	29
Figura 4.1: Fluxograma das etapas experimentais do trabalho de doutorado	36
Figura 4.2: Esquema da instalação experimental	37
Figura 4.3: Detalhe do cesto que contém a biomassa	38
Figura 4.4: Impelidores tipo turbina utilizados	39
Figura 4.5: Morfologia dos alvéolos de amostras de espuma de poliuretano do mesmo tipo que a utilizada no experimento	42
Figura 4.6: Seqüência de operações (filtrações em membranas) para obtenção das frações de DQO utilizadas no trabalho	44
Figura 5.1: Ensaios hidrodinâmicos - curvas de decaimento de pH para impelidor tipo hélice.	54
Figura 5.2: Ensaios hidrodinâmicos - curvas de decaimento de pH para impelidor tipo turbina com lâminas planas	55
Figura 5.3: Ensaios hidrodinâmicos - curvas de decaimento de pH para impelidor tipo turbina com lâminas planas inclinadas	56
Figura 5.4: Ensaios hidrodinâmicos - curvas de decaimento de pH para impelidor tipo turbina com lâminas curvas	57
Figura 5.5: Tempo de mistura em função da intensidade de agitação, para os quatro impelidores tipo turbina	58
Figura 5.6: Perfis temporais de DQO para o impelidor turbina tipo hélice	61
Figura 5.7: Perfis temporais de DQO para o impelidor turbina tipo lâminas planas	62
Figura 5.8: Perfis temporais de DQO para o impelidor turbina tipo lâminas planas inclinadas	63
Figura 5.9: Perfis temporais de DQO para o impelidor turbina tipo lâminas curvas	64
Figura 5.10: Variação das constantes cinéticas de primeira ordem aparentes com a intensidade de agitação	66
Figura 5.11: Perfis temporais de POR	70

Figura 5.12: Variação das concentrações residuais de substrato (como DQO) com a intensidade de agitação	72
Figura 5.13: Variação da densidade de potência com a intensidade de agitação	76
Figura 5.14: Razão DQO degradada / energia consumida	78
Figura 5.15: Exemplos de morfologias predominantes na operação do reator em batelada com impelidor tipo hélice	80
Figura 5.16: Exemplos de morfologias predominantes na operação do reator em batelada com impelidor tipo turbina com lâminas planas	81
Figura 5.17: Exemplos de morfologias predominantes na operação do reator em batelada com impelidor tipo turbina com lâminas planas inclinadas	82
Figura 5.18: Exemplos de morfologias predominantes na operação do reator em batelada com impelidor tipo turbina com lâminas curvas	83
Figura 5.19: Perfis temporais de decaimento de DQO	86
Figura 5.20: Variação das constantes cinéticas de primeira ordem aparentes com o tamanho de biopartícula	87
Figura 5.21: Variação das concentrações residuais de substrato (como DQO) com o tamanho de biopartícula	88
Figura 5.22: Perfis temporais de concentração dos substratos individuais	90
Figura 5.23: Perfis temporais de AGV	93
Figura 5.24: Perfis temporais de POR para os diferentes tamanhos de biopartícula	94
Figura 5.25: Desempenho do reator em relação ao consumo de DQO	96
Figura 5.26: Concentrações de ácidos voláteis totais (como ácido acético)	97
Figura 5.27: Concentrações de sólidos	97
Figura 5.28: Desempenho do reator em relação à produção de nitrogênio amoniacal	99
Figura 5.29: Perfis temporais de DQO para ensaio com resíduo de suinocultura	99
Figura 5.30: Perfis temporais dos substratos individuais, para ensaio com resíduo de suinocultura	101
Figura 5.31: Perfis de concentração de ácidos graxos voláteis para ensaio com resíduo de suinocultura	103
Figura 5.32: Detalhes do reator ao final da operação com resíduo de suinocultura	104
Figura 5.33: Exemplos de morfologias predominantes na análise microbiológica do 25º ciclo, no ensaio com resíduo de suinocultura	106
Figura 5.34: Exemplos de morfologias predominantes na análise microbiológica do 55º ciclo (superfície do cesto) – microscopia ótica, do ensaio com resíduo de suinocultura	107

Figura 5.35: Exemplos de morfologias predominantes na análise microbiológica do 55° 108 ciclo (parte intermediária do cesto) – microscopia ótica, no ensaio com resíduo de suinocultura

Figura 5.36: Exemplos de morfologias predominantes na análise microbiológica do 55° 109 ciclo (fundo do cesto) – microscopia ótica, no ensaio com resíduo de suinocultura

Figura 5.37: Exemplos de morfologias predominantes na análise microbiológica do 55° 110 ciclo – MEV, no ensaio com resíduo de suinocultura



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Aplicações do ASBR e suas modificações encontradas na literatura	9
Tabela 4.1: Composição média da água residuária sintética utilizada (fonte: Nestlé)	40
Tabela 4.2: Características do resíduo de suinocultura (diluído) utilizado	41
Tabela 4.3: Tamanho de poros encontrados na espuma de poliuretano utilizada nos experimentos (certificado CCDM 02/003279)	41
Tabela 4.4: Tamanhos de aresta dos cubos de poliuretano utilizados em cada etapa experimental	42
Tabela 4.5: Intervalos de intensidade de agitação testados para cada tipo de impelidor	49
Tabela 5.1: Tempos de mistura para os quatro tipos de impelidores (em segundos).	
Tabela 5.2: Valores médios dos parâmetros de monitoramento durante a etapa de partida, para os quatro tipos de impelidores	58
Tabela 5.3: Valores calculados das constantes cinéticas aparentes e das concentrações residuais de DQO, para os quatro tipos de impelidores, pela expressão cinética modificada de primeira ordem (Equação 4.4)	65
Tabela 5.4: Variação da densidade de potência dissipada no líquido com a intensidade de agitação, para cada tipo de agitador	75
Tabela 5.5: Valores máximos das constantes cinéticas aparentes e as densidades de potência associadas	76
Tabela 5.6: Variação da razão DQO consumida/energia consumida com a intensidade de agitação, para cada tipo de agitador	77
Tabela 5.7: Desempenho do reator durante a fase de partida, para os diferentes tamanhos de biopartícula	84
Tabela 5.8: Valores de $k_1^{app}$ e $S_R$ para as frações de DQO (total, filtrada e suspensa) calculados pelo modelo de primeira ordem com residual	87
Tabela 5.9: Velocidades iniciais de consumo de substrato para cada tamanho de biopartícula	88
Tabela 5.10: Coeficientes cinéticos aparentes para os substratos individuais (proteínas, carboidratos e lipídios)	91
Tabela 5.11: Biomassa presente no reator (expressa como sólidos voláteis – SV)	94
Tabela 5.12: Valores dos parâmetros cinéticos resultantes do ajuste da curva S/X por tempo	94
Tabela 5.13: Valores mínimos, máximos e médios de eficiência de remoção de sólidos totais e suspensos durante o ensaio com resíduo de suinocultura	98



Tabela 5.14: Valores dos coeficientes cinéticos aparentes (para DQO) obtidos nos ajustes 100  
com as funções de primeira ordem modificadas, para o ensaio com resíduo de suinocultura

Tabela 5.15: Valores dos coeficientes cinéticos aparentes (para carboidratos, proteínas e 102  
lipídios) obtidos nos ajustes com as funções de primeira ordem modificadas, para o ensaio  
com resíduo de suinocultura

## RESUMO

PINHO, S.C. (2004). Tratamento de água residuária parcialmente solúvel em reator anaeróbio em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada e agitação mecânica: análise da influência da intensidade de agitação e do tamanho de biopartícula. 128 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Neste trabalho de doutorado utilizou-se um reator anaeróbio em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada em matrizes cúbicas de espuma de poliuretano e agitação mecânica, com volume total de 5.5 l e volume útil de 4.5 l. A agitação do meio líquido foi realizada com quatro tipos de impelidores (turbina tipo hélice, lâminas planas, lâminas planas inclinadas e lâminas curvas, testados individualmente, sempre em número de 3), com 6 cm de diâmetro. A pesquisa foi realizada em quatro etapas experimentais. A etapa 1 objetivou determinar o tempo de mistura no reator para cada tipo de impelidor, ou seja, o tempo necessário para que o meio líquido ficasse totalmente homogêneo. A etapa 2 objetivou selecionar o tipo de impelidor e a respectiva intensidade de agitação que garantisse a minimização da resistência à transferência de massa externa no sistema. As intensidades de agitação testadas variaram de 200 a 1100 rpm, dependendo do tipo de impelidor. A etapa 3 foi realizada com tipo de impelidor e intensidade de agitação definidos na etapa 2, mas variando-se o tamanho da biopartícula (0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 cm de aresta). O objetivo desta etapa foi selecionar o tamanho de biopartícula que minimizasse a resistência à transferência de massa interna. De posse das condições operacionais otimizadas (tipo de impelidor, intensidade de agitação e tamanho de partícula de suporte), a etapa 4 constituiu na aplicação das mesmas para o tratamento de um resíduo real, sendo escolhida água residuária de suinocultura.

Na etapa 1, os resultados mostraram que os tempos de mistura para todos os tipos de impelidores foram desprezíveis em relação ao tempo total de ciclo. A etapa 2 revelou tempos de partida muito curtos (cerca de 20 dias), em todas as condições testadas, sendo atingidas remoções de DQO próximas de 70%. Além disso, o tipo de impelidor exerceu grande influência na qualidade final do efluente, fato este claramente constatado quando as frações de DQO foram consideradas separadamente (filtrada e suspensa). De acordo com os resultados obtidos na etapa 3, o tamanho da biopartícula teve influência decisiva no desempenho do sistema, nas condições testadas. As velocidades de dissolução foram aparentemente influenciadas pelo empacotamento do leito de espuma, enquanto que o consumo da fração de DQO correspondente às amostras filtradas foi provavelmente influenciado por fatores mais complexos. Finalmente, o teste realizado com resíduo diluído de suinocultura demonstrou que a operação do reator em estudo para o tratamento deste tipo de água residuária é possível. Os dados operacionais mostraram que o reator permaneceu estável durante o período testado. A agitação mecânica provou ser eficiente para melhorar a degradação da DQO suspensa, um dos maiores problemas no tratamento deste tipo de água residuária.

Sendo assim, de acordo com os dados experimentais obtidos ao longo do trabalho, pode-se afirmar que a agitação em reatores em batelada mostrou-se importante não somente para proporcionar boas condições de mistura ou melhorar a transferência de massa na fase líquida, mas também para melhorar a solubilização da matéria orgânica particulada, melhorando as velocidades de consumo de matéria orgânica.

Palavras-chave: tratamento de água residuária, processo anaeróbio, reator operado em bateladas seqüenciais, biomassa imobilizada, água residuária parcialmente solúvel, resíduo de suinocultura.



## ABSTRACT

PINHO, S.C. (2004). Treatment of partially soluble wastewater in an anaerobic sequencing batch reactor with immobilized biomass and mechanical stirring: analysis of the influence of agitation rate and bioparticle size. 128 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The bench-scale anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass and provided with mechanical stirring employed in this work had total and useful volumes of 5.5 and 4.5 l, respectively. The biomass was immobilized on cubic polyurethane foam matrices, and the agitation of the liquid medium was provided by four types of impellers (propeller, flat-blade, pitched-blade and curved-blade turbines, individually tested, always in a set of three), with 6 cm of diameter. The research was divided into 4 experimental steps. The first one aimed at determining the mixing time in the reactor for each sort of impeller, i.e., the time necessary for the system to be completely homogenized. As for the second step, its objective was to choose the sort of impeller and the agitation rate suitable for minimizing the external mass-transfer resistance. The agitation rates tests ranged from 200 to 1100 rpm, depending on the impeller type. The step 3 was carried out utilizing the chosen impeller and agitation rate, but varying the bioparticle size (0.5, 1.0, 2.0 and 3.0 cm of side). The aim of these experiments was to determine the bioparticle size that minimized the solid-phase mass transfer. Using these optimized operational conditions (type of impeller and bioparticle size), the step 4 consisted of the utilization of them in the treatment of a real wastewater (diluted swine manure).

As for the results, step 1 showed the mixing times were very low compared to the total cycle times employed in the experiments (8 and 24 h). Very short start-up periods were revealed by the second experimental part (about 20 days in average) for all conditions tested, and the removal efficiencies reached approximately 70%. Besides that, the impeller type exerted great influence on the final quality of the effluent, fact clearly observed when the COD fractions were analyzed separately (filtered and suspended). According to the data obtained in the step 3, the bioparticle size influenced decisively on the performance of the system, in the conditions tested. The bed packing apparently influenced the dissolution rates, whereas the consumption of the COD correspondent to the filtered samples was defined by more complex factors. Finally, the test with the diluted swine manure demonstrated that the operation of this reactor with this type of wastewater is feasible, as the operational data showed the reactor remained stable during all the period tested. The mechanical stirring proved to be efficient to improve the degradation of the suspended COD, one of the major problems in the treatment of this type of wastewater.

In this sense, according to the experimental data obtained in this work, it can be affirmed the mechanical stirring in anaerobic sequencing batch reactors showed to be not only important to provide good mixing conditions and improve the liquid phase mass transfer, but also to improve the solubilization of the particulate organic matter and increase the overall organic matter consumption rates.

Keywords: wastewater treatment, anaerobic process, anaerobic sequencing batch reactor, immobilized biomass, partially soluble wastewater, diluted swine manure.

## 1. INTRODUÇÃO

A biotecnologia de processos anaeróbios para tratamento de águas residuárias tem se desenvolvido intensamente com a introdução de reatores contendo biomassa imobilizada, sendo que esta imobilização pode ocorrer tanto através da formação de lodo granular quanto através de biofilmes aderidos a um material suporte. Durante o desenvolvimento de novas configurações de reatores, é essencial o estudo da cinética das reações biológicas que nele ocorrem, bem como dos fenômenos de transferência de massa. No caso de reatores com biomassa imobilizada, este último aspecto é fundamental, pois engloba tanto a transferência de massa externa quanto a interna à partícula de suporte e ao biofilme. Por sua vez, estes fenômenos são intimamente dependentes das condições hidrodinâmicas do reator. O fator determinante para que ocorra a degradação anaeróbia de forma satisfatória em reatores deste tipo é a inter-relação eficiente destes três aspectos básicos (hidrodinâmica, transferência de massa e cinética).

Por este motivo, justifica-se a importância dos estudos fundamentais para o desenvolvimento de novas configurações de reatores anaeróbios com biomassa fixa, como é o caso do reator anaeróbio em batelada contendo biomassa imobilizada em matrizes de espuma de poliuretano. A melhor compreensão destes fenômenos pode facilitar o projeto e estudos de aumento de escala, otimização e operação dos reatores.

A característica básica do reator em batelada, com fluxo descontínuo ou intermitente, é ser preenchido com água residuária no início e esvaziado ao final do processo. Dentre as aplicações possíveis para este tipo de configuração, encontram-se os trabalhos fundamentais que visam a elucidação de alguns fenômenos da degradação anaeróbia, devido à sua facilidade de instrumentação e controle. Além disso, o ASBR (*anaerobic sequencing batch reactor*) tem se mostrado adequado para diversas aplicações convencionais dos reatores anaeróbios, como, por exemplo, para o tratamento de esgoto sanitário (BODIK *et al.*, 2002; SARTI *et al.*, 2002), chorume (TIMUR e ÖZTURK, 1999), águas residuárias resultantes de atividades agroindustriais (NG *et al.*, 1989; DAGUE *et al.*, 1992; DUGBA e ZHANG, 1999;



RUIZ *et al.*, 2001; RUIZ *et al.*, 2002; MASSE *et al.*, 2003) e na degradação de compostos tóxicos (HIRL e IRVINE, 1997), entre outros.

Esta configuração de reator, bem como suas diversas modificações, vem recebendo maior atenção nos últimos anos. Duas linhas de pesquisa são propostas para possibilitar a utilização do ASBR em aplicações práticas: (1) estudos sobre a otimização de parâmetros operacionais em reatores com biomassa granular; (2) desenvolvimento de reatores contendo biomassa imobilizada em suportes inertes. O uso de suportes inertes contendo biofilmes aderidos assegura a retenção de biomassa no reator e elimina a etapa de sedimentação necessária no ASBR com biomassa suspensa, o que, por sua vez, diminui o tempo total de ciclo. Esta modificação do ASBR, contendo biomassa imobilizada em suportes inertes, é normalmente designada ASBBR (*anaerobic sequencing batch biofilm reactor*).

Diversos estudos têm demonstrado que a matéria orgânica em suspensão pode representar a maior parte da DQO total no esgoto sanitário, bem como em muitos outros tipos de águas residuárias, como aquelas provenientes de atividades agroindustriais, por exemplo. A natureza particulada de muitos resíduos tem sido normalmente ignorada na avaliação e na modelagem da atividade microbiana em reatores anaeróbios.

A natureza particulada de alguns substratos normalmente implica que a etapa hidrolítica é a limitante do processo de degradação anaeróbia. Algumas estratégias têm sido utilizadas para minorar o problema da limitação por esta fase da digestão anaeróbia, como, por exemplo, intensificação da retenção física das partículas e posterior utilização de sistemas de duas fases; aplicação do conceito de separação de resíduos; e a redução do tamanho de partícula. Esta última alternativa tem se mostrado uma técnica eficiente para o aumento da velocidade do tratamento anaeróbio. É amplamente sabido que a tratabilidade da água residuária depende fortemente da distribuição do tamanho das partículas de contaminantes, pois as velocidades de sedimentação, adsorção, difusão e das reações bioquímicas são influenciadas pelo tamanho das partículas de matéria orgânica.

Dentre os resíduos agroindustriais, os resultantes das atividades de suinocultura contêm alto teor de sólidos e alta carga poluente; em média, a carga orgânica poluidora “per capita” dos dejetos suínos é 250 vezes maior que a dos seres humanos. O grande volume de resíduos produzidos normalmente também é um fator complicador no seu tratamento. Vários tipos de reatores anaeróbios já foram utilizados com sucesso no tratamento de resíduos de suínos diluídos. Dentre eles, o ASBR contendo biomassa floculenta ou granular tem sido tradicionalmente empregado com sucesso. Entretanto, estes estudos não estão particularmente interessados em acelerar a etapa de hidrólise, embora esta fração da DQO

seja sabidamente a etapa limitante em muitos estudos sobre este tipo de água residuária, já que esta contém (em sua forma bruta) normalmente entre 0,5 e 3% de sólidos totais.

O reator anaeróbio em batelada contendo biomassa imobilizada em suporte inerte (ASBBR, do inglês *anaerobic sequencing batch biofilm reactor*), como matrizes de espuma de poliuretano, e homogeneizado por agitação mecânica pode ser uma alternativa para acelerar o processo de hidrólise no tratamento de águas residuárias que apresentam alta concentração de matéria orgânica particulada, uma vez que a agitação pode ajudar a diminuir mais rapidamente o tamanho das partículas de substrato.

Propôs-se, neste trabalho, a avaliação do desempenho de um reator anaeróbio em batelada seqüencial, contendo biomassa imobilizada e agitação mecânica, no tratamento de um substrato contendo matéria orgânica particulada. O emprego de agitação mecânica objetivou tanto a homogeneização do meio reacional quanto a redução do tamanho das partículas de matéria orgânica. Esta avaliação de desempenho foi realizada através da análise cinética do processo, em diversas condições operacionais, que visaram minorar a resistência à transferência de massa.

Esta redução da resistência à transferência de massa foi realizada através de testes com quatro tipos de impelidores (turbina tipo lâminas planas, lâminas planas inclinadas, lâminas curvas e hélice), com várias intensidades de agitação, visando primeiramente reduzir a resistência à transferência de massa na fase líquida (externa). Ao se obter uma condição operacional (tipo de impelidor e intensidade de agitação) considerada ótima, foram testados quatro diferentes tamanhos de partícula de suporte, objetivando minimizar os efeitos da resistência à transferência de massa na fase sólida (interna). A avaliação foi feita através dos valores dos coeficientes cinéticos obtidos, calculados a partir de perfis temporais de consumo de matéria orgânica (expressa como DQO). De posse destas condições operacionais ótimas (tipo de impelidor, intensidade de agitação e tamanho de partícula de suporte), as mesmas foram aplicadas em um teste de viabilidade da degradação de um resíduo real contendo alto teor de sólidos totais (resíduo de suinocultura).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste projeto de pesquisa foi o estudo da degradação anaeróbia de água residuária contendo alta concentração de matéria orgânica particulada em reator anaeróbio em batelada seqüencial com agitação mecânica e contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano.

### 2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

1. Desenvolvimento de metodologia para obtenção das melhores condições cinéticas do sistema, estudando-se um sistema-modelo (usando leite de soja como substrato), através das seguintes etapas:

- Determinação da característica hidrodinâmica do reator com a determinação do tempo de mistura;
- Avaliação da influência da resistência à transferência de massa na fase líquida sobre desempenho e estabilidade operacional;
- Avaliação da influência da resistência à transferência de massa intraparticular sobre desempenho e estabilidade operacional;

2. Avaliação do sistema no tratamento de um resíduo real com alta concentração de matéria orgânica particulada - água residuária de suinocultura - nas condições operacionais escolhidas de acordo com os resultados obtidos nas etapas anteriores.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aspectos importantes no desenvolvimento de biorreatores para tratamento anaeróbio de águas residuárias

A biotecnologia de processos anaeróbios para tratamento de águas residuárias tem se desenvolvido intensamente com a introdução de reatores contendo biomassa imobilizada. Esta imobilização pode ocorrer através da formação de lodo granular ou de um biofilme aderido a um material suporte. A principal vantagem destes reatores, em relação aos reatores com biomassa suspensa, é propiciar operação com tempos de retenção celular elevados, resultando em diminuição de volume e tornando-os, em grande parte dos casos, mais viáveis economicamente.

Apesar de o lodo granular e biofilmes aderidos serem, atualmente, alvos de numerosos estudos, parâmetros fundamentais para modelagem, simulação, otimização e aumento de escala de reatores anaeróbios heterogêneos não são frequentemente encontrados na literatura. Na verdade, a maior parte dos reatores biológicos tem sido projetada baseando-se em critérios empíricos. No entanto, a aplicação de tais critérios normalmente resulta em unidades não-otimizadas e até mesmo inadequadas para se atingir o objetivo proposto. Portanto, o desenvolvimento de critérios racionais é de extrema importância para o projeto, construção, modelagem, simulação e otimização deste tipo de processo.

Por sua vez, estes critérios somente podem ser adotados, na maioria dos casos, a partir do conhecimento dos fenômenos fundamentais reguladores do processo em estudo. Segundo LETTINGA (1995), no caso dos reatores anacróbios com biomassa imobilizada, é de extrema importância conhecer e entender tanto os aspectos tecnológicos destes reatores quanto bioquímicos e microbiológicos envolvidos na digestão anaeróbia. Dentre estes aspectos destacam-se como principais:



- Condições ambientais do tratamento anaeróbio, geralmente ditadas pelas características da água residuária a ser tratada (temperatura e pH afluentes, presença de substâncias tóxicas e inibidoras, presença de nutrientes e micronutrientes em quantidades adequadas);
- Condições de processo impostas ao sistema (temperatura, tempos de detenção hidráulica e celular, condições de mistura, concentrações de substrato presentes no reator);
- Imobilização da biomassa anaeróbia;
- Cinética das reações de conversão.

No caso particular do desenvolvimento de uma nova configuração de reator, torna-se fundamental o estudo do comportamento cinético das reações biológicas que nele deverão ocorrer, bem como dos fenômenos de transferência de massa. Em se tratando de reatores com biomassa imobilizada, este último aspecto é essencial, englobando a transferência de massa externa e interna à partícula de suporte e ao biofilme. Por sua vez, os fenômenos de transferência de massa são intimamente dependentes das condições hidrodinâmicas do reator.

O fator determinante para que ocorra a degradação anaeróbia de forma satisfatória em reatores deste tipo é, em termos gerais, a inter-relação eficiente destes três aspectos básicos (hidrodinâmica, transferência de massa e cinética). Daí se justifica a importância dos estudos fundamentais para o desenvolvimento de novas configurações de reatores anaeróbios com biomassa fixa, como é o caso do reator anaeróbio em batelada contendo biomassa imobilizada em matrizes de espuma de poliuretano, pois deste modo poder-se-á tentar compreendê-los mais profundamente, o que pode facilitar o projeto e estudos de aumento de escala, otimização e operação.

### 3.2. Reatores anaeróbios operados em batelada seqüencial (ASBR – *anaerobic sequencing batch reactor*)

#### 3.2.1. Princípio de funcionamento e utilizações preferenciais

A característica básica do reator em batelada, com fluxo descontínuo ou intermitente, é ser preenchido com água residuária no início e esvaziado ao final do processo. O conteúdo

do reator deve ser misturado completamente, permitindo um bom contato entre a água residuária e a biomassa. O tratamento é efetuado em tanque único, através de uma seqüência operacional que compreende as seguintes fases, no caso de reatores com biomassa suspensa ou granular:

- i) Enchimento com a água residuária a ser tratada;
- ii) Etapa de reação, por meio das reações ou transformações dos constituintes da água residuária;
- iii) Sedimentação final da biomassa, após o término das reações;
- iv) Esvaziamento do tanque, com a retirada do líquido tratado e clarificado.

Devido a estas características operacionais, a aplicação de processos descontínuos em tratamento anaeróbio de águas residuárias é apropriada nos seguintes casos (ZAIAT *et al.*, 2001):

- Indústrias que lançam efluentes de forma intermitente ou atividades que geram efluentes apenas em algumas épocas do mês ou ano;
- Indústrias que trabalham com padrões de lançamento muito restritivos ou com compostos de difícil degradação; neste caso, a qualidade do efluente pode ser controlada lançando-o no corpo receptor apenas quando os padrões forem atingidos, ou quando o composto tóxico tiver sido satisfatoriamente degradado;
- Sistemas que visam o reuso de águas residuárias ou de substâncias nelas dissolvidas. O controle sobre a reutilização das águas pode ser maior e melhor do que em sistemas contínuos;
- Em trabalhos fundamentais que visam a elucidação de alguns fenômenos da degradação anaeróbia, devido à facilidade de instrumentação e controle.

No entanto, além destas aplicações específicas, o ASBR tem se mostrado adequado para diversas aplicações convencionais dos reatores anaeróbios, como, por exemplo, para o tratamento de esgoto sanitário (BODIK *et al.*, 2002; SARTI *et al.*, 2002), chorume (TIMUR e ÖZTURK, 1999), águas residuárias resultantes de atividades agroindustriais (NG *et al.*, 1989; DAGUE *et al.*, 1992; DUGBA e ZHANG, 1999; RUIZ *et al.*, 2001; RUIZ *et al.*, 2002; MASSE *et al.*, 2003) e na degradação de compostos tóxicos (HIRL e IRVINE, 1997), entre outros.

### 3.2.2. Evolução e exemplos de aplicação dos reatores anaeróbios em batelada

Os estudos sobre o reator anaeróbio em batelada seqüencial intensificaram-se a partir do estudo realizado por DAGUE *et al.* (1992), quando o ASBR foi aplicado no água residuária de suinocultura. Os autores observaram boa degradação da matéria orgânica, boas características de floculação do lodo e eficiente separação dos sólidos, permitindo altos tempos de retenção celular, fatores estes que conferiram boa estabilidade ao processo.

Esta configuração de reator, bem como suas diversas modificações, vem recebendo maior atenção nos últimos anos, tendo sido aplicados no tratamento dos mais variados tipos de águas residuárias. A Tabela 3.1 mostra um resumo dos estudos realizados com as mais diversas configurações de ASBR e os principais parâmetros operacionais adotados, bem como a eficiência de remoção obtida em cada caso.



Tabela 3.1: Aplicações do ASBR e suas modificações encontradas na literatura.

<i>Água residuária</i>	<i>Referência</i>	<i>DQO afluente (mg/L)</i>	<i>Volume útil (L)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tempo de ciclo (h)</i>	<i>COV<sup>(a)</sup></i>	<i>Condição da Biomassa</i>	<i>Eficiência de remoção<sup>(b)</sup></i>	<i>Tipo de agitação<sup>(c)</sup></i>
Abatedouro	Zhang <i>et al.</i> (2000)		15	35 <sup>(d)</sup>	4	1-4	Suspensa	20-86% SV 18-73% SV	Mecânica, 3 min/h
Abatedouro	Masse e Masse (2001)		42	20, 25 e 35	n.i.	0,9-4,93	Suspensa	>92% (qualquer condição)	Recirculação de biogás
Abatedouro	Ruiz <i>et al.</i> (2001)	3000- 4000	3,5	35	8 e 12	0,5-9	Suspensa	86%	Magnética
Abatedouro	Masse <i>et al.</i> (2002)	3230	42	25	82		Suspensa	>90% (DQO solúvel)	Recirculação de biogás, 4 min/h
Chorume	Hollopeter e Dague (1994)		12	35	6			85%	
Chorume	Timur e Öztürk (1999)	546-5770	2,8	35	24		Suspensa	64-85%	Magnética, 1 min/h
Chorume	Timur <i>et al.</i> (2000)	1875- 15400	1	n.i.	24	0,19-10	Suspensa	73-83%	Magnética, 1 min/h
Esgoto doméstico	Sarti <i>et al.</i> (2002)	438	650	n.c.	8		Imobilizada em EP (cubos 5 cm aresta)	> 88%	Mecânica, 40 rpm
Esgoto doméstico	Lapa <i>et al.</i> (2003)	446	7,2	30	8		Imobilizada em pedra pome	50%	Mecânica, 300 rpm
Laticínio	Dugba e Zhang (1999)		15 <sup>(e)</sup>	35 <sup>(e)</sup>	4	2-6 g SV/L.d	Suspensa	22-44% SV 9-35% SV	Mecânica, 1 min/h
Laticínio	Zhang <i>et al.</i> (2000)		15 <sup>(e)</sup>	35 <sup>(d)</sup>	4	1-4	Suspensa	16-48% SV	Mecânica, 3 min/h
Laticínio	Ruiz <i>et al.</i> (2001)	20000	3,5	35	8 e 12	1,5-6	Suspensa	>90%	Magnética



<i>Água residuária</i>	<i>Referência</i>	<i>DQO afluente (mg/L)</i>	<i>Volume útil (L)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tempo de ciclo (h)</i>	<i>COV<sup>(a)</sup></i>	<i>Condição da Biomassa</i>	<i>Eficiência de remoção<sup>(b)</sup></i>	<i>Tipo de agitação<sup>(c)</sup></i>
Leite em pó desnatado	Dague <i>et al.</i> (1992)		13	35	24	0,5-5	Suspensa	70-80%	Reciclo de biogás
Leite em pó desnatado	Sung e Dague (1995)		12	n.i.	6	2-12	Granular	58-97%	Intermitente, 5 min/h e contínua
Leite em pó desnatado	Banik e Dague (1997)	600	6	5, 15 e 25	6-24	22	Suspensa	60-70% (5° C) 80-90% (15° C) >90% (25° C)	
Leite em pó desnatado	Ndon e Dague (1997)	400-1000	6	15-35	4	0,5-2,0	Granular	69-95%	
Leite em pó desnatado (2 reatores em série)	Welper <i>et al.</i> (1997)	1000	20 <sup>(a)</sup>	55 e 35	6 e 12 h	5-20 (sistema)	Suspensa	90% (em média)	Recirculação do biogás
PCE + fonte de carbono externa	Hirl e Irvine (1997)	63,3 µmol PCE	1,7	n.i.	24		Imobilizada em brita	49-69% (remoção de clorados)	Recirculação da fase líquida
Sintética (à base de sacarose)	Angenent e Dague (1995)	3000 - 9500	13	35	4		Granular	53-82%	4 min/h
Sintética (à base de sacarose)	Wirtz e Dague (1996)		14	35	6	4-12	Granular	95%	



<i>Água residuária</i>	<i>Referência</i>	<i>DQO afluente (mg/L)</i>	<i>Volume útil (L)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tempo de ciclo (h)</i>	<i>COV<sup>(a)</sup></i>	<i>Condição da Biomassa</i>	<i>Eficiência de remoção<sup>(b)</sup></i>	<i>Tipo de agitação<sup>(c)</sup></i>
Sintética (glicose+ácidos graxos voláteis)	Brito <i>et al.</i> (1997)	1000	1,2	22	5.6-6.6	5-6	Suspensa	60-70%	Por pulso (bomba)
Sintética <sup>(a)</sup>	Ratusznei <i>et al.</i> (2000)	485	1	30	8		Imobilizada em EP (cubos de 0.5 cm aresta)	86%	Magnética, 500 rpm
Sintética <sup>(a)</sup>	Cybis e Pescador (2000)	400	12	35	12 4,6 e 8		Suspensa	45-90% 50-95%	Mecânica intermitente
Sintética <sup>(a)</sup>	Ratusznei <i>et al.</i> (2001)	500	0,5	30	8		Imobilizada em EP (cubos de 0.5 cm aresta)	73-92%	Magnética, 0-750 rpm
Sintética (glicose+acet. sódio+esgoto doméstico)	Bodik <i>et al.</i> (2002)	500-860	2	8, 15 e 23	8-24		Suspensa	56-88%	Mecânica
Sintética <sup>(a)</sup>	Camargo <i>et al.</i> (2002)	500	1,2	30	8		Imobilizada em EP (cubos de 0.5 cm aresta)	83-93%	Recirculação da fase líquida, 1.1-6 L/h
Sintética <sup>(a)</sup>	Cubas <i>et al.</i> (2002)	508	4,2	30	8		Imobilizada em EP (0.5 a 3 cm aresta)	87% (em média)	Mecânica, 500 rpm
Sintética (a base de sacarose)	Ong <i>et al.</i> (2002)		4,5	35	6	0,5-3,0	Granular	>90%	Magnética



<i>Água residuária</i>	<i>Referência</i>	<i>DQO afluente (mg/L)</i>	<i>Volume útil (L)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tempo de ciclo (h)</i>	<i>COV<sup>(a)</sup></i>	<i>Condição da Biomassa</i>	<i>Eficiência de remoção<sup>(b)</sup></i>	<i>Tipo de agitação<sup>(c)</sup></i>
Sintética (à base de glicose)	Shizas e Bagley (2002)		12	n.c.	12-24	3,2	Suspensa	n.i.	Recirculação da fase líquida
Sintética <sup>(e)</sup>	Borges <i>et al.</i> (2003)	500	2,5	30	8		Imobilizada em EP (1 cm aresta)	60-90%	Mecânica, 500 rpm
Sintética <sup>(e)</sup>	Cubas <i>et al.</i> (2003)	560	4,2	30	8		Imobilizada em EP (3 cm aresta)	78% (em média)	Mecânica, 300-1100 rpm
Sintética (à base de glicose)	Miqueleto <i>et al.</i> (2003)	500-2000	4,2	30	8		Imobilizada em EP (cubos de 1 cm aresta)	60-90%	Mecânica, 300 rpm
Sintética <sup>(e)</sup>	Orra <i>et al.</i> (2003)	500	1,1	30	6		Imobilizada em EP (cubos de 0,5 cm aresta)	81-85%	Recirculação da fase líquida, 6 L/h
Sintética <sup>(e)</sup>	Ramos <i>et al.</i> (2003)	500	1,2	30	8		Imobilizada em EP (cubos de 0,5 cm aresta)	72-87%	Recirculação da fase líquida, 0.032-0.467 cm/s (veloc. superficial)
Sintética <sup>(e)</sup>	Ratusznei <i>et al.</i> (2003b)	500	0,5	30	3		Imobilizada em EP (cubos de 0,5 cm aresta)	58-82%	Magnética, 200 rpm
Sintética <sup>(e)</sup>	Rodrigues <i>et al.</i> (2003 <sup>a</sup> )	500	2	30	8		Granular	80-88%	Mecânica, 75 rpm
Sintética <sup>(e)</sup>	Rodrigues <i>et al.</i> (2003b)	500	2	30	6		Granular	73-81%	Mecânica, 50 rpm



<i>Água residuária</i>	<i>Referência</i>	<i>DQO afluente (mg/L)</i>	<i>Volume útil (L)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tempo de ciclo (h)</i>	<i>COV<sup>(a)</sup></i>	<i>Condição da Biomassa</i>	<i>Eficiência de remoção<sup>(b)</sup></i>	<i>Tipo de agitação<sup>(c)</sup></i>
Sintética <sup>(c)</sup>	Siman (2003)	500	2	30	8 e 12		Imobilizada em EP (0.5 cm aresta)	55-88%	Mecânica, 500 rpm
Sintética sulfetogênica <sup>(c)</sup>	Silva <i>et al.</i> (2003)	1000	5	30	24		Imobilizada em EP (cubos de 1 cm aresta)	86% DQO 98% SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Mecânica, 300 rpm
Soro de queijo	Ratusznei <i>et al.</i> (2003a)	500-4000	1	30	8	0,81-5,7	Imobilizada em EP (cubos 0,5 cm aresta)	> 95%	Magnética, 200 rpm
Suinocultura	Ng <i>et al.</i> (1989)	6000- 14000	16	n.i.	6 e 8	0,4-6,45	Suspensa	53-85%	Mecânica, 10 rpm/10 min e 20 rpm/20 min
Suinocultura	Dague <i>et al.</i> (1992)		12	25 e 35	24	1,04-6,82 g SV/L.d e 1,09-5,38 g SV/L.d	Suspensa	50%	Reciclo de biogás
Suinocultura	Schmit e Dague (1993)			25 e 35				77-92% e 74-87%	
Suinocultura	Droste e Masse (1995)		42	20	48	0,72-1,63	Granular	50-83%	20 min/h
Suinocultura	Masse <i>et al.</i> (1996)		42	20	6 - 24	0,81-1,63	Suspensa	41-83%	Recirculação do biogás (em alguns experimentos)
Suinocultura	Zhang <i>et al.</i> (1997)		12	25	8-24	0,8-5,5	Suspensa	59-86%	Recirculação de biogás



<i>Água residuária</i>	<i>Referência</i>	<i>DQO afluente (mg/L)</i>	<i>Volume útil (L)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tempo de ciclo (h)</i>	<i>COV<sup>(a)</sup></i>	<i>Condição da Biomassa</i>	<i>Eficiência de remoção<sup>(b)</sup></i>	<i>Tipo de agitação<sup>(c)</sup></i>
Suinocultura	Hawkins <i>et al.</i> (2001)	5000 5000 + 500 a 3000 g HAc/L	25	25 35	6		Suspensa	Max. 20% 5-80%	Recirculação da fase líquida, 5 min/h
Suinocultura	Angenent <i>et al.</i> (2002)		600 m <sup>3</sup>	25	8	1,7 g SV/L.d	Suspensa	n.i.	Recirculação do biogás, 15 min/h, durante o enchimento e reação
Suinocultura	Masse <i>et al.</i> (2003)		84 42	10-20	14-23 dias	4 g SV/L.d 0,6-1,2	Suspensa	64-89%	Recirculação de biogás Recirculação do biogás, 5 min/dia
Vinícola	Ruiz <i>et al.</i> (2002)	19700	5	35	n.i.	8,6	Suspensa	98% (Solúvel)	Magnética

(a) Em g DQO/L.dia, exceto quando especificado; (b) % de remoção de DQO total, exceto quando especificado; (c) agitação magnética → usando barras magnéticas; agitação mecânica → usando agitador mecânico e impelidores; (d) sistema com dois reatores, termofílico (55° C) + mesofílico (35° C); (e) composição baseada em Torres (1992); (f) composição baseada em Torres (1992) + sulfato; (g) volume total do sistema; (h) composição baseada em Torres *et al.* (1996); (i) n.i. → não informado; n.c. → não controlado.



De acordo com ZAIAT *et al.* (2001), embora alguns resultados indicativos referentes a condições de agitação, estratégia de alimentação e razão S/X (substrato/microrganismo) sejam apresentados na literatura, estas pesquisas encontram-se em fase inicial e diversos outros estudos precisam ser feitos para a obtenção das condições operacionais ótimas.

Duas linhas de pesquisa são propostas para possibilitar a utilização do ASBR em aplicações práticas: (1) estudos sobre a otimização de parâmetros operacionais em reatores com biomassa granular; (2) desenvolvimento de reatores contendo biomassa imobilizada em suportes inertes.

A segunda abordagem proposta apresenta, como vantagem, a eliminação da incerteza a respeito da granulação da biomassa (ZAIAT *et al.*, 2001). Segundo COSTERTON *et al.* (1995), neste caso, sendo o meio e as condições ambientais favoráveis, a formação de biofilmes predomina sobre a de culturas livres em suspensão, havendo a criação de micro-ambientes especiais pela interação das espécies, o que garante grande estabilidade às colônias e à formação de consórcios microbianos bem estabelecidos. Além disso, os suportes inertes contendo biofilmes aderidos asseguram a retenção de biomassa no reator, eliminando a etapa de sedimentação necessária no ASBR com biomassa suspensa, o que, por sua vez, diminui o tempo total de ciclo (ZAIAT *et al.*, 2001). O ASBR contendo biomassa imobilizada em suportes inertes é normalmente designado ASBBR, ou *anaerobic sequencing batch biofilm reactor*.

Empregando esta configuração, HIRL e IRVINE (1997) analisaram a degradação de PCE (percloroetileno) e verificaram a ocorrência da descloração do composto tóxico. Os autores sugeriram que o reator anaeróbio em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada poderia, então, ser uma alternativa promissora para a degradação de compostos organoclorados.

CAMARGO *et al.* (2002) estudaram a degradação de água residuária sintética à base de glicose em ASBBR com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano e recirculação da fase líquida. O aumento da velocidade superficial do líquido minorou a resistência à transferência de massa externa, o que resultou em um aumento de 115% na velocidade global de reação. Um esquema do reator utilizado é mostrado na Figura 3.1.



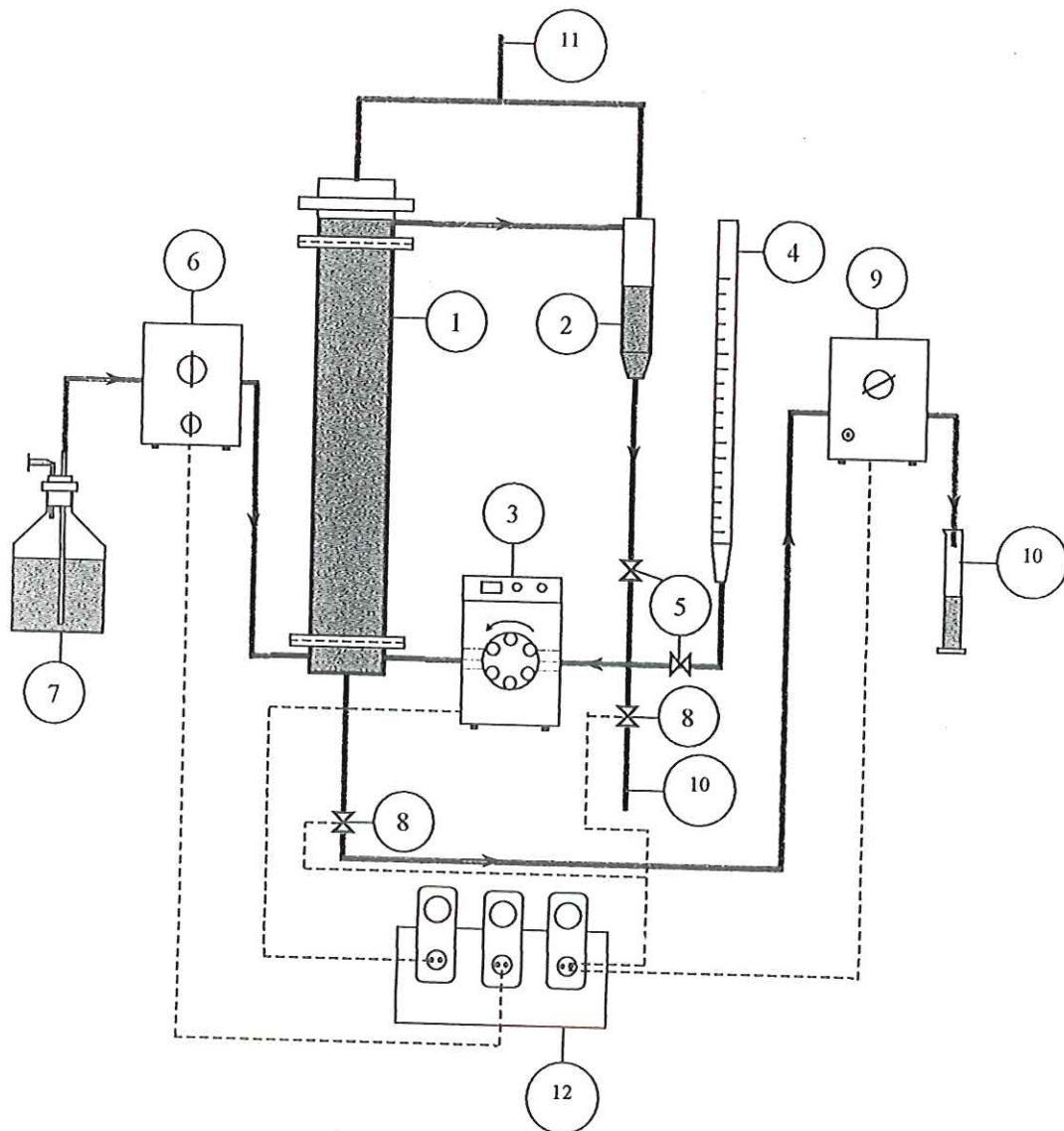


Figura 3.1: Esquema de reator contendo biomassa imobilizada com recirculação da fase líquida empregado por CAMARGO *et al.* (2002). (1) Reator contendo biomassa imobilizada; (2) reservatório de líquido; (3) bomba de recirculação; (4) medidor de vazão; (5) válvulas; (6) bomba de alimentação; (7) reservatório 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).

RATUSZNEI *et al.* (2000) foram os primeiros a propor a utilização de agitação contínua, fornecida por agitador magnético, em ASBBR com biomassa imobilizada em matrizes de EP (espuma de poliuretano). O reator foi operado a 30°C, testando-se intensidades de agitação de 100 a 600 rpm (utilizando-se agitador magnético). Desta forma, pôde-se empregar a intensidade de agitação na qual o tempo de mistura fosse mínimo. Adotando-se 500 rpm e

ciclos de operação de 8 h, foram observadas remoções de DQO maiores que 80% (DQO total inicial de cerca de 480 mg/L). Em esquema desta configuração é apresentado na Figura 3.2:

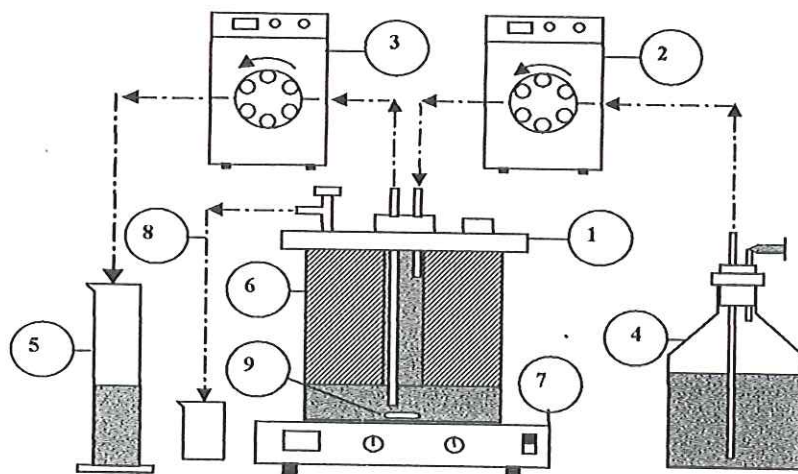


Figura 3.2: Esquema de reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais, agitado mecanicamente, contendo biomassa imobilizada (RATUSZNEI *et al.*, 2000). (1) Reator cilíndrico; (2) bomba de alimentação; (3) bomba de descarga; (4) reservatório de água residuária; (5) reservatório de efluente tratado; (6) cesto contendo a biomassa imobilizada; (7) agitador magnético; (8) saída de biogás; (9) barra de agitação.

Em continuação a este estudo, RATUSZNEI *et al.* (2001) avaliaram a influência da velocidade de agitação no desempenho deste mesmo tipo de reator. Os autores observaram que o tempo de partida foi muito curto, que houve boa retenção de sólidos e que havia possibilidade de redução do tempo total de ciclo. Além disso, foram propostos modelos cinéticos para analisar a influência das velocidades de agitação no desempenho do reator.

RATUSZNEI *et al.* (2003a) estudaram a viabilidade do tratamento de soro de queijo em um ASBBR, e observaram que a estabilidade do processo dependeu da suplementação de alcalinidade. A eficiência média global do sistema foi de 96% de remoção de DQO, com concentrações efluentes inferiores a 160 mg/L, para DQO iniciais variando de 500 a 4000mg/L.

CUBAS *et al.* (2004) propuseram uma mudança no tipo de agitação empregado por RATUSZNEI *et al.* (2000), tendo utilizado agitadores mecânicos turbina tipo hélice no ASBBR. A biomassa foi imobilizada em matrizes cúbicas de EP de 0,5 mm de aresta; o tempo de ciclo utilizado foi 8 horas; e a intensidade de agitação foi variada de 300 a 1100 rpm. Tratando água residuária sintética com DQO média afluente de 560 mg/L, os autores

verificaram média de remoção de 78%. Além disso, concluiu-se que a resistência à transferência de massa externa (na fase líquida) afetou substancialmente o desempenho do reator.

A viabilidade do aumento de escala neste tipo de reator foi objeto de estudo de SARTI *et al.* (2002). Os autores operaram um ASBBR em escala piloto com agitação mecânica e biomassa imobilizada em EP para o tratamento de esgoto sanitário. A estabilidade operacional foi atingida em aproximadamente 20 dias e a remoção média de DQO bruta foi de 63%, sendo que o estudo demonstrou a viabilidade pretendida.

Por sua vez, MIQUELETO *et al.* (2003) avaliaram o desempenho de um ASBBR com equipado com agitador mecânico e contendo biomassa imobilizada em EP, quando submetido ao aumento progressivo da concentração de glicose. As concentrações testadas foram 500, 1000 e 2000 mg/L. Na primeira condição o reator se mostrou estável (eficiência de remoção de DQO entre 93 e 97%). Nas concentrações de 1000 e 2000 mg/L, no entanto, observou-se instabilidade operacional e grande produção de EPS (polímeros extracelulares), que, provavelmente, comprometeu a hidrodinâmica e as condições de transferência de massa no reator.

SIMAN (2003) também estudou o aumento progressivo de carga orgânica, mas com substrato complexo, para DQO afluente entre 500 e 2000 mg/L e tempos de ciclo de 8 e 12 h. Verificou-se que, para as concentrações iguais a 500, 1000 e 1500 mg DQO/L, as eficiências foram satisfatórias (entre 73 e 88% de remoção de DQO bruta). Entretanto, para DQO igual a 2000 mg/L, houve queda na eficiência do sistema (55%).

O uso de outro tipo de suporte para imobilização da biomassa foi testado por LAPA *et al.* (2003), que operaram o ASBBR equipado com com agitador mecânico (com impelidores tipo turbina com 3 lâminas planas de diâmetro igual a 6 cm, a 300 rpm) e contendo biomassa imobilizada em pedra pome, tratando esgoto sanitário. O reator, com volume de 7,2 L, apresentou boa estabilidade operacional e boa remoção da DQO particulada. No entanto, o suporte utilizado apresentou instabilidade estrutural, pois ocorreu perda contínua de cálcio ao longo do experimento.

O estudo da influência dos efeitos da resistência à transferência de massa interna (na fase sólida) no desempenho do ASBBR com biomassa imobilizada em EP e providos de agitadores mecânicos foi realizado por CUBAS *et al.* (2002). Esta influência foi avaliada variando-se o tamanho de partícula de suporte de 0,5 a 3,0 cm de aresta. Utilizando-se substrato sintético, os autores observaram que a transferência de massa interna não foi a etapa limitante nos experimentos com partículas de 0,5 a 2,0 cm de aresta. No entanto, com



partículas de 3.0 cm, observou-se queda de cerca de 12% do coeficiente cinético de primeira ordem calculado, bem como o aumento no valor da DQO residual.

SILVA *et al.* (2003) testaram esta mesma configuração do ASBBR para degradação de água residuária contendo sulfato. Constatou-se que a condição de alimentação do reator (razão DQO/sulfato igual a 3) favoreceu a ocorrência simultânea dos processos metanogênico e sulfetogênico, sendo o equilíbrio estabelecido após curto tempo de operação (18 dias).

Outro aspecto importante a ser estudado no ASBBR é a estratégia de alimentação. RATUSZNEI *et al.* (2003b) testaram diversas razões entre tempo de enchimento e tempo de ciclo e verificaram que, para razões maiores que 0,33, o reator perdeu eficiência e houve formação de grande quantidade de EPS. Este fenômeno foi atribuído ao fato de, durante razões tempo de enchimento/tempo de ciclo maiores, a biomassa ter permanecido durante longos períodos sem contato com substrato, o que pode ter causado estresse dos microrganismos e provocado alterações metabólicas que proporcionaram esta excreção. Devido a este fato, BORGES *et al.* (2003) estudaram as mesmas estratégias de alimentação que RATUSZNEI *et al.* (2003b), mas mantendo a biomassa sempre em contato com o substrato. Os resultados mostraram que a perda de eficiência, neste caso, ocorreu para razões tempo de enchimento/tempo de ciclo maiores que 0,5.

Como pode ser observado, o desenvolvimento e o estudo de reatores anaeróbios operados em batelada é recente e os resultados obtidos até o momento podem ser considerados apenas como indicativos e não conclusivos. A aplicação em escala industrial deste tipo de tecnologia ainda necessita da elucidação de diversos fenômenos fundamentais e conseqüentes aspectos tecnológicos. Dentre estes aspectos fundamentais, pode-se destacar a hidrodinâmica destes sistemas, a transferência de massa e a cinética de degradação da matéria orgânica, estando estes três aspectos profundamente inter-relacionados, como previamente exposto.

### 3.3. Degradação anaeróbia de águas residuárias contendo matéria orgânica particulada

Diversos estudos têm demonstrado que a matéria orgânica em suspensão pode representar a maior parte (até cerca de 85%) da DQO total no esgoto sanitário (LEVINE *et al.*, 1985), bem como em muitos outros tipos de águas residuárias, como aquelas provenientes de atividades agroindustriais, por exemplo. MAHMOUD *et al.* (2003) afirmam que, em reatores

UASB, os processos biológicos de remoção de sólidos são amplamente divulgados na literatura, sendo que o mesmo não ocorre com os respectivos parâmetros físicos e com os mecanismos físico-químicos. Estes mecanismos são complexos e dependem da inter-relação dos diversos parâmetros operacionais, afirmação válida também para outros tipos de reatores anaeróbios. Dentre estes parâmetros, os autores citam: (1) condições operacionais do reator (temperatura, carga orgânica volumétrica, tempo de detenção hidráulica e velocidade ascensional), (2) características do afluente (concentração, distribuição do tamanho de partícula, cargas) e (3) características do leito de biomassa.

EASTMAN e FERGUSON (1981) foram pioneiros em afirmar que a hidrólise da matéria orgânica particulada pode ser, em muitos casos, a etapa limitante na digestão anaeróbia. Ao estudarem a fase ácida da digestão anaeróbia em um sistema com quatro reatores de mistura em regime semicontínuo, alimentados com lodo primário, os autores a dividiram em duas subfases: (1) hidrólise de sólidos degradáveis, resultando em moléculas menores e mais solúveis; (2) utilização destes produtos solúveis pelas bactérias acidogênicas como substrato para energia e crescimento, resultando na formação de produtos de fermentação e material celular. A velocidade de hidrólise foi considerada como função de vários fatores, como pH, temperatura, concentração de biomassa (fonte produtora das enzimas hidrolíticas), tipo de substrato particulado, tamanho de partícula e concentração remanescente de substrato degradável. Os dados obtidos experimentalmente permitiram afirmar que a hidrólise da matéria orgânica particulada, e não a fermentação dos produtos solúveis da hidrólise, foi a etapa limitante da fase ácida da digestão anaeróbia no caso estudado. Deste modo, os autores recomendaram a atenção para a otimização das condições de hidrólise, e não somente das etapas subsequentes da digestão anaeróbia.

HOBSON (1987) também alertou para o fato de a natureza particulada de muitos resíduos ser ignorada na modelagem da atividade microbiana. Segundo o autor, a forma e o tamanho das partículas são fatores muito importantes e devem ser considerados ao se estudar a degradação microbiana de substratos particulados.

Em alguns estudos (HOBSON, 1987; VAVILIN *et al.*, 1996; SANDERS *et al.*, 2000) tentou-se incorporar a influência destes fatores na modelagem da etapa de hidrólise da degradação anaeróbia, concluindo-se que a velocidade de hidrólise está diretamente relacionada com a área superficial disponível das partículas. SOUTH *et al.* (1995) formularam um modelo cinético hidrolítico baseado na adsorção enzimática (denominado modelo ABK) para descrever a sacarificação e fermentação de substratos lignolíticos a etanol. Este modelo previu que a velocidade de hidrólise, para substratos insolúveis, aumenta



com o aumento da concentração enzimática e com o aumento do número de sítios de adsorção disponíveis nos substratos biodegradáveis – ou seja, a velocidade de hidrólise aumenta com a diminuição do tamanho de partícula e com o aumento da biodegradabilidade. Dados obtidos por VEEKEN e HAMELERS (1999), ao estudar a degradação da fração orgânica de resíduo sólido municipal (também denominada FORSU – fração orgânica de resíduos sólidos urbanos), foram qualitativamente explicados pelo modelo de SOUTH *et al.* (1995).

Algumas estratégias têm sido utilizadas para minorar o problema da limitação pela etapa hidrolítica. ELMITWALLI *et al.* (2000) destacaram a importância do material suporte na retenção física da DQO suspensa, ao empregarem um reator de leito fixo (fluxo ascendente) empacotado com lâminas de espuma de poliuretano reticulada. Os autores verificaram que a remoção da DQO suspensa de esgoto doméstico foi (em média) 70%. No caso do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) tratando esgoto sanitário, observou-se remoção de DQO da ordem de 70% (bruta) e remoção máxima de material particulado (como SSV) de 84% (ZAIAT *et al.*, 2000). ABREU (2003) observou remoções de DQO suspensa de 81%, com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 10 horas, trabalhando com reator tipo torre com escoamento vertical, com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano. Para TDHs mais baixos, a remoção foi menor, mas sempre acima de 60%.

ZEEMAN *et al.* (1997) observaram a dificuldade para utilização de sistemas anaeróbios de uma fase no tratamento de águas residuárias contendo alto teor de SS e lipídios, sendo estes sistemas normalmente limitados pelo acúmulo destes compostos no leito. Os autores propuseram a utilização de um reator UASB somente para retenção de sólidos como primeira etapa de tratamento no sistema de duas fases, sendo este denominado reator UASR (*upflow anaerobic solid removal*). Três tipos de águas residuárias foram testados, a saber: esgoto doméstico, lodo primário e água residuária de laticínio (em sistemas de diferentes escalas e com diferentes TDHs). Para as duas primeiras, o UASR apresentou eficiência de remoção de DQO suspensa de 65 e 98%, respectivamente. Já para água residuária de laticínio, ocorreu acidificação da lactose e precipitação de proteínas e lipídios. Apesar da boa eficiência nos dois primeiros casos, os sólidos retidos foram apenas parcialmente hidrolisados, sendo que o lodo retido ou produzido no UASR ainda deveria passar por pós-digestão (estabilização).

ELMITWALLI (2000)<sup>1</sup>, *apud* ZEEMAN e SANDERS (2001), recomendou a aplicação de um filtro anaeróbio antes de um UASB para remoção da DQO suspensa em condições

---

<sup>1</sup> Elmitwalli, T.A.(2000). *Anaerobic treatment of domestic sewage at low temperature*. Tese (Doutorado)-Wageningen Agricultural University, Wageningen, Holanda.



psicrofílicas (13°C). Este sistema se mostrou mais eficiente que o UASR proposto por ZEEMAN *et al.* (1997).

ZEEMAN e SANDERS (2001) afirmam, entretanto, que se a água residuária a ser tratada for rica em lipídios, a hidrólise lipídica pode ser prejudicada, caso um sistema de duas fases for empregado. Os autores argumentam que a hidrólise lipídica pode não ocorrer se não houver atividade metanogênica, bem como pode não ocorrer a hidrólise de proteínas e carboidratos em condições exclusivamente acidogênicas (MIRON *et al.*, 2000).

Para minimizar o problema do tratamento de grandes volumes de águas residuárias contendo alto teor de matéria orgânica em suspensão, ZEEMAN e SANDERS (2001) sugerem a aplicação de conceitos de separação de resíduos, de modo a não misturar águas residuárias diluídas com concentradas. Sugerem também que, nas atividades agroindustriais, o processamento dos resíduos, o tratamento e o reuso de águas sejam vistos de forma integrada, visando facilitar o tratamento de águas residuárias complexas.

Por sua vez, a redução do tamanho de partícula já se mostrou uma técnica eficiente para o aumento da velocidade e da extensão de tratamento anaeróbio (HILLS e NAKANO, 1984; LEVINE *et al.*, 1991). MASSÉ *et al.* (2001) propuseram o pré-tratamento enzimático ou alcalino para diminuição do tamanho de partículas em suspensão em águas residuárias de abatedouro (que podem conter de 30 a 75% da DQO na forma de sólidos suspensos). Os autores verificaram que os tratamentos alcalino (com NaOH) e enzimático (com lipases pancreáticas) foram eficientes na redução do tamanho médio das partículas. No caso do pré-tratamento com NaOH, o tamanho de partícula foi reduzido, em média,  $73\pm 7\%$ , em concentrações de hidróxido de sódio variando de 150 a 300 meq/L, em 4 horas de contato com agitação mecânica (60 rpm). Doses maiores de NaOH resultaram em grande aumento do pH. Dentre as três lipases testadas, a PL-250 (Genencor International) mostrou-se a mais eficiente, reduzindo o tamanho inicial das partículas em 60%, em média. Para baixos diâmetros iniciais de partícula, foram necessárias concentrações maiores de enzima para que houvesse redução significativa de tamanho. No caso das outras duas enzimas (LG-1000, da Genencor International, e Ecosystem Plus, fabricada pela Neozyme International), a primeira necessitou de um tempo de contato muito longo e altas concentrações, enquanto que a segunda não exerceu nenhum efeito sobre as partículas.

MASSÉ *et al.* (2002) determinaram as velocidades de oxidação de ácidos graxos de cadeia longa e de lipídios neutros durante o tratamento de água residuária de abatedouro em ASBR (25°C). O substrato experimental consistiu no uso de efluente de abatedouro filtrado suplementado com partículas de gordura de porco de vários diâmetros ( $D_{in} = 60$  a  $450 \mu\text{m}$ ).

No intervalo de  $D_{in}$  testado, os autores não verificaram efeito significativo do tamanho inicial de partícula nas velocidades de hidrólise. De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que o pré-tratamento hidrolítico não seria compensador para acelerar o tratamento anaeróbio do resíduo testado.

No entanto, é amplamente sabido que a tratabilidade da água residuária depende fortemente da distribuição do tamanho das partículas de contaminantes, pois as velocidades de sedimentação, adsorção, difusão e das reações bioquímicas são influenciadas pelo tamanho das partículas de matéria orgânica (LEVINE *et al.*, 1985). Ainda segundo estes autores, o tamanho das partículas afeta comprovadamente tanto os fenômenos físicos quanto os biológicos, durante os processos biológicos de tratamento. As forças gravitacionais e de arraste predominam sobre as forças coloidais (van der Waals e repulsão eletrostática) para partículas maiores, enquanto as forças coloidais são de maior importância para partículas menores que 1  $\mu\text{m}$  (GREGORY *et al.*, 1983<sup>2</sup> apud ELMITWALLI *et al.*, 2001). Por este motivo, alguns autores (ZEEMAN *et al.*, 1997; ELMITWALLI *et al.*, 2000, 2001; LANGENHOFF *et al.*, 2000) analisaram separadamente a degradação das frações suspensa, filtrada, solúvel e coloidal da DQO. Esta abordagem de separação das frações de DQO foi também adotada neste trabalho de doutorado.

### 3.3.1. Águas residuárias de suinocultura: problemática e alternativas de tratamento por processos anaeróbios

De acordo com BLEY Jr. (2003), atualmente a carne suína é a mais consumida no mundo. Em muitos países, a necessidade de aumento da produção levou à modernização das instalações, ampliando a utilização de confinamentos intensivos e levando à adoção de sistemas de higienização das mesmas e de manejo dos resíduos (fezes, urina, restos de ração e de água de bebedouro) com altos consumos de água. Entretanto, estas medidas conduziram à produção de grandes volumes de dejetos (OLIVEIRA, 1997).

Os resíduos provenientes da suinocultura possuem alta carga poluente; em média, a contribuição “per capita” relativa aos dejetos de suínos corresponde a uma carga poluidora 250 vezes maior que a do esgoto doméstico. Deste modo, uma granja contendo 300 porcos produzindo 45000 L dejetos/dia equivale, em termos poluidores, ao esgoto de uma cidade com 75000 habitantes. Grande parte dos problemas dos resíduos suínos deve-se à alta concentração de sólidos totais (ST) contida nos mesmos. Não existe, atualmente, um

---

<sup>2</sup> Gregory, J. (1983). The role of colloid interactions in solid-liquid separation. *Water Science and Technology*, 39, p. 177-185.



processo único capaz de tratá-los. A disposição no solo tem encontrado sérias restrições, tanto econômicas quanto ambientais (BLEY Jr., 2003). O grande volume de resíduos produzidos normalmente também é um fator complicador no seu tratamento. A separação das frações sólida e líquida dos resíduos de suinocultura pode facilitar a adequação para alguns processos secundários de tratamento, como em reatores anaeróbios de alta taxa. Segundo OLIVEIRA (1997), vários tipos de reatores anaeróbios já foram utilizados com sucesso no tratamento de resíduos de suínos diluídos, como: UASB e UASB modificados; reatores de filme fixo; reatores de leito expandido (com diversos suportes, como areia e carvão ativado); reator horizontal com chicanas; filtros anaeróbios ascendentes e descendentes (usando materiais suporte como anéis plásticos, rocha calcária, esferas de polietileno, granito, casca de marisco, fibra de junco, anéis de cerâmica e espuma de poliuretano reticulada); reator tubular, reator de mistura com crescimento da biomassa aderida a partículas em suspensão (utilizando como meio suporte polipropileno e cubos de nylon reticulado e de espuma de poliuretano) e o reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais (ASBR) com biomassa floculenta ou granular.

O ASBR contendo biomassa floculenta ou granular tem sido tradicionalmente empregado com sucesso no tratamento de águas residuárias provenientes de atividades de suinocultura, conforme pode ser visto nos trabalhos relacionados na Tabela 3.1. NG (1989) observou que a remoção de DQO filtrada foi muito rápida no início do ciclo, ao passo que a remoção de DQO suspensa foi contínua ao longo de todo o ciclo. Notou-se que, de modo geral, as eficiências de remoção de DQO e SSV diminuíram com a diminuição do tempo de ciclo.

DAGUE *et al.* (1992) estudaram a degradação de resíduo suíno em ASBR com biomassa floculenta em reator com volume de 12 L, a 35°C (carga orgânica volumétrica - COV - variando de 19 a 58 g DQO/L.dia) e a 25°C (COV variando de 14 a 62 g DQO/L.dia), e notaram que a remoção de sólidos voláteis (SV) não foi significativamente afetada pela temperatura.

Outro estudo sobre a influência da temperatura foi realizado por SCHMIT e DAGUE (1993), que operaram um ASBR para o tratamento de resíduos de suinocultura a 20, 25 e 35°C. Observou-se que o reator foi capaz de remover de 40 a 60% da carga de sólidos voláteis afluente, para cargas orgânicas variando de 0,9 a 5 g/L.dia, a 20°C. Este resultado foi considerado muito relevante, pois em estudos anteriores com o ASBR tais eficiências jamais haviam sido conseguidas, nas temperaturas testadas.

ZHANG *et al.* (1997) empregaram um reator de 12 L, com agitação intermitente, testando cargas variando de 0,79 a 5,50 g SV/L.dia. Os reatores apresentaram ótimo desempenho sob

uma grande variedade de condições operacionais (temperatura, tempos de ciclo e carga orgânica de sólidos).

ZHANG *et al.* (2000) avaliaram a degradação de resíduo de suinocultura em dois sistemas de duas fases com 2 ASBRs cada. O sistema 1 consistiu de um reator termofílico (55°C) seguido de um mesofílico (35°C), e o sistema 2 de dois reatores mesofílicos (35°C) em seqüência. O sistema 1 mostrou melhor desempenho apresentando maior remoção de sólidos totais e voláteis (ST e SV) e produção de gás, nas mesmas condições de carga de SV. Em comparação com o sistema 2, o sistema 1 teve uma eficiência de remoção de SV de 6 a 15% maior. Outra vantagem apontada pelos autores no sistema contendo o reator termofílico foi a maior capacidade de remoção de coliformes fecais. Entretanto, ao se utilizar o sistema 1, faz-se necessário um cuidadoso estudo custo-benefício devido ao maior gasto energético para aquecimento do reator termofílico.

A viabilidade da utilização do ASBR em escala real foi testada por ANGENENT *et al.* (2002), que operaram um ASBR de 600 m<sup>3</sup>, com resultados satisfatórios.

Os efeitos das flutuações de temperatura em reatores psicofílicos tratando resíduo de suinocultura foram verificados por MASSÉ *et al.* (2003). Foram testadas três temperaturas (10, 15 e 20°C) e verificou-se que a produção de metano, as remoções de DQO filtrada e de DQO total diminuíram com a diminuição da temperatura. No entanto, ao retornar a operação de 10 para 20°C estes parâmetros melhoraram, mas não retornaram aos níveis anteriores. Apesar deste resultado, os autores acreditam que a oscilação de temperatura de operação exerceu efeito apenas temporário no ASBR testado.

Entretanto, estes estudos não foram realizados visando em acelerar a etapa de hidrólise, embora a fração da DQO corresponde a sólidos em suspensão seja, sabidamente, a etapa limitante em muitos estudos sobre este tipo de água residuária, já que esta contém (em sua forma bruta) normalmente entre 0,5 e 3% de sólidos totais (BOLTE *et al.*, 1986). O reator anaeróbio em batelada contendo biomassa imobilizada em suporte inerte (ASBBR, do inglês *anaerobic sequencing batch biofilm reactor*), como matrizes de espuma de poliuretano e homogeneizado por agitação mecânica, pode ser uma alternativa para acelerar o processo de hidrólise, uma vez que a agitação pode ajudar a diminuir mais rapidamente o tamanho das partículas de matéria orgânica. O tamanho das partículas está diretamente relacionado com a velocidade de hidrólise, pois aumenta a área superficial em contato com as enzimas extracelulares que são responsáveis por esta etapa do processo (LEVINE *et al.*, 1985).

Em relação à espuma de poliuretano, BOLTE *et al.* (1986) a utilizaram como suporte para biomassa em reator para o tratamento de resíduos de suinocultura. O reator de 5 L foi



operado sob alimentação contínua, com recirculação de líquido e o suporte em suspensão, com o biofilme aderido. O tempo de partida foi muito curto (3 semanas) e o desempenho do processo foi estável durante todo o estudo, respondendo prontamente a mudanças na carga de SV e nos tempos de ciclo. Foram observadas, também, concentrações muito baixas de ácidos graxos voláteis na saída do reator.

Deste modo, a escolha do resíduo de suinocultura para a etapa de estudo de viabilidade de tratamento de um resíduo real pelo reator com a configuração apresentada neste trabalho de doutorado baseou-se em dois fatores:

- (1) Alta concentração de sólidos no resíduo, para testar as constatações feitas em relação ao comportamento da DQO suspensa no sistema estudado.
- (2) Possibilidade de comparação com estudos realizados em ASBR convencionais (com biomassa granular ou floculenta).

### **3.4. Aspectos importantes sobre sistemas mecanicamente agitados**

#### **3.4.1. Intensidade e tempo de mistura**

Os objetivos de uma operação de mistura podem ser: (a) tornar ou manter homogênea uma solução; (b) manter sólidos em suspensão e (c) tornar eficientes as transferências de calor e massa. Esses objetivos podem ser atingidos na medida em que se busque movimentar um líquido no interior de um recipiente, ou seja, procura-se transmitir potência (energia/tempo) ao líquido, através de um sistema de agitação (SCHMIDELL, 2001).

Pode-se definir agitação como o processo que diminui a heterogeneidade de um sistema (VAN'T RIET e TRAMPER, 1997). Um sistema é completamente misturado se a chance de se encontrar um dado componente em um dado local é a mesma em qualquer ponto do tanque. A mistura pode ser caracterizada por dois parâmetros: escala de mistura e intensidade de mistura.

A escala de mistura é definida como a menor dimensão em que são permitidas heterogeneidades, sendo que será sempre menor do que a dimensão do próprio sistema e maior do que as menores partículas presentes no sistema.

O segundo parâmetro, a intensidade de mistura, é definida como sendo o desvio do estado completamente agitado. Daí pode-se derivar o conceito de tempo de mistura, definido como

o tempo necessário para se alcançar uma dada homogeneidade em uma dada escala, a partir da situação de completa segregação. Segundo BAILEY e OLLIS (1986) o tempo de mistura ou circulação é um parâmetro característico da mistura em um tanque. Trata-se da indicação da ordem de magnitude do tempo necessário para que um elemento de fluido retorne à região similar do reator em que estava presente, após a circulação pelo reator, através dos padrões de fluxo existentes.

Para a caracterização de sistemas agitados, o tempo de mistura é um parâmetro muito útil. No exemplo da Figura 3.3, um pulso de ácido é adicionado em  $t = 0$ . No caso de um único pulso, o sistema pode ser considerado como completamente segregado em  $t = 0$ . A Figura 3.3 mostra que, decorrido um certo tempo, denominado tempo de mistura ( $t_m$ ), os valores de pH não excedem o intervalo de  $C(\infty) \pm \Delta C$ . Deste modo, obtém-se a intensidade e o tempo de mistura.

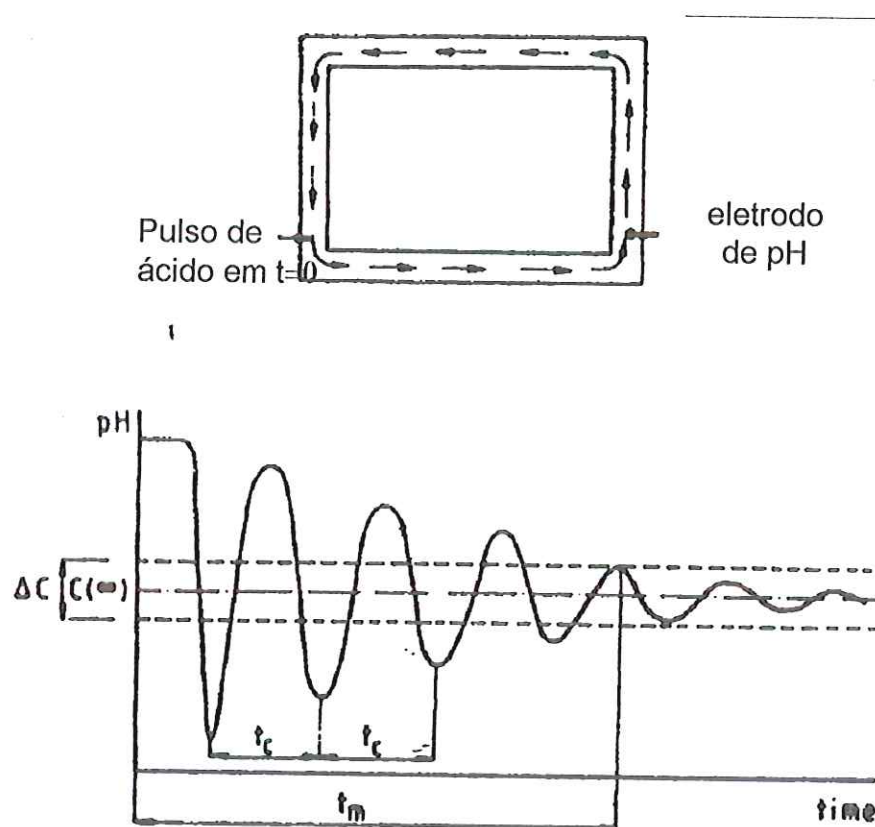


Figura 3.3: Representação esquemática da relação entre a intensidade e o tempo de mistura ( $t_c$  = tempo de circulação;  $t_m$  = tempo de mistura), para reatores de circulação (VAN'T RIET e TRAMPER, 1997).



### 3.4.2. Parâmetros básicos importantes na hidrodinâmica de biorreatores

De acordo com VRÁBEL *et al.* (1998), em um biorreator podem surgir condições de temperatura e concentração altamente não-homogêneas, especialmente em larga escala, devido às falhas no processo de mistura. Variações na concentração podem levar a níveis de substrato pontualmente limitantes, variações bruscas e indesejáveis de pH e até mesmo inibição do processo. Tais flutuações podem, portanto, levar a um decréscimo na eficiência de qualquer processo bioquímico, entre eles a digestão anaeróbia.

Diversos são os parâmetros que influem significativamente no comportamento hidrodinâmico de um sistema, e dentre eles pode-se considerar como alguns dos mais importantes:

- Características dos impelidores (geometria, diâmetro);
- Número de impelidores;
- Intensidade de agitação (rotação);
- Geometria do reator (altura, diâmetro, relação altura/diâmetro, presença de chicanas);
- Distância entre o(s) impelidor(es) e o topo/fundo do reator;
- Características reológicas do meio agitado.

Em relação às características dos impelidores, pode-se afirmar que seu projeto e sua escolha são críticos para a manutenção de condições hidrodinâmicas satisfatórias e de taxas adequadas de transferência de massa no reator. Os impelidores podem ser classificados, de acordo com seu regime de mistura, como laminares ou turbulentos. No caso laminar, o diâmetro do impelidor é próximo ao do tanque, uma vez que o transporte de momento por fluxo laminar é baixo. Por outro lado, como o fluxo turbulento transporta quantidade de movimento mais eficientemente, os impelidores turbulentos têm, tipicamente, de  $\frac{1}{4}$  a  $\frac{1}{2}$  do diâmetro do tanque.

Por sua vez, os impelidores turbulentos são classificados em impelidores de fluxo radial, axial ou misto (radial+axial). Impelidores de fluxo radial são, por exemplo, discos, lâminas planas e lâminas curvas. Turbinas de lâminas planas inclinadas e propulsores são normalmente de fluxo axial ou misto. Turbinas de lâminas planas inclinadas podem gerar fluxo misto, e a extensão do fluxo radial depende do ângulo de inclinação da pá em relação ao suporte.

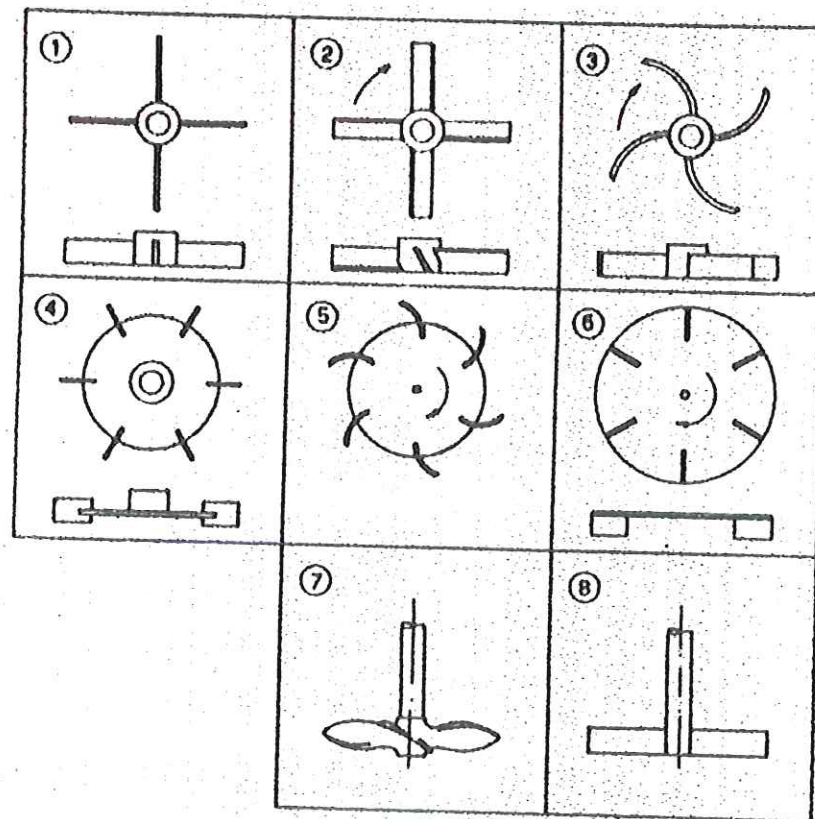
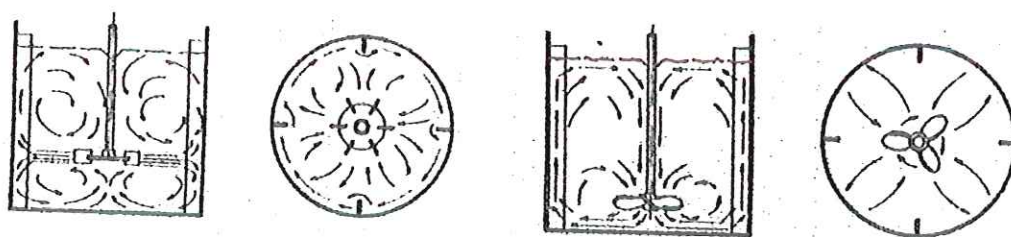


Figura 3.4: Alguns tipos de impelidores: (1) turbina, lâminas planas; (2) turbina, Lâminas planas inclinadas; (3) turbina, lâminas curvas; (4) turbina, disco com lâminas planas; (5) turbina, disco com lâminas curvas; (6) turbina, ventoinha; (7) hélice; (8) palheta (BORZANI, 1975).



(a)

(b)

Figura 3.5: Padrões de escoamento em reatores com chicana: (a) radial e (b) axial (BORZANI, 1975).

Segundo GOGATE *et al.*(2000), sistemas com múltiplos impelidores são mais adequados em aplicações em que há sensibilidade dos microrganismos às forças de cisalhamento.



Biorreatores com esta configuração têm ganhado importância devido à sua grande capacidade de distribuição de gases, características mais eficientes de escoamento de líquido e menor consumo de energia por impelidor, quando comparado com sistemas de impelidor único. Em todos os tipos de reatores nos quais a transferência de massa é o objetivo principal, os sistemas com múltiplos impelidores são vantajosos e podem ser mais econômicos em escala industrial, especialmente em biorreatores nos quais os períodos de reação são longos e o consumo de energia é um componente significativo nos custos totais de produção (GOGATE *et al.*, 2000).

### 3.4.3. Agitação mecânica em sistemas contendo material particulado

A suspensão de sólidos é de particular interesse, por exemplo, nos campos do processamento mineral, fermentações e tratamento de águas residuárias, mas pouca atenção é dedicada a este assunto, conforme pode ser verificado na literatura (KUZMANIC e LJUBCIC, 2001). Segundo UPADHYAY *et al.* (1994), em muitos processos multifásicos utilizados em biotecnologia a transferência de massa ocorre na superfície de partículas ou pela dissolução de partículas sólidas dispersas em uma fase contínua.

Para a avaliação quantitativa da influência de vários parâmetros que afetam estes sistemas, é necessário conhecer as velocidades de transferência de massa e das reações químicas, bem como os efeitos das interações entre elas.

O envolvimento de um grande número de variáveis operacionais e físicas faz com que os sistemas agitados sejam complexos e de difícil avaliação matemática. Tanto a hidrodinâmica do fluxo líquido quanto a característica de movimentação das partículas precisam ser consideradas. Difusão intraparticular, reações químicas, abrasão das partículas e aeração complicam ainda mais a análise. Os critérios de projeto são, portanto, normalmente baseados em dados experimentais.

A natureza complexa dos padrões de fluxo e o envolvimento de muitas variáveis fazem de um reator agitado um sistema único. A agitação gera constante flutuação nas velocidades de escoamento, que dependem do tipo de agitador e permitem somente a medida de um coeficiente de transferência de massa médio para os sistemas. As variáveis operacionais também interagem entre si e dificultam a determinação do efeito de cada variável no coeficiente de transferência de massa. As condições geométricas dos sistemas e ao regime de suspensão das partículas também afetam estes coeficientes.

Em relação aos regimes de suspensão de partículas, OLDSHUE (1969) sugeriu cinco critérios para caracterizá-los:

- (1) Uniformidade completa: quando a concentração de sólidos é igual em todo o reator;
- (2) Suspensão completa “off-bottom”: quando todas as partículas estão suspensas no fundo do reator;
- (3) Movimentação completa no fundo do tanque: quando todas as partículas estão, ao menos, rolando no fundo do reator;
- (4) “Filleting”: quando há um depósito estagnado de partículas no fundo do reator, mas este não aumenta de tamanho;
- (5) Altura de suspensão: quando existe uma altura até a qual a agitação é capaz de suspender os sólidos, e a altura do depósito no fundo do reator pode aumentar.

De acordo com UPADHYAY *et al.*(1994), os parâmetros que mais afetam as velocidades de transferência de massa em sistemas agitados sólido-líquido são:

- (1) Propriedades físicas: densidades do líquido e do sólido; viscosidade do fluido; difusividade e diferença de densidade entre as fases.
- (2) Parâmetros geométricos: forma e tamanho das partículas; forma e tamanho do reator; tipo, disposição e tamanho das chicanas e distância do agitador do fundo do tanque.
- (3) Intensidade de agitação, energia introduzida no sistema e presença de sólidos livres ou fixos.

Dentre os parâmetros citados, os mais importantes são brevemente discutidos a seguir.

*Tipo de agitador (impelidor).* O padrão de fluxo afeta a velocidade de agitação mínima requerida para a suspensão completa (ZWIETERING, 1958). Na verdade, o tipo de agitador deve permitir que as velocidades desejadas de transferência de massa sejam alcançadas com gasto mínimo de energia. O conceito de densidade de potência (DP, a energia introduzida no sistema por unidade de volume de líquido) pode fornecer um grande auxílio na escolha do impelidor mais adequado ao processo em estudo.



*Difusividade.* É sabido que o coeficiente global de transferência de massa aumenta com o aumento da difusividade. O efeito deste parâmetro se torna mais pronunciado na medida em que o tamanho das partículas aumenta.

*Intensidade de agitação e energia introduzida no sistema.* Diversos autores observaram que o coeficiente de transferência de massa aumenta com o aumento da intensidade de agitação (NIENOW, 1969). No entanto, HARRIOT (1962) verificou que o efeito deste parâmetro na transferência de massa diminuiu com a diminuição do tamanho de partícula.

Em relação à energia introduzida no sistema, sua necessidade aumenta de forma diretamente proporcional à intensidade de agitação. No entanto, BOHNET e NIESMAK (1980) citam que, com o aumento desta, o grau de suspensão inicialmente também aumenta, mas depois de uma certa intensidade, este grau de suspensão pode diminuir. Este efeito ocorreria, aparentemente, sob a influência de forças centrífugas na região do agitador.

Além disso, como o consumo de energia aumenta com o cubo da intensidade de agitação, é importante saber a intensidade além da qual não é mais possível melhorar a distribuição das partículas, para que se evite, ao máximo, gastos energéticos desnecessários.

*Tamanho de partícula.* Este fator tem importância decisiva nos processos de transferência de massa nos sistemas agitados, uma vez que a área superficial disponível para os processos de transferência é um dos componentes cruciais no seu desempenho.

Segundo MILLER (1971) existem três mecanismos possíveis pelos quais a transferência de massa pode ocorrer nos sistemas agitados contendo partículas: convecção forçada, convecção livre e difusão radial. O primeiro e o último ocorrem como mecanismos predominantes em diferentes regimes de fluxo. A convecção livre pode existir como mecanismo paralelo.

Em um extremo, as partículas sólidas são relativamente grandes e pesadas, e uma diferença no movimento ou velocidade de “escorregamento” (slip) existe na direção vertical, entre as fases sólida e líquida. Esta velocidade de “escorregamento” é a velocidade terminal de sedimentação das partículas sólidas. Quando o fluido se movimenta de modo descendente, as partículas de soluto precedem o fluido pela velocidade terminal; no caso do fluxo ser ascendente, as partículas se “atrasam” na mesma razão.

O “escorregamento” entre fases produz uma camada limite no fluido na interface entre as fases; a espessura efetiva é dependente da magnitude da velocidade terminal e do tamanho das partículas. A maior resistência à transferência de massa ocorre neste filme laminar. A

velocidade de transferência de massa depende da difusividade molecular do soluto e viscosidade do fluido, bem como da espessura da camada limite.

No outro extremo, no caso das partículas sólidas relativamente pequenas e leves, a fase em suspensão tende a se mover sem “escorregamento” no fluido circulante. Neste caso, não há camada limite e a transferência de massa ocorre por difusão radial, estando o fluido tanto no regime laminar quanto no turbulento.

HARRIOT (1962) afirma que, de acordo com a teoria do “escorregamento”, o coeficiente de transferência de massa é independente do tamanho de partícula no intervalo de 100 a 1000  $\mu\text{m}$ . Para o diâmetro de partícula ( $D_p$ ) maior que 1000  $\mu\text{m}$ , este coeficiente diminui com o aumento de  $D_p$ . No regime turbulento, o coeficiente de transferência de massa independe de  $D_p$  (DORAISWAMY e SHARMA, 1984).

Para partículas menores que 100  $\mu\text{m}$ , alguns autores afirmam que o coeficiente de transferência de massa aumenta com a diminuição de  $D_p$ , enquanto outros reportam que, para  $D_p$  maiores que 2  $\mu\text{m}$ , o tamanho de partícula não o influencia (UPADHYAY *et al.*, 1994).

Como pode ser observado, é sabido que o tamanho de partícula influencia decisivamente o coeficiente de transferência de massa, mas as observações reportadas na literatura ainda não permitem conclusões efetivas.

*Concentração de particulado.* Assim como no caso do tamanho de partícula, sabe-se que este é um parâmetro muito importante na determinação do coeficiente de transferência de massa em sistemas agitados, mas os resultados apresentados na literatura não mostram tendência definida (UPADHYAY *et al.*, 1994).

### 3.5. Considerações finais

As informações reunidas e expostas na revisão bibliográfica permitem afirmar que os reatores anaeróbios operados em batelada seqüencial mostram-se altamente promissores no tratamento de diversos tipos de águas residuárias, sendo que as mais testadas são aquelas derivadas de atividades agroindustriais (abatedouro, laticínio e suinocultura). Vários estudos têm sido realizados visando testar a viabilidade tecnológica desta configuração. No entanto, ainda faltam, na literatura, estudos objetivando analisar mais profundamente aspectos fundamentais, como as condições de transferência de massa, as quais estão relacionadas com as condições de mistura no reator.



Neste trabalho propôs-se o emprego de agitação mecânica como método de homogeneização do meio reacional, o que pressupôs o entendimento de alguns aspectos importantes sobre reatores agitados. Estes aspectos também foram expostos nesta revisão bibliográfica, juntamente com a problemática de meios reacionais contendo sólidos em suspensão, que foi o caso estudado neste trabalho de doutorado.

No entanto, como pode ser visto, a agitação de líquidos contendo sólidos em suspensão é uma operação complexa, com muitas variáveis inter-relacionadas e de complicada avaliação matemática. Além disso, as condições ótimas de operação são quase em sua totalidade previstas empiricamente. Os resultados encontrados na literatura funcionam somente como indicativos do que pode estar ocorrendo no sistema em estudo, devido ao fato de haver muitas questões em aberto (influência da concentração de particulado e do tamanho da partícula nos coeficientes de transferência de massa, por exemplo).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Descrição geral dos experimentos

O trabalho de doutorado foi dividido em quatro etapas experimentais, conforme ilustrado na Figura 4.1. A etapa 1 objetivou determinar o tempo de mistura no reator para cada tipo de impelidor, ou seja, o tempo necessário para que o meio líquido ficasse totalmente homogêneo. A etapa 2 objetivou selecionar o tipo de impelidor e a respectiva intensidade de agitação que garantisse a minimização da resistência à transferência de massa externa no sistema. A etapa 3 foi realizada com tipo de impelidor e intensidade de agitação definidos na etapa 2, mas variando-se o tamanho da biopartícula (0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 cm de aresta). O objetivo desta etapa foi selecionar o tamanho de biopartícula que minimizasse a resistência à transferência de massa interna.

De posse das condições operacionais otimizadas (tipo de impelidor, intensidade de agitação e tamanho de partícula de suporte), a etapa 4 foi a aplicação das mesmas para o tratamento de um resíduo real, sendo escolhida água residuária de suinocultura.



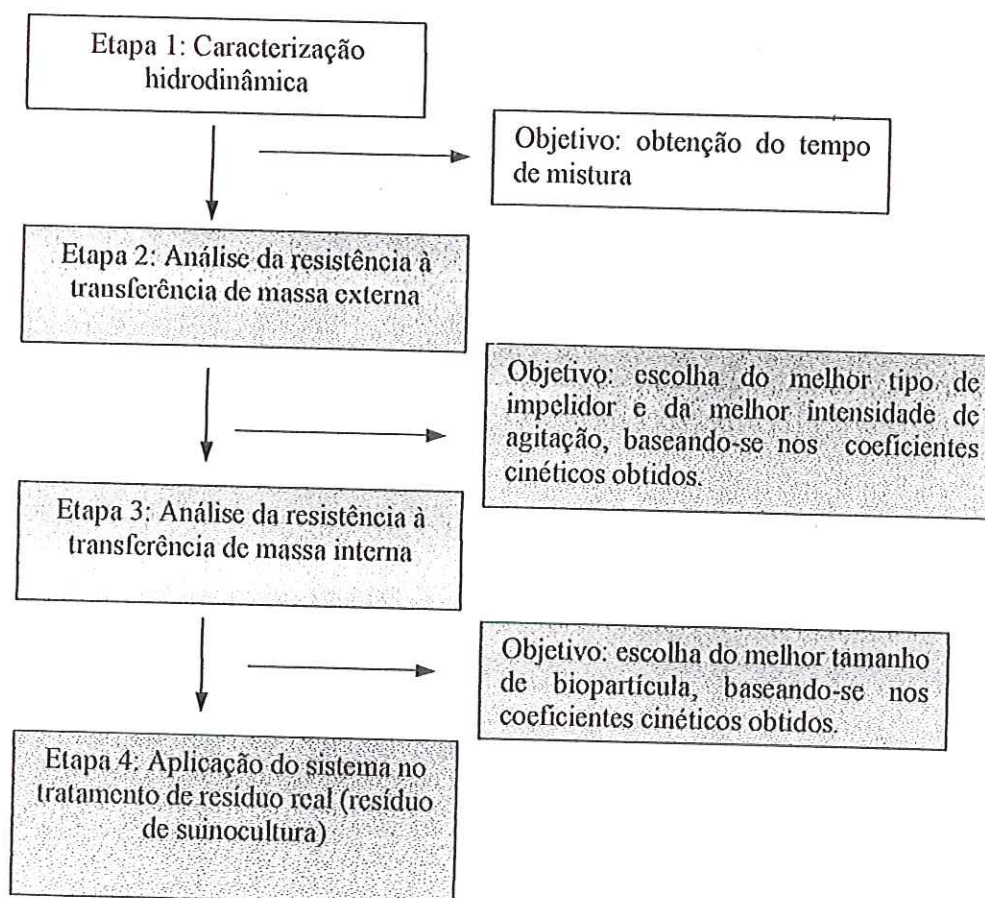


Figura 4.1: Fluxograma das etapas experimentais do trabalho de doutorado.

#### 4.2. Montagem experimental

O esquema da instalação experimental é mostrado na Figura 4.2. O reator utilizado foi construído em acrílico, possuindo as seguintes dimensões:

Parte interna (contendo cesto e impelidores): diâmetro: 19 cm; altura: 22 cm.

Parte externa (parte interna e camisa de aquecimento): diâmetro: 21 cm; altura: 25 cm.

Cesto: diâmetro = altura: 18 cm. Orifício central: 7 cm de diâmetro.

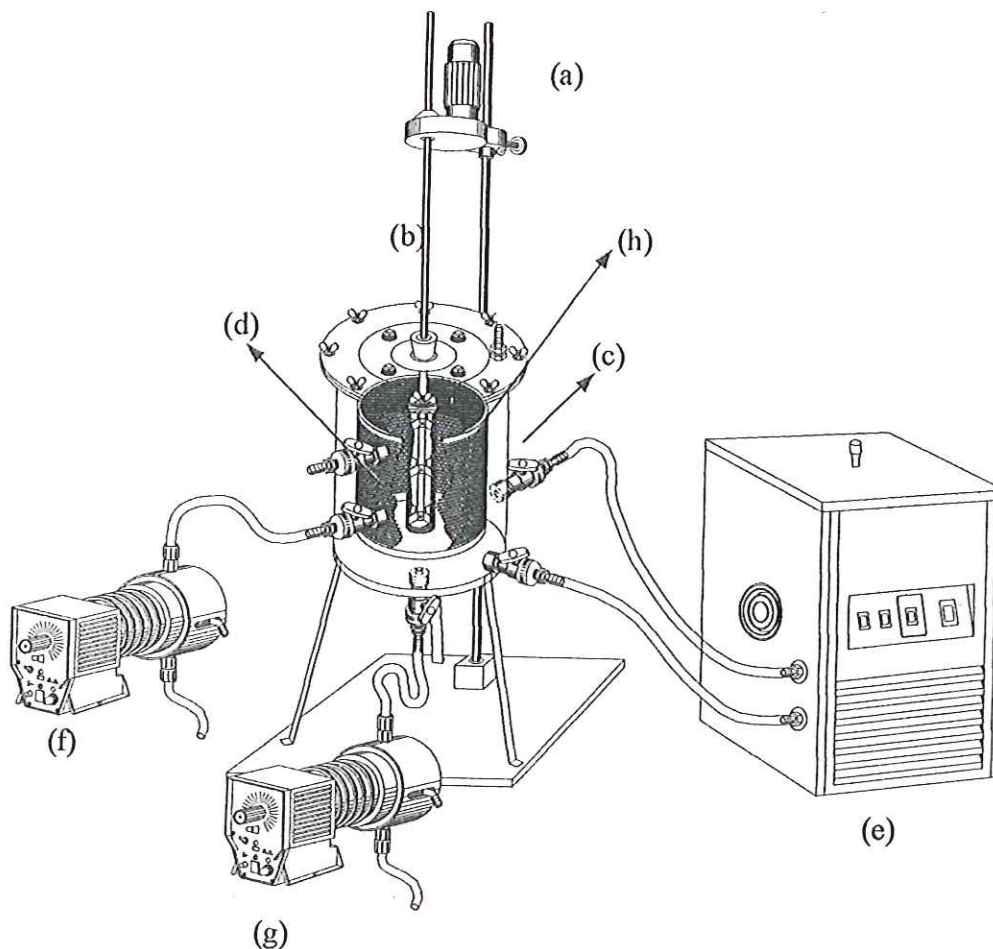


Figura 4.2: Esquema da instalação experimental. (a) Motor; (b) eixo de agitação; (c) camisa de aquecimento para manutenção da temperatura do meio líquido; (d) cesto contendo biomassa; (e) banho ultratermostático para manutenção da temperatura da água da camisa; (f) bomba de deslocamento positivo, para alimentação do reator mantida em geladeira (4°C) e aquecida em banho- maria; (g) bomba de deslocamento positivo com diafragma, para descarte do reator; (h) impelidores (3).

O volume total do sistema era de 5,5 litros, sendo 4,5 litros de volume útil. O cesto para colocação da biomassa foi construído em aço inox 316, com diâmetro do orifício central igual a 7 cm. Neste orifício central foi introduzido o eixo de agitação com 3 impelidores de 6 cm de diâmetro cada (agitador mecânico modelo MA259, Marconi), espaçados por 6 cm de distância



entre eles. O motor utilizado para movimentar o eixo foi de indução magnética (Marconi). As bombas utilizadas para carga e descarga do reator foram de deslocamento positivo com diafragma (modelo Concept, Prominent). O substrato era aquecido até a temperatura aproximada de 30°C, passando por uma serpentina imersa em água, em banho maria (modelo MA156, Marconi), antes de entrar no reator. A temperatura do meio reacional era mantida a 30°C através de camisa de aquecimento, alimentada com água por um banho ultratermostatizado (modelo MA184E, Marconi). A Figura 4.3 mostra o detalhe do cesto utilizado para acomodação das biopartículas.

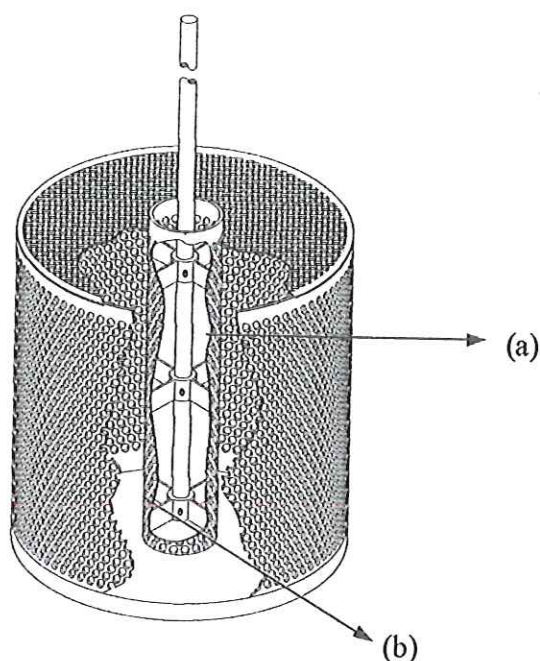


Figura 4.3: Detalhe do cesto que contém a biomassa. (a) Cilindro concêntrico onde se encontra o eixo com os impelidores; (b) Porção do cesto onde se encontra a biomassa.

Os impelidores testados na etapa de avaliação da transferência de massa externa estão ilustrados na Figura 4.4.

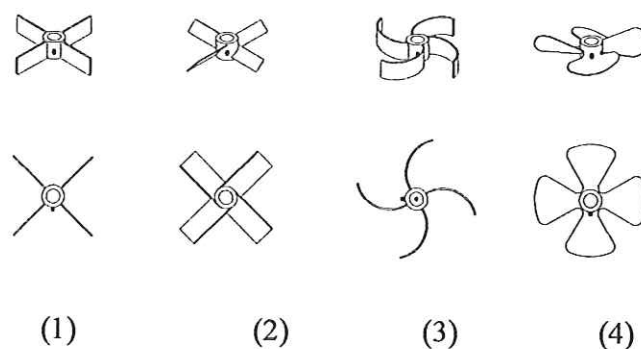


Figura 4.4: Impelidores tipo turbina utilizados: (1) lâminas planas, (2) lâminas planas inclinadas, (3) lâminas curvas e (4) hélice.

### 4.3. Águas residuárias

Nas etapas experimentais 2 e 3 (avaliação das condições de transferência de massa externa e interna) utilizou-se como água residuária sintética leite de soja em pó (NAN SOY, Nestlé, Alemanha), acrescido de bicarbonato de sódio para suplementação de alcalinidade (variando a razão alcalinidade/DQO de 0,8 a 1,0). Diluiu-se 0,628 g em 1 litro de água, resultando em uma DQO aproximada de 1000 mg/L. A composição média do substrato resultante é mostrada na Tabela 4.1. O leite de soja foi utilizado por ser um substrato completo em termos nutricionais.

Na etapa 4 foi usado resíduo de suinocultura. O esterco suíno foi coletado em uma granja de confinamento de suínos (engorda) com capacidade para engorda de 1000 animais, alimentados com ração à base de milho e farelo de soja adicionada de sal mineral.

A granja utiliza sistema de manejo com lâmina d'água, ou seja, os animais fazem as dejeções dentro de uma fina lâmina de água, removida diariamente das baias e conduzida para um tanque de armazenamento.

A coleta do esterco foi feita raspando-se o piso das baias dos animais para retirada de material mais consistente (pouco diluído). Assim, o esterco coletado não continha água de lavagem das baias, mas sim urina e fezes, bem como pêlos dos animais e restos de ração derrubados dos comedouros. O esterco coletado foi colocado em recipientes fechados e armazenado em freezer para evitar degradação.



O substrato efetivamente utilizado tem suas características descritas na Tabela 4.2. Estas características já são referentes ao resíduo bruto diluído e peneirado em abertura de 2 mm.

Tabela 4.1: Composição média da água residuária sintética utilizada (fonte: Nestlé).

<i>Substância</i>	<i>Concentração</i>
<i>Proteínas</i>	88 mg/L
<i>Carboidratos</i>	348 mg/L
<i>Gorduras</i>	157 mg/L
Linoleato	38.4 mg/L
<i>Sais minerais</i>	16,3 mg/L
Sódio	1,06 mg/L
Potássio	3,77 mg/L
Cloreto	2,32 mg/L
Cálcio	2,82 mg/L
Fósforo	2 mg/L
Magnésio	0,31 mg/L
Vitamina A	3,32 µg/L
Vitamina D	0,05 µg/L
Vitamina E	0,04 µg/L
Vitamina K1	6,37 µg/L
Vitamina C	0,5 mg/L
Tiamina (B1)	2 µg/L
Riboflavina (B2)	4,3 µg/L
Niacina (PP)	0,03 mg/L
Vitamina B6	2 µg/L
Ácido fólico	0,28 µg/L
Ácido pantotênico	0,01 mg/L
Vitamina B12	0,009 µg/L
Biotina	0,07 µg/L
Colina	0,31 mg/L
Inositol	0,15 mg/L
Taurina	0,25 mg/L
Carnitina	0,09 mg/L
Ferro	0,09 mg/L
Iodo	0,47 mg/L
Cobre	2 µg/L
Zinco	0,038 mg/L
Manganês	1,26 µg/L

Tabela 4.2: Características do resíduo de suinocultura (diluído) utilizado.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor mínimo</i>	<i>Valor máximo</i>
<i>DQO total (mg/L)*</i>	1233	4044
<i>ST (g/L)</i>	0.84	3.08
<i>SVT (g/L)</i>	0.60	3.08
<i>SST (g/L)</i>	0.85	2.40
<i>SSV (g/L)</i>	0.38	2.10

\* Cerca de 75% da DQO era composta de matéria orgânica em suspensão (DQO particulada).

#### 4.4. Suporte para imobilização da biomassa anaeróbia

A espuma de poliuretano utilizada possuía densidade aparente aproximada de 23 g/cm<sup>3</sup> e porosidade entre 92 e 96% (fornecida pela Edmil Indústria e Comércio Ltda, Elói Mendes, MG). Este material foi escolhido pois vem sendo utilizado com sucesso pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Biológicos da EESC/USP há vários anos. Utilizou-se, em média, 30 g de espuma como suporte para imobilização da biomassa.

O material foi analisado pelo CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, SP) para determinação do tamanho médio de poros, resultando nos seguintes valores apresentados na Tabela 4.3, de acordo com as observações feitas e demonstradas pela Figura 4.5.

Tabela 4.3: Tamanho de poros encontrados na espuma de poliuretano utilizada nos experimentos (certificado CCDM 02/003279).

	<i>Diâmetro equivalente médio (<math>\mu\text{m}</math>)</i> *
<i>Abertura superficial</i>	757 $\pm$ 174
<i>Alvéolo</i>	543 $\pm$ 154

\* Estimativa feita contabilizando-se 100 medidas.



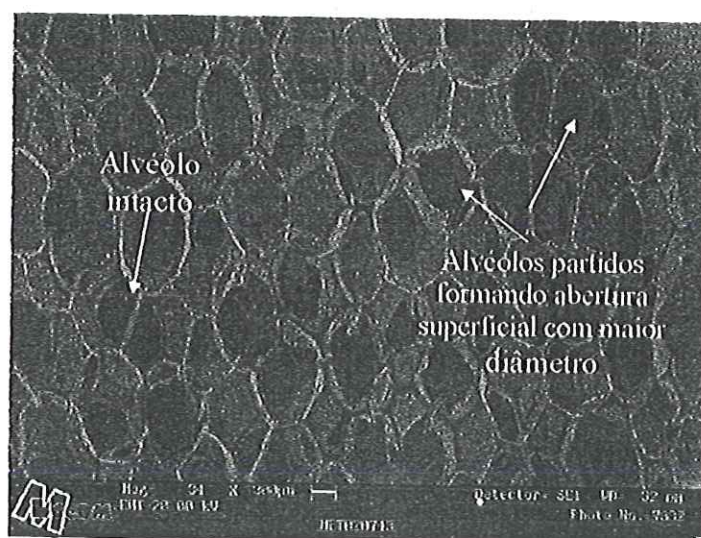


Figura 4.5: Morfologia dos alvéolos de amostras de espuma de poliuretano do mesmo tipo que a utilizada no experimento. Alguns destes, que se encontram na superfície da espuma, se rompem e formam aberturas com maior diâmetro equivalente.

A Tabela 4.4 mostra o tamanho dos cubos de espuma utilizados em cada etapa experimental.

Tabela 4.4: Tamanhos de aresta dos cubos de poliuretano utilizados em cada etapa experimental.

<i>Etapa</i>	<i>Tamanho de aresta (cm)</i>
1	3,0
2	3,0
3	0,5, 1,0, 2,0 e 3,0
4	1,0

Após a imobilização da biomassa, os cubos de espuma foram denominados de *biopartículas*.

#### 4.5. Inóculos

Nas etapas experimentais 2 e 3 foi empregado lodo de inóculo obtido de um reator UASB em escala real tratando água residuária de abatedouro de aves. Os grânulos foram macerados antes de serem misturados com as matrizes de espuma de poliuretano, sendo a biomassa colocada em contato com o suporte durante 24 horas a uma temperatura controlada de 25°C (em câmara

termostatizada). Após este período a biomassa em excesso era peneirada e os cubos de espuma colocados no cesto perfurado dentro do reator.

Na etapa 4 foi utilizada uma mistura de lodos. Lodo de inóculo do reator UASB tratando água residuária de abatedouro de aves foi misturado com lodo de UASB (escala de bancada) tratando resíduo suíno (cerca de 70/30% em volume). Os grânulos provenientes do reator em escala real foram macerados e misturados com o lodo flocculento do UASB de bancada. A seguir, este inóculo misto foi misturado com as matrizes de espuma e deixados em contato durante 24 horas. Após este tempo, os cubos de espuma foram colocados no cesto perfurado dentro do reator.

#### 4.6. Métodos analíticos e exames

##### 4.6.1. Análises físico-químicas

As análises de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos (totais - ST e voláteis totais - SVT), sólidos em suspensão (totais - SST, fixos - SSF e voláteis - SSV), nitrogênio amoniacal ( $N-NH_4^+$ ), alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais foram realizadas de acordo com as metodologias descritas no STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (APHA/AWWA/WEF, 1998).

A DQO do sistema foi analisada como total e em três frações distintas, particulada, filtrada e coloidal. Considerou-se o esquema apresentado na Figura 4.6 para divisão das frações.

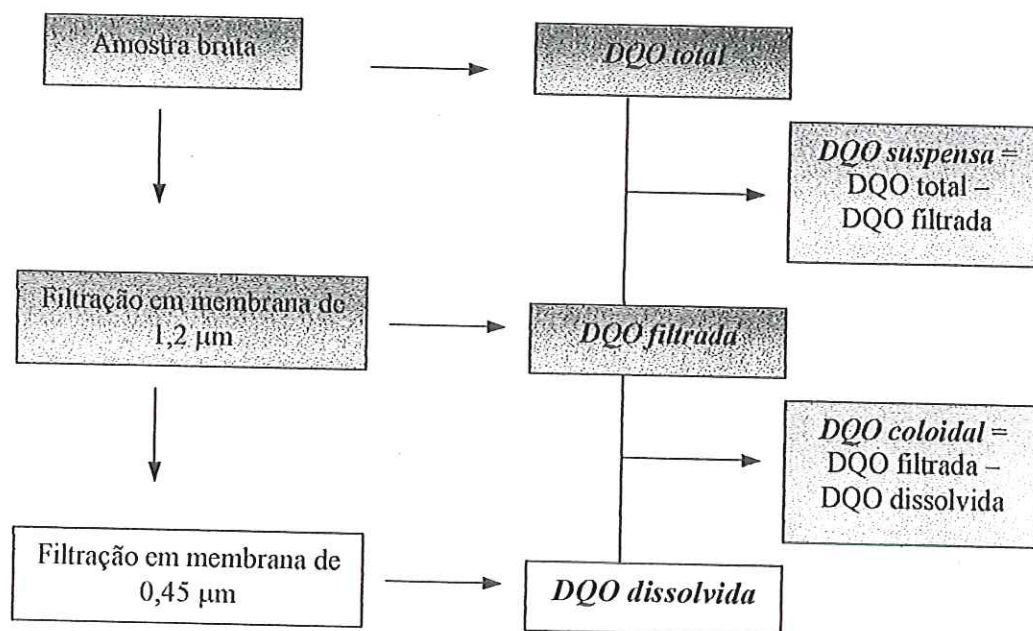


Figura 4.6: Seqüência de operações (filtrações em membranas) para obtenção das frações de DQO utilizadas no trabalho.

#### 4.6.2. Análise dos substratos (componentes) específicos (proteínas, carboidratos, lipídios e ácidos graxos voláteis)

*Análise de proteína total.* O método empregado foi o de Lowry modificado por PETERSON (1977). Primeiramente foram preparadas 3 soluções, a saber: solução A - 2% de carbonato de sódio em hidróxido de sódio 0.1N; solução B - 0,5% de sulfato de cobre em água destilada; solução C - 1% tartarato de sódio e potássio em água destilada. A seguir preparou-se 1 L de solução D, consistindo de 20 mL de solução B, 20 mL de solução C e 960 mL de solução A.

A quantificação de proteína consistiu em tomar 0,5 mL de amostra e adicionar a esta 5 mL de solução D, deixando a seguir os tubos em repouso no escuro por 20 minutos. A seguir adicionou-se 0,5 mL de reagente de Folin Ciocalteau (1N) aos tubos, aguardando a seguir por 30 minutos antes de realizar a leitura das absorbâncias a 750 nm. A curva de calibração foi feita com soroalbumina bovina diluída em hidróxido de sódio 1N em concentrações variando de 0 a 300 mg/L. O teste em branco foi feito com NaOH 1N.



*Análise de carboidrato total.* A metodologia utilizada está descrita em BLUNDI E GADELHA (2001), e foi baseada no método originalmente proposto por DUBOIS *et al.* (1956). Este método consiste na adição de fenol e ácido sulfúrico concentrado que resultam em uma coloração alaranjada na presença de carboidratos.

O procedimento consistiu em tomar 0,5 mL da amostra a ser analisada e adicionar 0,5 mL de solução de fenol 5% (m/v) e 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Os tubos de ensaio foram deixados em repouso por 10 minutos e depois colocados em banho de água entre 25 e 30°C por 15 minutos. A absorbância foi lida a 488 nm, sendo utilizada água destilada como branco. A curva de calibração foi feita utilizando solução de lactose em água com concentrações variando de 10 a 160 mg/L.

*Análise de lipídio total.* A metodologia utilizada está descrita em BLUNDI e GADELHA (2001), e foi baseada no método originalmente proposto por POSTMA e STROES (1968). O método consiste na adição de ácido sulfúrico concentrado, ácido fosfórico concentrado e vanilina às amostras contendo lipídios, resultando em uma coloração rosa.

O procedimento consistiu em adicionar a 0,1 mL das amostras 2 mL de ácido sulfúrico concentrado, aquecendo-as a seguir em banho com água fervente durante 10 minutos. Após este aquecimento, retirou-se 0,1 mL deste material e adicionou-se 2 mL de ácido fosfórico concentrado e 0,5 mL de solução de vanilina 0.6%. Os tubos foram agitados e colocados em banho a 37°C durante 15 minutos. A seguir foram determinadas as absorbâncias a 537 nm. O teste em branco foi feito com água destilada e a curva de calibração com óleo de soja comercial (Liza) emulsionado em água (utilizando-se goma arábica) com concentrações variando de 500 a 10000 mg/L.

*Ácidos graxos voláteis (AGV) por cromatografia gasosa.* As análises de ácidos graxos voláteis por cromatografia gasosa foram feitas de acordo com metodologia proposta por MORAES *et al.* (2000). Para preparação das amostras, o método consiste na adição de 1 g de cloreto de sódio, 100 µL de ácido sulfúrico 1M, 100 µL de padrão interno (ácido crotônico) e 0.6 mL de éter a 2 mL de amostra a ser analisada, em um tubo de ensaio com tampa. A seguir os tubos são agitados vigorosamente (em vórtex) por 1 minuto e centrifugados por 1 min. Após preparadas, as amostras devem ser conservadas em freezer. Utilizou-se o cromatógrafo HP 6890 com detector de ionização de chama, coluna HP INNOWAX (30 m x 0.25 mm x 0.25µm de

espessura de filme). O gás de arraste foi H<sub>2</sub> com fluxo de 2,0 mL/min, temperatura do injetor igual a 250°C, split de 20 e volume de injeção igual a 1.0 µL. A temperatura do forno utilizada foi de 100°C por 3 minutos, e a seguir utilizou-se uma rampa de aquecimento de 5 °C/min até 180°C, que foi mantida durante 5 minutos. A seguir aplicou-se um “post-run” de 200°C durante 3 minutos. A temperatura do detector foi mantida em 300°C, com fluxos de ar sintético de 300 mL/min, N<sub>2</sub> (“make-up”) de 35 mL/min e H<sub>2</sub> de 30 mL/min.

#### 4.6.3. Quantificação da biomassa aderida no material suporte

Para quantificar a biomassa aderida ao suporte, foram retirados cubos de espuma do reator (que foram cortados em pequenos pedaços) e transferidos para um frasco de 40 mL, e a eles foram adicionadas pérolas de vidro e água destilada suficiente para cobri-los. Em seguida o frasco foi lacrado e promoveu-se a agitação manual do mesmo, até que a biomassa aderida se soltasse completamente das matrizes de espuma. O líquido foi então separado das pérolas de vidro e da espuma e transferido para uma cápsula de porcelana previamente pesada, sendo então realizado o procedimento padrão (APHA/AWWA/WEF, 1998) para quantificação de ST e SVT. A biomassa foi considerada como sendo a massa de SVT contidos na espuma. A espuma foi transferida para outra cápsula previamente pesada e colocada em estufa a 100°C por 24 horas, para que toda a água fosse retirada. A massa da espuma seca foi então determinado, e a relação massa de microrganismos/massa de suporte (espuma) pôde então ser calculada. Este procedimento foi realizado somente nos ensaios sobre a influência do tamanho de biopartícula (resistência à transferência de massa interna) e no ensaio com resíduo de suinocultura.

#### 4.6.4. Exames microbiológicos

Os exames de microscopia óptica foram realizados em microscópio Leica DMLB com sistema de câmera digital Optronics, com aquisição de imagens feita pelo software Image Pro-Plus versão 4.5.0. As amostras foram examinadas em lâminas de vidro cobertas com filme de agar 2%. No caso das análises realizadas na etapa 2, as amostras foram recolhidas no final de cada teste cada intensidade de agitação, em três alturas do cesto (fundo, meia altura e superfície). Já na etapa 4 a biomassa foi amostrada nos ciclos 25 e 55.



Os exames de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados para a biomassa do reator na etapa de operação com resíduo de suinocultura (etapa 4). O método utilizado para preparação das amostras de biomassa para observação em MEV foi desenvolvido por ARAÚJO (1995), adaptado de NATION (1983). As amostras de espuma contendo biomassa foram fixadas, permanecendo em solução tampão fosfato (concentração 0,1M, pH 7.3) contendo 2,5% de glutaraldeído durante 12 horas a 4°C. A seguir, foram submetidas a 3 lavagens com duração de 10 minutos cada, utilizando para tampão fosfato e expostas a soluções de etanol 50, 70, 80, 90 e 95% para desidratação. As amostras foram então lavadas 3 vezes com etanol 100% durante 10 minutos e expostas à solução de HMDS (hexametildisilazane) para pós-fixação. Antes da observação microscópica, as amostras foram recobertas com ouro. As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 960, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Física de São Carlos/USP.

#### 4.7. Procedimentos experimentais e tratamento dos dados

##### 4.7.1. Ensaio hidrodinâmico (Etapa 1)

Foram realizados ensaios para a obtenção do tempo de mistura no reator, avaliando-se os quatro tipos de agitadores citados no item 4.2, variando-se a frequência de agitação na faixa entre 100 e 1000 rpm. Estes ensaios foram feitos com o reator contendo apenas a espuma de poliuretano, sem a presença de biomassa, adicionando-se água suficiente para manter todo o leite submerso. O diâmetro de partícula utilizado foi 3 cm de aresta, que teoricamente imporia ao sistema a pior condição hidrodinâmica.

Com o reator cheio de água, foi feita a perturbação do sistema com a adição rápida (estímulo pulso) de 1 mL de  $H_2SO_4$  (3M). O pH do sistema foi monitorado com um medidor de pH conectado a um computador, cujo eletrodo foi fixado na tampa do reator. O ensaio era considerado concluído quando não havia mais mudanças significativas nos valores de pH. Após cada ensaio, o reator foi lavado com água (2 lavagens), de modo a eliminar os traços de ácido.

Através dos perfis experimentais da variação do pH em função do tempo foi determinado o tempo de mistura, considerando-se resposta de primeira ordem acrescido de um tempo de atraso (CAMARGO, 2000), sendo:



$$\frac{d(C_f - C)}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_f - C) \quad (4.1)$$

Integrando-se a Equação (4.1) para  $C=C_0$  quando  $t=t_0$  tem-se:

$$\ln\left(\frac{C_f - C}{C_f - C_0}\right) = -\frac{1}{\tau}(t - t_0) \quad (4.2)$$

Na Equação (4.2),  $C$  = concentração no tempo  $t$  (no caso, pH medido no tempo  $t$ );  $C_0$  = pH inicial;  $C_f$  = pH final;  $\tau$  = constante do modelo de 1ª ordem e  $t_0$  = tempo de atraso. Admitindo-se como tempo total de mistura ( $t_{mist}$ ) o tempo necessário para que o valor de  $(C_f - C)$  seja igual a 0,1% de  $(C_f - C_0)$  tem-se que:

$$t_{mist} = t_0 + 6,91\tau \quad (4.3)$$

Segundo CAMARGO (2000), o tempo de atraso é ocasionado pela característica do sistema, que possui um leito fixo contendo suporte inerte. Deste modo, o traçador necessita de algum tempo para percorrer o leito e ser detectado pelo eletrodo de pH. Este tempo de atraso é obtido experimentalmente, e foi admitido como sendo o tempo em que o pH permaneceu relativamente constante antes de o perfil iniciar o comportamento de decaimento exponencial de primeira ordem. O cálculo da constante do modelo foi feito a partir do primeiro ponto de variação de pH maior que 5%, graficando-se valores de  $(C_f - C)/(C_f - C_0) \times t - t_0$ , utilizando-se o software Microcal Origin 6.0®.

#### 4.7.2. Avaliação das resistências à transferência de massa (Etapas 2 e 3)

A influência da intensidade de agitação ( $N$ ) no desempenho do reator (etapa 2), que teoricamente está diretamente ligada com as condições de transferência de massa externa, foi determinada por perfis temporais de DQO em ciclos em batelada de 8 horas, utilizando-se intensidades de agitação variando de 200 a 1100 rpm, em diferentes intervalos para cada tipo de

impelidor (Tabela 4.5). Os tempos de enchimento e descarga do reator foram, em média, 12 minutos cada. A temperatura do meio líquido durante os experimentos foi mantida em  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Tabela 4.5: Intervalos de intensidade de agitação testados para cada tipo de impelidor, nos ensaios para determinação da influência da resistência à transferência de massa externa.

<i>Tipo de impelidor</i>	<i>Intervalo testado (rpm)</i>
Hélice	500 – 1100
Lâminas planas	200 – 600
Lâminas planas inclinadas	300 – 900
Lâminas curvas	200 - 700

As matrizes cúbicas de espuma de poliuretano utilizadas nestes ensaios possuíam 3 cm de aresta. Foram utilizadas as maiores matrizes porque, teoricamente, quanto maior a partícula, piores as condições de transferência de massa externa. Deste modo, considerou-se que se o sistema estivesse em condições otimizadas para esta pior situação, o estudo seguinte (influência do tamanho de partícula) poderia ser feito na melhor condição operacional estabelecida nesta fase.

Antes do início da variação de  $N$  nos intervalos propostos, o reator foi submetido a um aumento gradual deste parâmetro (de 0 a 300 rpm) durante 20 dias, para adaptação da biomassa ao meio agitado. A intensidade de agitação era variada após o desempenho do reator não se modificar significativamente por, em média, quatro ciclos consecutivos.

Para avaliar a resistência à transferência de massa interna (etapa 3), foram testados quatro tamanhos de matrizes cúbicas de espuma de poliuretano, a saber: 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 cm de aresta. A metodologia empregada para avaliação do desempenho do reator foi a mesma utilizada na etapa anterior. A adaptação da biomassa foi feita do mesmo modo, ou seja, aumentando-se gradativamente a condição não-agitada até a intensidade de agitação de 300 rpm, durante 20 dias.

O tratamento dos dados obtidos nestas duas etapas foi feita de modo análogo. Uma função de primeira ordem modificada (denominada primeira ordem com residual) foi ajustada aos perfis temporais obtidos, conforme apresentado por CUBAS *et al.* (2002, 2004):

$$S = S_R + (S_o - S_R) \exp(-k_1^{app} t) \quad (4.4)$$

Na Equação (4.4),  $t$  é o tempo (h);  $S$  e  $S_o$  são, respectivamente, a concentração de substrato (como DQO) em  $t$  e  $t_o$  (tempo inicial, assumido como zero);  $S_R$  é a concentração residual de substrato (mg DQO/L) e  $k_1^{app}$  é a constante cinética aparente de primeira ordem ( $h^{-1}$ ).

Devido ao fato de o substrato apresentar 50% de sua DQO na forma de sólidos suspensos, para uma análise mais completa a constante cinética foi dividida em três frações:  $k_{1F}^{app}$ , a constante cinética aparente de primeira ordem para DQO filtrada;  $k_{1SS}^{app}$ , a constante cinética aparente de primeira ordem para DQO particulada e  $k_{1T}^{app}$ , constante cinética aparente de primeira ordem para DQO total. A concentração residual de substrato também foi dividida em total ( $S_{RT}$ ), filtrada ( $S_{RF}$ ) e particulada ( $S_{RSS}$ ), expressas como mg DQO/L.

#### 4.7.3. Ensaio para determinação da potência dissipada no líquido

Estes ensaios foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), e foram feitos com o reator sem biomassa, somente com a espuma de poliuretano (30 g), variando a intensidade de agitação de 200 a 1000 rpm para todos os impelidores. A força exercida pelos impelidores no meio líquido foi medida utilizando-se um dinamômetro conectado ao eixo de agitação por um braço de medida conhecida (27 cm). A potência efetivamente dissipada no líquido foi calculada pela equação:

$$P = 2\pi NM = 2\pi NFd \quad (4.5)$$

onde:  $P$  = potência dissipada no líquido (W)

$N$  = intensidade de agitação ( $s^{-1}$ )

$M$  = torque (N.m)

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

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



A densidade de potência (DP), ou seja, a potência dissipada por volume de líquido foi determinada pela Equação (4.6):

$$DP = P/V \text{ (W/m}^3\text{)} \quad (4.6)$$

Nessa expressão, V é o volume de líquido no reator (m<sup>3</sup>).

#### 4.7.4. Operação do reator com resíduo de suinocultura (Etapa 4)

A instalação experimental empregada nesta etapa foi a mesma utilizada nos ensaios anteriores. A biomassa foi imobilizada em matrizes cúbicas de espuma de poliuretano (1 cm de aresta; massa total = 31 g). A agitação mecânica foi feita por 3 impelidores tipo turbina com 3 pás planas, com intensidades de agitação variando de 0 a 500 rpm. Os experimentos foram realizados a 30±1°C. O reator foi operado em ciclos de 24 horas, com a alimentação e o descarte com duração de 10 minutos cada. A principal diferença, neste caso, é que o substrato não necessitava de refrigeração, pois a sua degradação era muito lenta à temperatura ambiente. Neste modo, o substrato suíno era substituído de 3 em 3 dias.

As análises físico-químicas foram feitas de acordo com as metodologias descritas no item 4.6.

A cinética de degradação foi avaliada por perfis temporais de DQO, concentração de proteínas, carboidratos, lipídios e ácidos graxos voláteis em função do tempo, durante o tempo de ciclo. Estes perfis (exceto de ácidos graxos voláteis) foram ajustados usando expressões de cinética de primeira ordem modificadas (Equação 4.4), conforme previamente descrito no item 4.6.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados na seqüência das etapas experimentais, conforme mostrado na Figura 4.1. Nas etapas 2 (análise da transferência de massa externa), 3 (análise da transferência de massa interna) e 4 (testes com resíduo de suinocultura) serão primeiramente apresentadas as respectivas etapas de monitoramento e a seguir os resultados obtidos nas análises cinéticas.

### 5.1. Etapa 1 - Determinação do tempo de mistura

Os perfis temporais da variação do pH obtidos nos experimentos abióticos para determinação dos tempos de mistura foram realizados com intensidade de agitação variando de 200 a 1000 rpm, e estão apresentados nas Figuras 5.1 a 5.4. Os tempos de mistura calculados, em função de  $N$ , são mostrados na Figura 5.5.

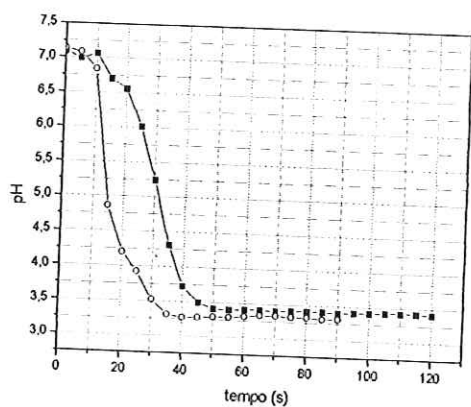
Observou-se que os tempos de mistura diminuíram com o aumento da intensidade de agitação de 200 a 800 rpm, conforme esperado. Entretanto, acima desta intensidade, para os impelidores turbina tipo hélice e lâminas planas inclinadas, o tempo de mistura aumentou ligeiramente (de 25 para 45 s para o primeiro tipo, e 59 para 102 s para o segundo), indicando a possibilidade de mudança de regime hidrodinâmico. CUBAS *et al.* (2003) também observaram o mesmo comportamento para impelidores tipo hélice (3 cm de diâmetro) em um reator similar. Os autores observaram que os dados experimentais obtidos a 1100 rpm foram atípicos quando comparados com dados obtidos em intensidades de agitação menores, o que foi interpretado também como uma possível mudança de regime hidrodinâmico.

No caso do impelidor turbina com lâminas curvas o tempo de mistura aumentou ligeiramente quando a intensidade de agitação aumentou de 200 para 400 rpm. No entanto, em intensidades maiores, o tempo de mistura decresceu, em comportamento similar ao

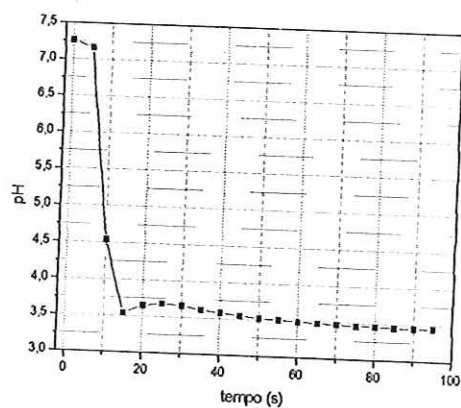
observado para os outros três tipos de impelidores.

De qualquer modo, os tempos de mistura para todas as condições experimentais foram muito baixos (menores que 4 minutos) quando comparados com o tempo total de ciclo a ser empregado (8 horas). Portanto, o meio líquido foi considerado homogêneo (após este tempo de mistura curto) para todas as intensidades de agitação testadas, com todos os tipos de impelidores.

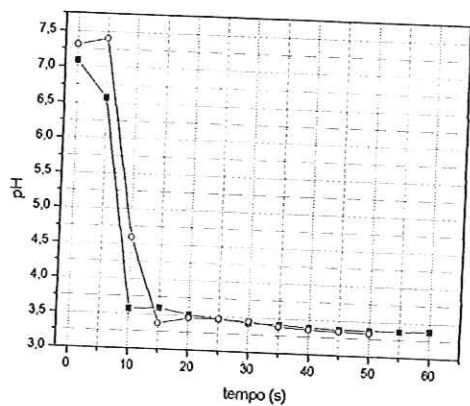




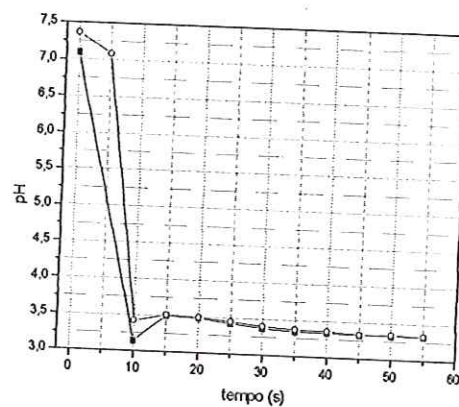
(a)



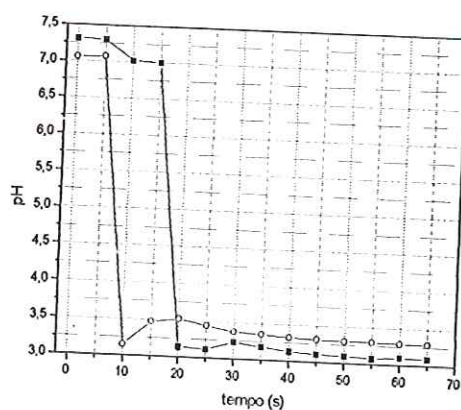
(b)



(c)

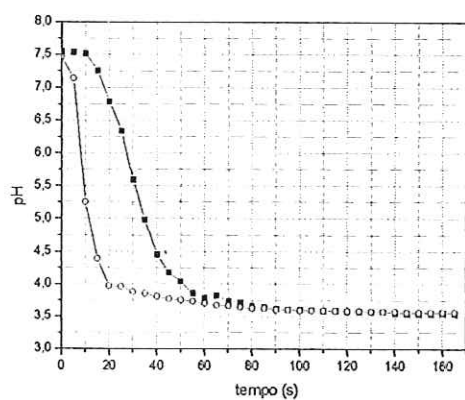


(d)

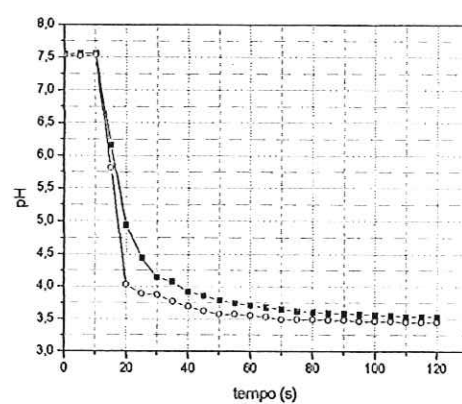


(e)

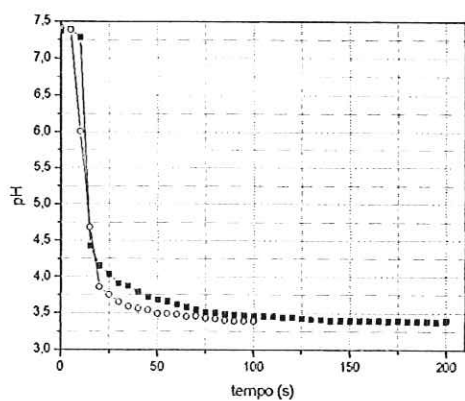
Figura 5.1: Ensaios hidrodinâmicos - curvas de decaimento de pH para impelidor tipo hélice: Intensidades de agitação: (a) 200, (b) 400 (não há duplicata), (c) 600, (d) 800 e (e) 1000 rpm.



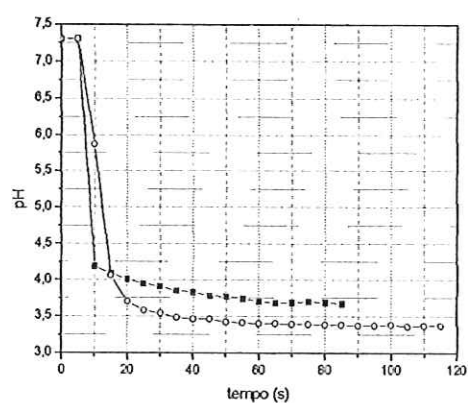
(a)



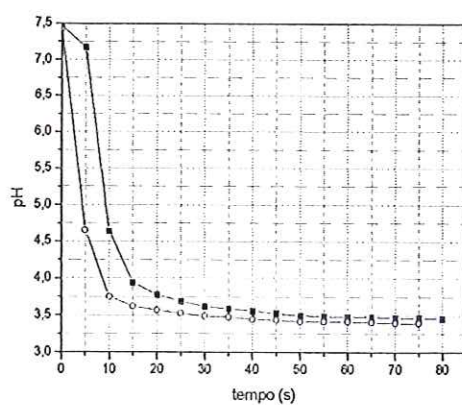
(b)



(c)

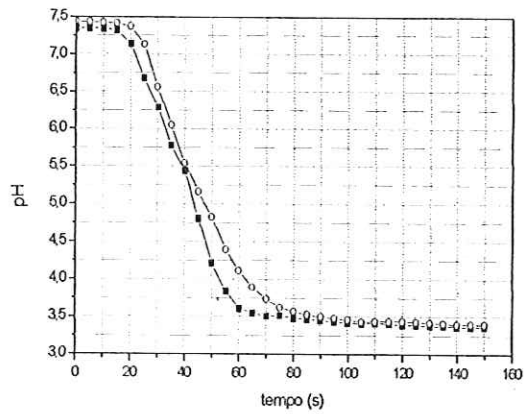


(d)

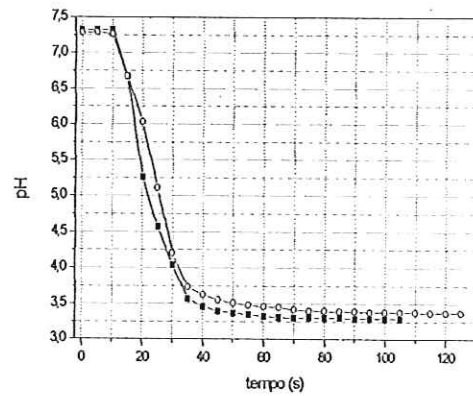


(e)

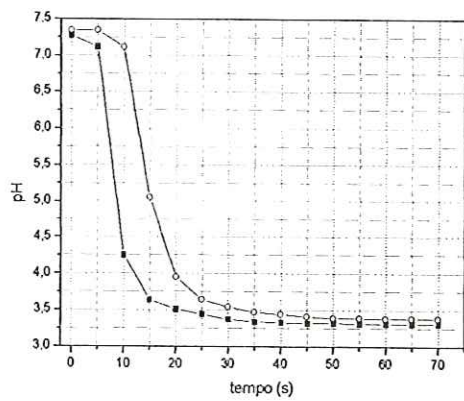
Figura 5.2: Ensaio hidrodinâmicos - curvas de decaimento de pH para impelidor tipo turbina com lâminas planas. Intensidades de agitação: (a) 200, (b) 400, (c) 600, (d) 800 e (e) 1000 rpm.



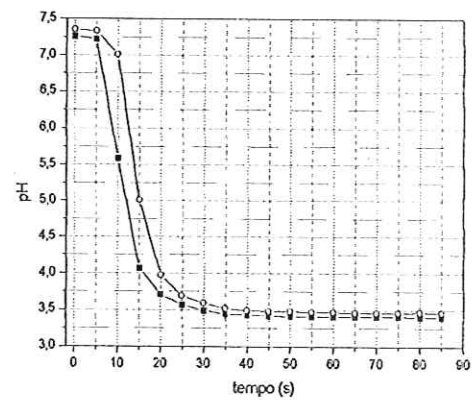
(a)



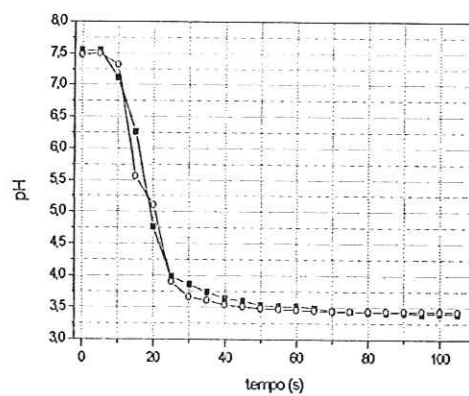
(b)



(c)



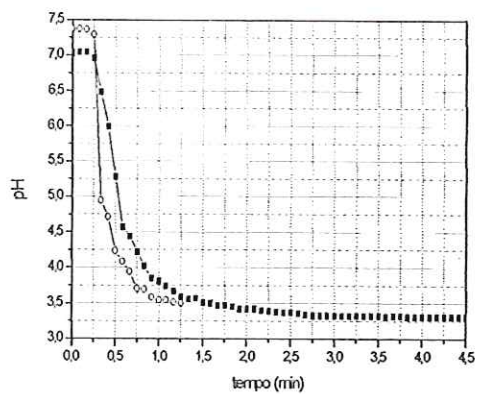
(d)



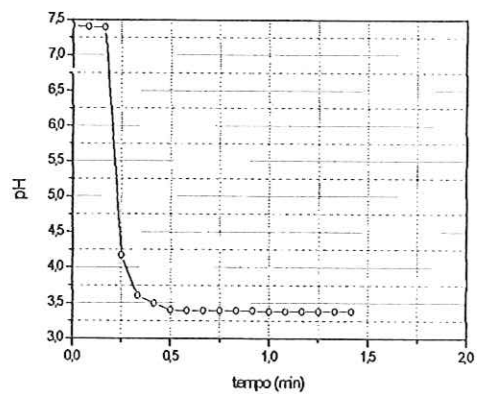
(e)

Figura 5.3: Ensaio hidrodinâmicos - curvas de decaimento de pH para impelidor tipo turbina com lâminas planas inclinadas. Intensidades de agitação: (a) 200, (b) 400, (c) 600, (d) 800 e (e) 1000 rpm.

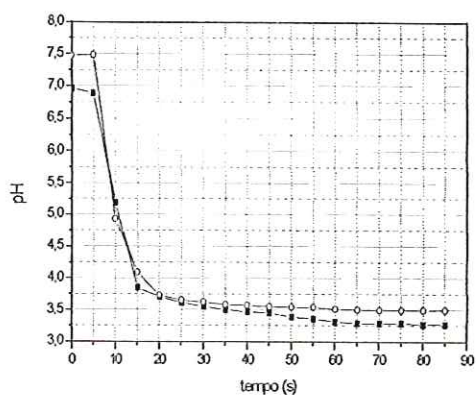




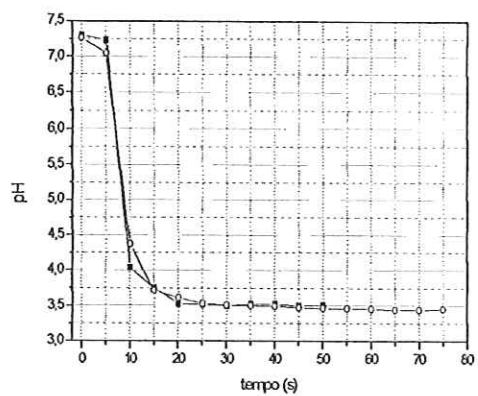
(a)



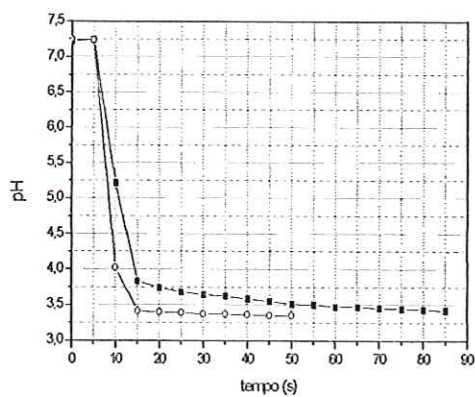
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.4: Ensaios hidrodinâmicos - curvas de decaimento de pH para impelidor tipo turbina com lâminas curvas. Intensidades de agitação: (a) 200, (b) 400 (não há duplicata), (c) 600, (d) 800 e (e) 1000 rpm.

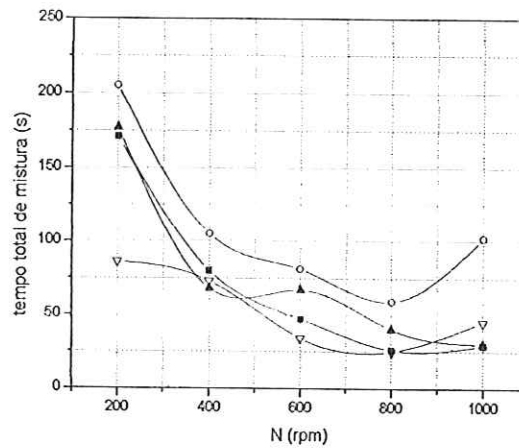


Figura 5.5: Tempo de mistura em função da intensidade de agitação, para os quatro impelidores tipo turbina: (■) lâminas curvas; (○) lâminas planas inclinadas; (▲) lâminas planas; (▽) hélice.

Tabela 5.1: Tempos de mistura para os quatro tipos de impelidores (em segundos).

Impelidor	Intensidade de agitação (rpm)				
	200	400	600	800	1000
Lâminas planas	177	68	67	40	30
Lâminas curvas	171	80	47	26	29
Planas inclinadas	205	105	81	59	102
Hélice	86	73	34	25	45

## 5.2. Etapa 2 - Análise da resistência à transferência de massa externa

### 5.2.1. Monitoramento da etapa de partida

De modo geral, a etapa de partida foi rápida para todas as condições estudadas, e uma eficiência de remoção média de DQO igual ou superior a 70% foi alcançada em 20 dias. A Tabela 5.1 mostra os valores para os parâmetros de monitoramento durante a partida para todos os impelidores. O pH médio variou, para todas as condições testadas, entre 7,0 e 8,0 no afluente e entre 6,5 e 7,5 no efluente. Em todos os casos, os valores de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) efluente foram relativamente baixos e a alcalinidade a bicarbonato efluente permaneceu constante, o que foi considerado como um indicativo da estabilidade do processo.

A análise da Tabela 5.2 mostra que o desempenho global de cada impelidor na fase de adaptação não diferiu significativamente. No entanto, globalmente, pode-se notar que o impelidor tipo lâminas curvas foi ligeiramente mais eficiente. O impelidor de lâminas planas inclinadas apresentou o melhor desempenho na remoção de matéria orgânica particulada, com o menor valor efluente de  $DQO_{SS}$ , mas o maior valor da  $DQO_F$  levou a um pior desempenho global. Por outro lado, o impelidor tipo hélice foi eficiente para remover a matéria orgânica solúvel, como o menor valor de  $DQO_F$  efluente observado, mas apresentou o pior desempenho em relação a matéria orgânica particulada, com  $DQO_{SS}$  igual a 110 mg/L.



Tabela 5.2: Valores médios dos parâmetros de monitoramento durante a etapa de partida, para os quatro tipos de impelidores.

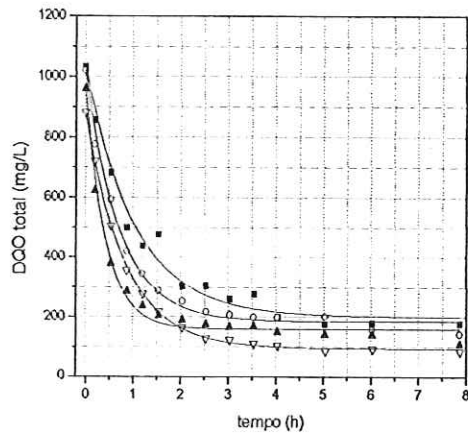
		<i>Hélice</i>	<i>Lâminas planas</i>	<i>Lâminas planas inclinadas</i>	<i>Lâminas curvas</i>
<i>Remoção média de DQO (%)</i>		75	72	68	79
<i>DQO afluyente (mg/L)</i>	Total	918±105 <sup>(6)*</sup>	872±114 <sup>(13)</sup>	900±134 <sup>(6)</sup>	978±37 <sup>(6)</sup>
	Filtrada	553±36	464±68	469±74	521±48
	Suspensa	365±130	408±68	431±98	456±72
<i>DQO efluente (mg/L)</i>	Total	240±25 <sup>(6)</sup>	246±53 <sup>(13)</sup>	252±43 <sup>(6)</sup>	210±33 <sup>(6)</sup>
	Filtrada	130±15	183±38	214±31	159±25
	Suspensa	110±20	63±21	38±13	51±16
<i>AVT (mg HAc/L)</i>	Afluente	28±4 <sup>(6)</sup>	68±38 <sup>(13)</sup>	76±36 <sup>(6)</sup>	84±31 <sup>(6)</sup>
	Efluente	73±18	107±34	94±19	117±32
<i>AB (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</i>	Afluente	522±84 <sup>(6)</sup>	451±96 <sup>(13)</sup>	473±113 <sup>(6)</sup>	455±80 <sup>(6)</sup>
	Efluente	528±55	440±102	490±35	503±60

\*Número de observações utilizadas para cálculo do valor médio do parâmetro.

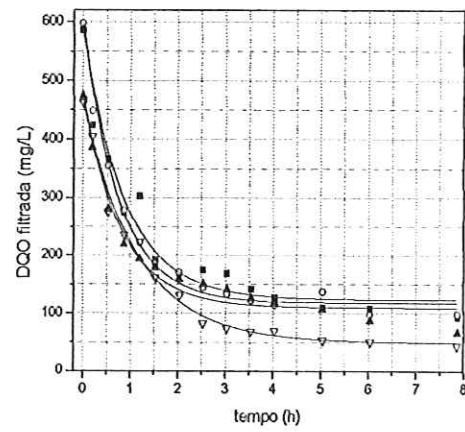
### 5.2.2. Efeito da intensidade de agitação e do tipo de impelidor na cinética de degradação da matéria orgânica

O efeito da intensidade de agitação foi avaliado através da metodologia descrita no item 4.7.2 (Materiais e Métodos).

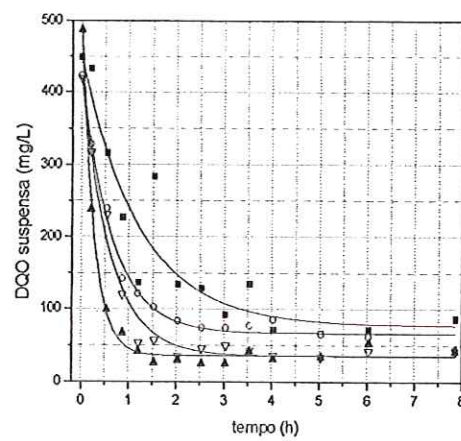
Os perfis temporais de consumo de matéria orgânica, expressa como DQO, durante um ciclo de 8 horas são apresentados nas Figuras 5.6 a 5.9, para os quatro tipos de impelidores, divididos nas frações de DQO (total, filtrada e suspensa).



(a)

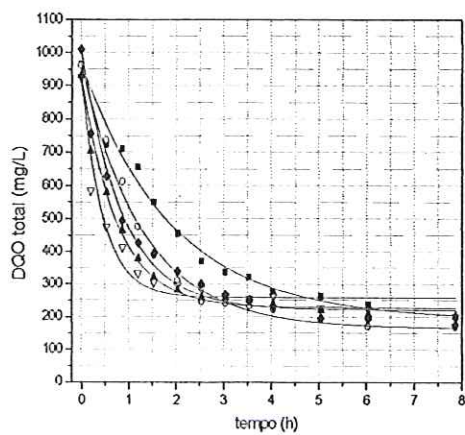


(b)

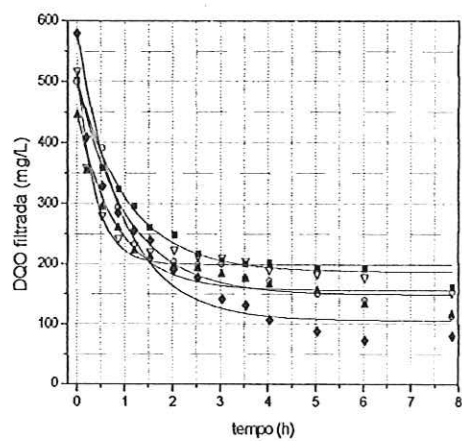


(c)

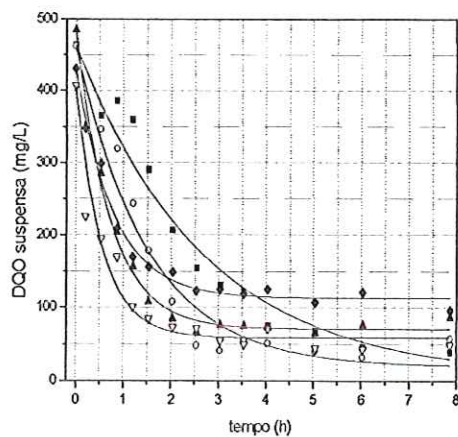
Figura 5.6: Perfis temporais de DQO para o impelidor turbina tipo hélice. DQO: (a) total, (b) filtrada e (c) suspensa. Intensidades de agitação: (■) 500, (○) 700, (▲) 900 e (▽) 1100 rpm.



(a)



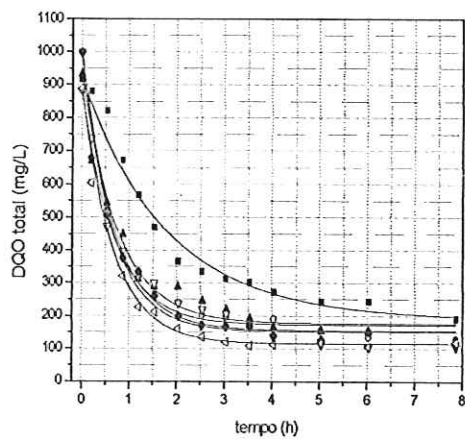
(b)



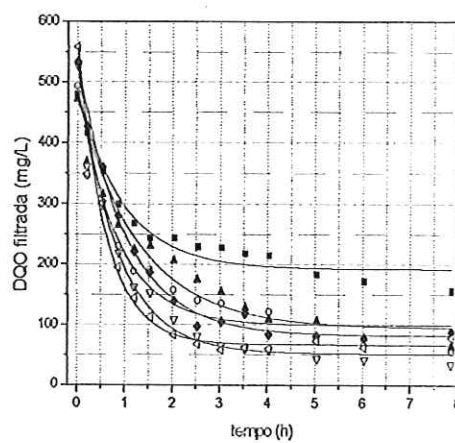
(c)

Figura 5.7: Perfis temporais de DQO para o impelidor turbina tipo lâminas planas. DQO: (a) total, (b) filtrada e (c) suspensa. Intensidades de agitação: (■) 200, (○) 300, (▲) 400, (▽) 500 e (◆) 600 rpm.

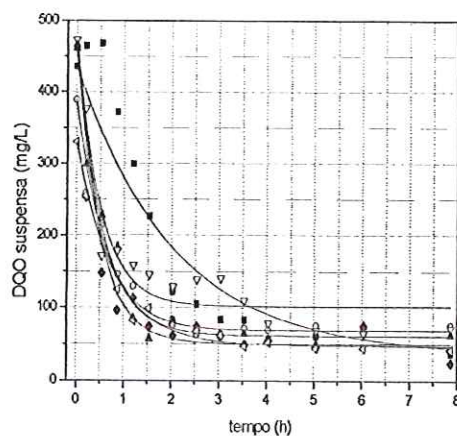




(a)



(b)



(c)

Figura 5.8: Perfís temporais de DQO para o impelidor turbina tipo lâminas planas inclinadas. DQO: (a) total, (b) filtrada e (c) suspensa. Intensidades de agitação: (■) 300, (○) 400, (▲) 500, (▽) 600, (◆) 700 e (◁) 900 rpm.

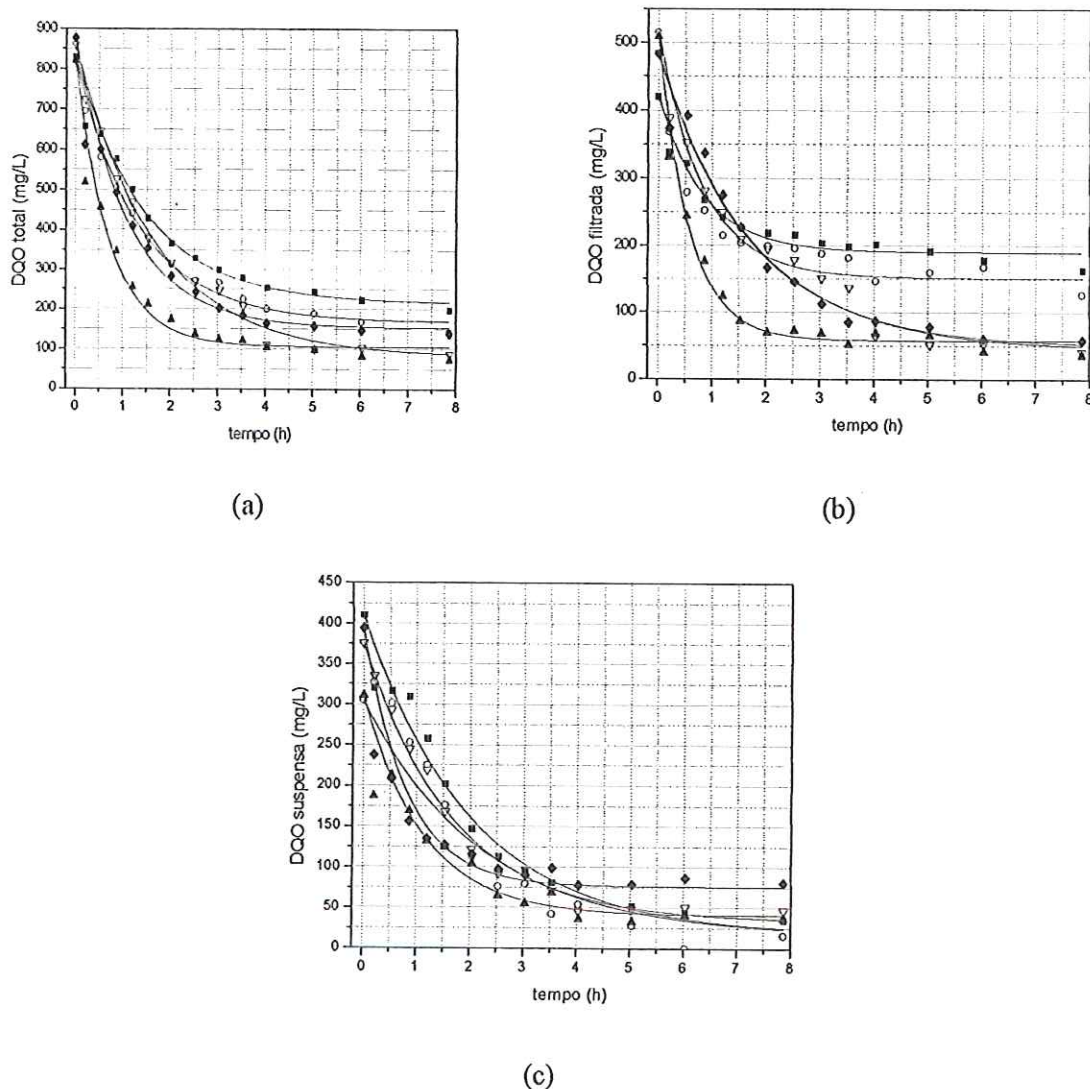


Figura 5.9: Perfis temporais de DQO para o impelidor turbina tipo lâminas curvas. DQO: (a) total, (b) filtrada e (c) suspensa. Intensidades de agitação: (■) 200, (○) 300, (▲) 400, (▽) 500 e (◆) 700 rpm.

A Tabela 5.3 apresenta os valores das constantes cinéticas calculadas por regressão não-linear (Levenberg-Marquardt – Microcal Origin® 6.1), usando-se a Equação 5.1 ajustada aos perfis temporais de DQO. O procedimento foi feito separadamente para as frações de DQO total, filtrada e suspensa, conforme descrito no item 4.7.2 (Materiais e Métodos). A Figura 5.10

apresenta graficamente a variação de  $k_1^{app}$  com a intensidade de agitação para cada tipo de impelidor:

Tabela 5.3: Valores calculados das constantes cinéticas aparentes e das concentrações residuais de DQO, para os quatro tipos de impelidores, pela expressão cinética modificada de primeira ordem (Equação 4.4).

Impelidor	N (rpm)	$k_1^{app} (h^{-1})$			$S_R (mg DQO/L)$		
		Total $k_{1T}^{app}$	Filtrada $k_{1F}^{app}$	Suspensa $k_{1SS}^{app}$	Total $S_{RT}$	Filtrada $S_{RF}$	Suspensa $S_{RSS}$
<i>Hélice</i>	500	0,97±0,08	1,13±0,13	0,83±0,16	200±18	123±13	77±22
	700	1,40±0,06	1,30±0,08	1,54±0,09	185±8	118±7	66±4
	900	2,34±0,14	1,12±0,12	3,82±0,19	159±8	110±8	36±3
	1100	1,21±0,02	0,86±0,05	1,65±0,13	95±3	49±7	35±6
<i>Lâminas planas</i>	200	0,52±0,03	0,93±0,06	0,38*	192±20	186±5	6*
	300	0,76±0,04	0,94±0,10	0,67±0,08	165±13	148±10	19±17
	400	1,32±0,07	1,18±0,14	1,4±0,08	227±9	155±8	70±6
	500	2,18±0,03	2,63±0,36	1,85±0,26	258±15	198±7	59±9
	600	1,15±0,1	1,04±0,14	1,26±0,08	221±16	106±16	113±5
<i>Lâminas planas inclinadas</i>	300	0,56±0,06	1,01±0,11	0,50±0,07	190±27	191±8	37*
	400	1,43±0,13	1,20±0,16	1,68±0,16	171±14	99±12	68±6
	500	1,30±0,12	0,77±0,09	1,82±0,18	175±16	94±14	61±8
	600	1,47±0,13	1,21±0,10	1,97±0,33	154±17	52±9	101±11
	700	1,56±0,12	0,98±0,05	2,09*	151±13	82±6	50±8
<i>Lâminas curvas</i>	900	1,50±0,11	1,64±0,14	1,29±0,11	115±12	66±9	48±5
	200	0,67±0,06	1,19±0,13	0,50±0,06	214±17	190±6	17±16
	300	0,74±0,04	1,20	0,46±0,05	168±10	151*	16*
	400	1,38±0,14	1,73±0,12	0,89±0,14	105±16	57±6	40±12
	500	0,60±0,04	0,59±0,06	0,60±0,04	82±17	49±17	33±7
	700	0,90±0,09	0,58±0,05	1,23*	152±20	45±15	76±9

\*Valores obtidos em função dos valores experimentais conforme explicação no texto.



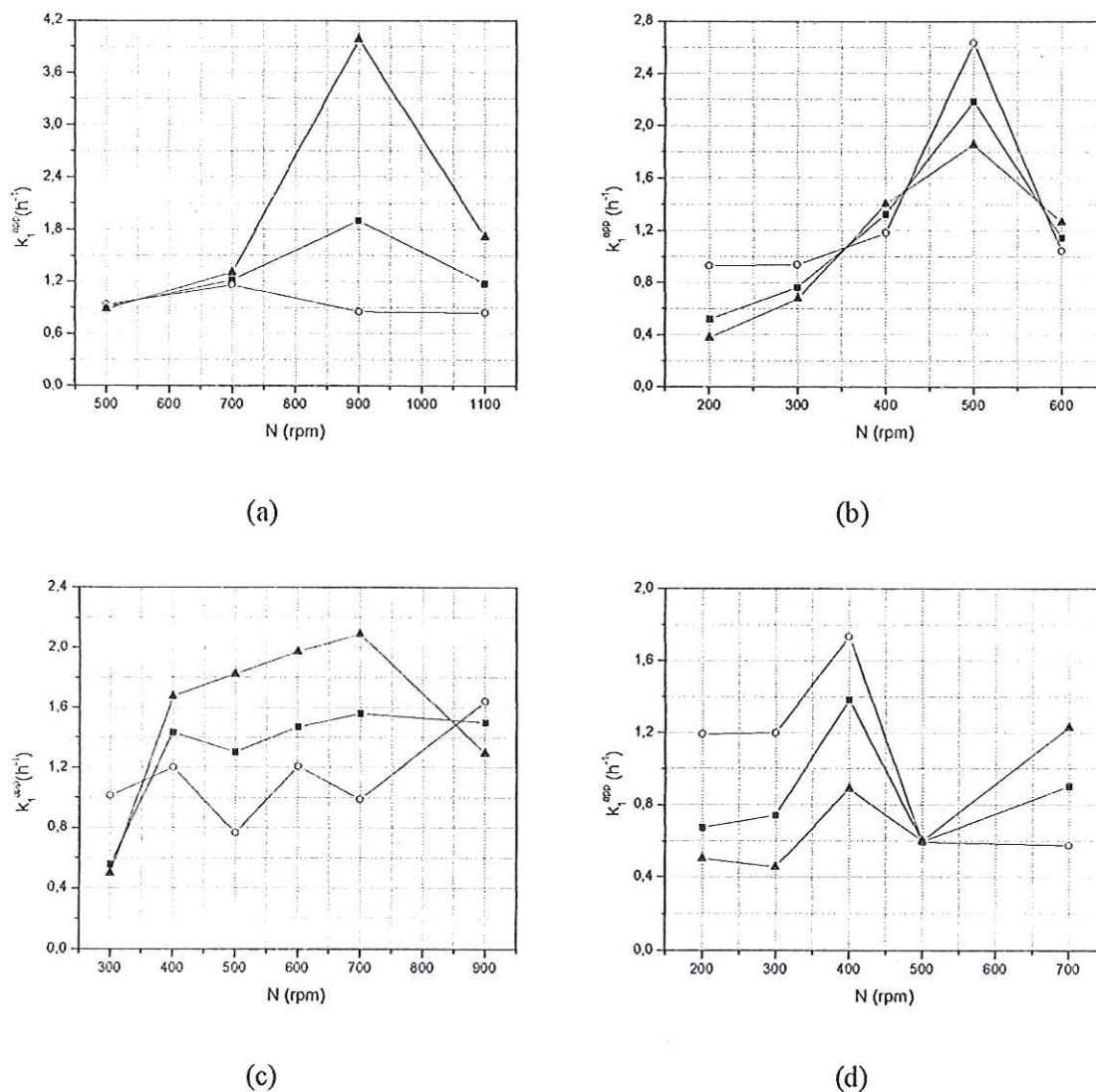


Figura 5.10: Variação das constantes cinéticas de primeira ordem aparentes com a intensidade de agitação. Tipo de impelidor: (a) hélice, (b) lâminas planas, (c) lâminas planas inclinadas e (d) lâminas curvas. DQO: (■) total, (○) filtrada e (▲) suspensa.

Os valores marcados com asterisco na Tabela 5.3 não foram obtidos a partir dos perfis por problemas de imprecisão na determinação. Estes valores foram obtidos a partir dos outros valores experimentais, considerando que a velocidade global de conversão no sistema é uma soma das velocidades de conversão da matéria orgânica particulada e filtrada. Assim, o valor de qualquer uma das constantes pode ser obtido se as duas outras estiverem determinadas

experimentalmente como:

$$k_{1T}^{app} = \frac{k_{1F}^{app} (S_{0F} - S_{RF}) + k_{1SS}^{app} (S_{0SS} - S_{RSS})}{(S_{0T} - S_{RT})} \quad (5.1)$$

Nesta expressão os parâmetros possuem os seguintes significados:

- Constantes cinéticas aparentes ( $h^{-1}$ ):  $k_{1T}^{app} \rightarrow$  referente à DQO total;  $k_{1F}^{app} \rightarrow$  referente à fração de DQO filtrada;  $k_{1SS}^{app} \rightarrow$  referente à fração de DQO suspensa .
- Concentrações iniciais de substrato (expresso como mg DQO/L):  $S_{0T} \rightarrow$  DQO total ;  $S_{0F} \rightarrow$  DQO filtrada;  $S_{0SS} \rightarrow$  DQO suspensa.
- Concentrações residuais de substrato (expresso como mg DQO/L):  $S_{RT} \rightarrow$  DQO total;  $S_{RF} \rightarrow$  DQO filtrada;  $S_{RSS} \rightarrow$  DQO suspensa.

Observando-se os valores de  $k_1^{app}$  em função de  $N$  (Figura 5.10), verifica-se que cada tipo de impelidor apresentou tendências diferentes para as constantes cinéticas. Portanto, a análise será apresentada separadamente para cada impelidor. Um ponto que necessita ser ressaltado é que a velocidade de degradação da DQO filtrada é a diferença entre a velocidade de hidrólise da matéria orgânica particulada e o consumo real de matéria orgânica filtrada. No caso deste trabalho, apenas a constante cinética aparente resultante desta diferença pode ser calculada, uma vez que não foram obtidos dados referentes somente à hidrólise.

*Impelidor tipo hélice.* O valor de  $k_{1SS}^{app}$  aumentou cerca de 350% com o aumento da intensidade de agitação de 500 para 900 rpm, enquanto  $k_{1F}^{app}$  permaneceu praticamente constante (valor médio  $0,94 \pm 0,15 h^{-1}$ ). O valor de  $k_{1F}^{app}$  está diretamente relacionado com o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, enquanto  $k_{1SS}^{app}$  está ligado com a etapa de hidrólise, que é dependente (entre outros fatores) do tamanho de partícula e da área superficial disponível. Portanto, pode-se supor que, apesar de a transferência de massa na fase líquida não ter melhorado, o aumento da intensidade de agitação melhorou a velocidade global de conversão e, conseqüentemente, diminuiu o tempo de ciclo necessário para se obter a eficiência desejada.

Outra observação importante é a falta de correlação dos valores das constantes cinéticas

aparentes em  $N$  igual a 1100 rpm, que não seguiram a mesma tendência observada para intensidades de agitação inferiores. Este fato pode estar correlacionado com a mudança de regime hidrodinâmico observada previamente nos ensaios hidrodinâmicos.

*Lâminas planas.* Neste caso,  $k_{IF}^{app}$  aumentou exponencialmente, de  $0,93 \text{ h}^{-1}$  para  $2,63 \text{ h}^{-1}$ , conforme a intensidade de agitação cresceu de 200 para 500 rpm, enquanto  $k_{ISS}^{app}$  aumentou linearmente de 0,38 para  $1,85 \text{ h}^{-1}$  no mesmo intervalo de  $N$ , resultando em um aumento de  $k_{IT}^{app}$  em cerca de 300%.

O aumento exponencial de  $k_{IF}^{app}$  e o crescimento considerável de cerca de 380% no valor de  $k_{ISS}^{app}$  para  $N$  variando de 200 para 500 rpm podem indicar melhor dissolução da matéria orgânica particulada e melhores condições dos fluxos de transferência de massa na fase líquida.

UPADHYAY *et al.* (1994) afirmam que as suspensões podem ser classificadas como incompletas (quando nem todas as partículas estão suspensas no meio líquido) ou completas. Além disso, o coeficiente de transferência de massa da fase sólida para a fase líquida normalmente aumenta com o acréscimo da concentração de particulado. Devido a este fato, o aumento de  $k_{IF}^{app}$  ocorreu possivelmente devido à modificação progressiva do regime de suspensão incompleta para completa, que levou a um acréscimo da concentração do material particulado, e também devido à maior velocidade de dissolução.

Uma mudança no regime hidrodinâmico, ou mesmo a aeração do meio líquido podem ter sido responsáveis pelos resultados obtidos a 600 rpm. Para confirmar esta hipótese, os perfis temporais de potencial de oxi-redução foram obtidos para as intensidades de agitação de 200, 400 e 600 rpm (Figura 5.11). Pode-se observar que os valores de POR a 600 rpm foram maiores que os observados em  $N$  menores, indicando, portanto, que a turbulência pode ter causado a introdução de oxigênio no sistema e prováveis mudanças nas rotas metabólicas dos microrganismos. Portanto, as alterações observadas na evolução dos parâmetros cinéticos poderiam refletir tais fenômenos.

*Lâminas planas inclinadas.* Os valores de  $k_{ISS}^{app}$  aumentaram significativamente quando a intensidade de agitação foi alterada de 300 para 700 rpm (cerca de 300%), sendo responsável pelo aumento nos valores de  $k_{IT}^{app}$ . Entretanto, a 900 rpm o valor deste parâmetro diminuiu. Os valores de  $k_{IF}^{app}$  oscilaram conforme  $N$  variou. MIDDLETOWN (1992) afirma que o impelidor tipo lâminas planas inclinadas pode gerar instabilidades hidrodinâmicas em sistemas agitados em  $N$  maiores, dependendo do tipo de fluxo líquido presente (ascendente ou descendente).



Os valores das constantes aparentes a  $N$  igual a 900 rpm são, aparentemente, atípicos, especialmente devido ao grande aumento de  $k_{1SS}^{app}$ . Novamente, este fato pode ser a indicação de modificações no regime hidrodinâmico, que afetariam especialmente  $k_{1SS}^{app}$ , em um comportamento similar ao observado com o impelidor tipo hélice.

*Lâminas curvas.* Os experimentos utilizando o impelidor tipo turbina com lâminas curvas indicaram um aumento significativo nos valores de  $k_{1T}^{app}$  conforme  $N$  foi alterado de 200 para 400 rpm, o que ocorreu principalmente devido ao aumento de  $k_{1F}^{app}$ . Entretanto, foi observado um decréscimo abrupto em 500 rpm, devido provavelmente a uma mudança no regime hidrodinâmico. Neste sentido, os valores obtidos a 700 rpm pode ser considerados como obtidos em um regime diferente, não seguindo a tendência apresentada até 400 rpm.

Analogamente ao feito com o impelidor tipo lâminas planas, foram obtidos os perfis temporais de POR, de modo a verificar se a modificação no comportamento das constantes cinéticas aparentes poderiam estar relacionados com a introdução de oxigênio no sistema (Figura 5.11). Pode-se notar que, quanto maior  $N$ , maiores os valores do POR, alcançando valores acima de  $-50$  mV a 500 e 700 rpm. Portanto, a descontinuidade observada para  $k_1^{app}$  em valores de  $N$  maiores para todos os impelidores pode estar relacionado com mudanças no regime hidrodinâmico, resultando, portanto na introdução de oxigênio no meio líquido.

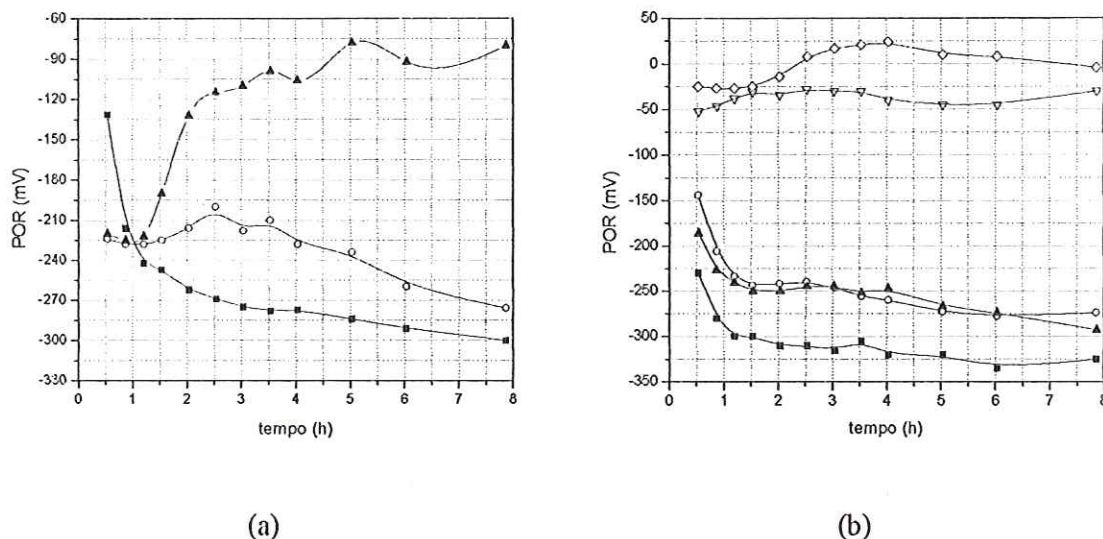


Figura 5.11: Perfis temporais de POR. (a) Impelidor com lâminas planas: (■) 200, (○) 400 e (▲) 600 rpm. (b) Impelidores com lâminas curvas: (■) 200, (○) 300, (▲) 400, (▽) 500 e (◇) 700 rpm.

Os dois grupos de impelidores, de fluxo radial (lâminas planas e lâminas curvas) e fluxo misto (hélice e lâminas planas inclinadas) impuseram comportamentos cinéticos diferentes ao sistema em estudo.

No caso dos impelidores de fluxo misto, os valores de  $k_{1F}^{app}$  mantiveram-se praticamente constante, oscilando ao redor de um valor médio, enquanto  $k_{1SS}^{app}$  aumentou com o incremento da intensidade de agitação (N), resultando em um subsequente aumento de  $k_{1T}^{app}$ , provavelmente devido à maior capacidade destes impelidores de manter partículas em suspensão, conforme reportado na literatura (DORAISWAMY e SHARMA, 1984). Por outro lado, os impelidores de fluxo radial causaram grande aumento tanto nos valores de  $k_{1F}^{app}$  quanto de  $k_{1SS}^{app}$ .

É importante destacar que os comportamentos de  $k_{1F}^{app}$  e  $k_{1SS}^{app}$  foram consistentemente similares quando os impelidores de fluxo radial foram empregados, mas para os impelidores de fluxo misto somente  $k_{1SS}^{app}$  foi responsável pelo aumento nos valores de  $k_{1T}^{app}$ , já que  $k_{1F}^{app}$  permaneceu praticamente constante. O padrão hidrodinâmico provavelmente mudou em altas intensidades de agitação, podendo ter causado aeração do meio e mudando a tendência da correlação entre as constantes cinéticas e N.

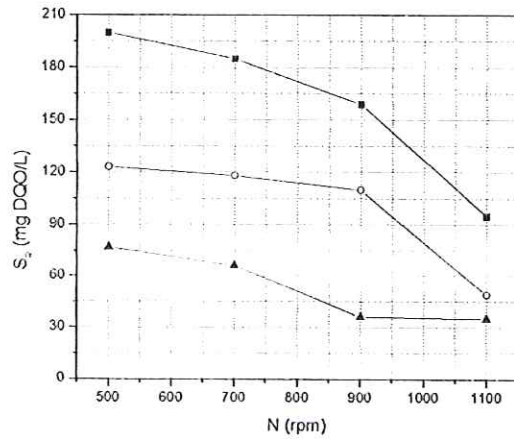
O decréscimo nos valores de  $k_1^{app}$  ocorreu em intensidades de agitação maiores que 700 e 400

rpm nos experimentos com impelidores de fluxo misto e radial, respectivamente. É também interessante notar que as prováveis mudanças nos regimes hidrodinâmicos ocorreram em intensidades de agitação mais altas quando foram empregados impelidores de fluxo misto.

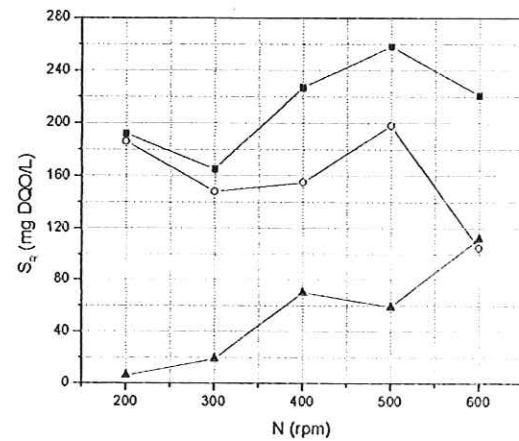
O maior valor de  $k_{IF}^{app}$  foi alcançado ao se utilizar o impelidor tipo turbina com lâminas planas a 500 rpm ( $2,63 \text{ h}^{-1}$ ), enquanto que o uso do impelidor tipo hélice resultou no maior valor de  $k_{IS3}^{app}$  ( $3,82 \text{ h}^{-1}$ , a 900 rpm). O maior valor da constante cinética aparente para DQO total ( $k_{IT}^{app}$ ) foi alcançado a 900 rpm com impelidor tipo hélice ( $2,34 \text{ h}^{-1}$ ), mas o valor de  $2,18 \text{ h}^{-1}$  foi obtido ao se operar o sistema com impelidor tipo turbina com lâminas planas a 500 rpm.

O segundo parâmetro obtido pelo ajuste da função expressa pela Equação 4.4 é a concentração residual de substrato ( $S_R$ ), cujo comportamento pode ser visualizado na Figura 5.12.

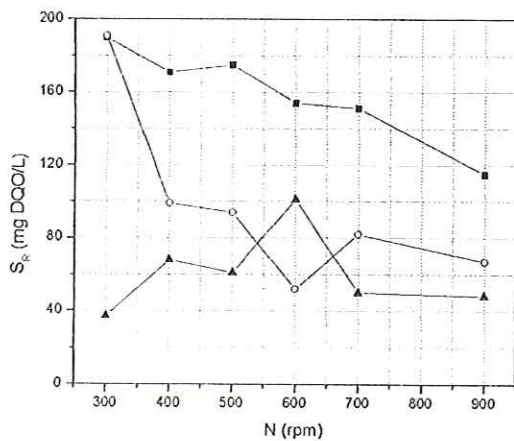




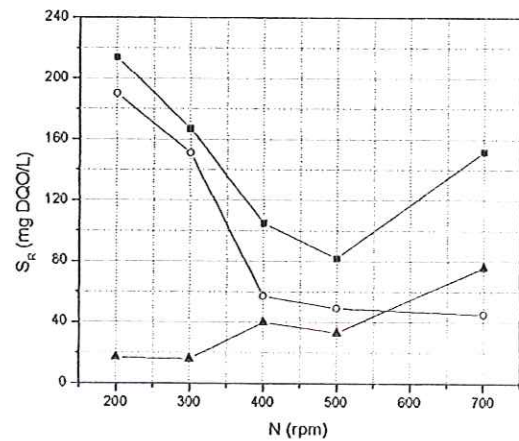
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.12: Variação das concentrações residuais de substrato (como DQO) com a intensidade de agitação. Tipo de impelidor: (a) hélice, (b) lâminas planas, (c) lâminas planas inclinadas e (d) lâminas curvas. Fração de DQO: (■) total, (○) filtrada e (▲) suspensa.

Para os impelidores com fluxo misto (hélice e lâminas planas inclinadas), a concentração residual pra DQO total ( $S_{RT}$ ) diminuiu com o aumento da intensidade de agitação, principalmente como resultado da diminuição da DQO residual filtrada ( $S_{RF}$ ). Embora a velocidade de conversão da matéria orgânica solúvel (expressa como  $k_{IF}^{app}$ ) não tenha sido afetada pela intensidade de agitação ao se utilizarem impelidores de fluxo misto, estas mudanças

foram suficientes para afetar a concentração de substrato solúvel residual ( $S_{RF}$ ). Portanto, este fato pode ser sido responsável pelo decréscimo observado em  $S_{RT}$  com o aumento da intensidade de agitação.

No caso dos impelidores de fluxo radial (lâminas planas e curvas), a concentração de matéria orgânica residual apresentou comportamentos diferentes em função de  $N$ . Os valores de  $S_{RT}$  diminuíram com o aumento da intensidade de agitação quando foi utilizado o impelidor tipo lâminas curvas. Esta diminuição foi causada pela diminuição da DQO residual filtrada ( $S_{RF}$ ), uma vez que a DQO residual suspensa ( $S_{RSS}$ ) apresentou tendência de ligeiro aumento com a intensidade de agitação. Para a turbina com lâminas planas,  $S_{RT}$  aumentou com o aumento de  $N$ , uma vez que  $S_{RSS}$  tendeu a aumentar com a intensidade de agitação. Por sua vez,  $S_{RF}$  oscilou em torno de um valor médio até 500 rpm. É importante ressaltar que, neste caso,  $S_{RT}$  foi maior do que para os outros três tipos de impelidores, refletindo possivelmente uma boa eficiência em manter as partículas em suspensão, evitando a sedimentação no fundo do reator.

Os menores valores das três frações da DQO residual foram obtidos para operação a 500 rpm, com o impelidor com lâminas curvas:  $S_{RT} = 82$  mg DQO/L,  $S_{RF} = 45$  mg DQO/L e  $S_{RSS} = 33$  mg/L. Este resultado pode ser uma combinação de dois fatores previamente discutidos. Para a DQO residual suspensa, provavelmente foi baixa devido à baixa eficiência em manter as partículas em suspensão. Para a DQO filtrada residual, foi baixa provavelmente devido aos maiores valores de  $k_{IF}$  encontrados para os impelidores com fluxo radial, ligados ao fato de a solubilização não ser tão eficiente no caso das lâminas curvas.

### 5.2.3. Análise das velocidades de consumo de substrato

As velocidades iniciais globais de consumo de substrato variaram entre o valor mínimo de 420 mg DQO/L.h, obtido para turbina com lâminas planas a 200 rpm, e o máximo de 1968 mg DQO/L.h, obtido para impelidor tipo hélice a 900 rpm. O valor de 1618 mg DQO/L.h foi calculado para impelidor tipo lâminas planas a 500 rpm. Estes valores para as velocidades globais de reação ( $R_{So}$ ) foram estimados baseando-se na expressão:

$$R_{So} = (S_o - S_R) \cdot k_{IT}^{app} \quad (5.2)$$

A concentração inicial de substrato ( $S_o$ ) foi considerada como 1000 mg DQO/L para permitir

a comparação dos resultados obtidos com os diferentes impelidores.

Os valores de  $R_{S_0}$  obtidos a 500 rpm indicam que o impelidor tipo turbina com lâminas planas forneceu a maior velocidade de consumo de matéria orgânica (1618 mg DQO/L.h) para este tipo de impelidor. Por sua vez, o valor de  $R_{S_0}$  obtido nesta intensidade de agitação para o impelidor tipo turbina com lâminas curvas foi muito baixo (551 mg DQO/L.h), provavelmente devido à mudança no regime hidrodinâmico.

A 400 rpm, a turbina com lâminas curvas apresentou o maior valor de  $R_{S_0}$  (1235 mg DQO/L.h), confirmando o bom desempenho observado para este tipo de impelidor durante a etapa de monitoramento do sistema, em baixas intensidades de agitação.

Portanto, a análise da velocidade global de reação indica que os reatores equipados com turbinas de lâminas planas e curvas (impelidores de fluxo radial) apresentam melhor desempenho global, ao passo que os impelidores de fluxo misto podem ser mais apropriados para operação em intensidades de agitação mais altas.

#### **5.2.4. Análise energética do processo de agitação mecânica**

O cálculo da potência efetivamente dissipada no líquido, expressa como densidade de potência (DP), descrito no item 4.7.3, resultou nos dados apresentados na Tabela 5.4, divididos por tipo de impelidor.



Tabela 5.4: Variação da densidade de potência dissipada no líquido com a intensidade de agitação, para cada tipo de agitador.

<i>Intensidade de agitação (N)</i>	<i>Densidade de potência (W/m<sup>3</sup>)</i>			
	<i>Hélice</i>	<i>Lâminas planas</i>	<i>Lâminas inclinadas</i>	<i>Lâminas curvas</i>
200	74	185	62	49
250	108	185	262	62
300	129	222	185	74
350	151	129	151	86
400	99	296	296	246
450	111	277	388	388
500	123	308	431	370
550	169	339	508	542
600	74	665	665	591
650	360	761	761	721
700	388	1078	776	905
750	416	1247	1294	1294
800	444	1232	1232	1478
900	554	1386	1109	1829
990	---	2622	---	---
995	---	---	1655	2268
1000	616	---	---	---

A Figura 5.13 apresenta graficamente as tendências de DP com N para os diferentes tipos de impelidores.

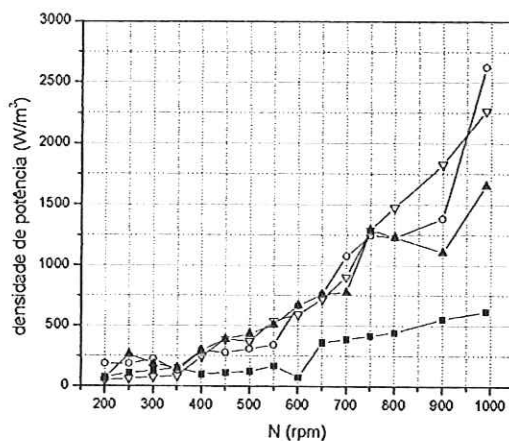


Figura 5.13: Variação da densidade de potência com a intensidade de agitação. Tipo de impelidor: (■) hélice, (○) lâminas planas, (▲) lâminas planas inclinadas e (▽) lâminas curvas.

Observando-se os dados da Tabela 5.5, fica evidente que o melhor desempenho cinético não está necessariamente relacionado com a melhor condição energética. No caso de  $k_{IT}^{app}$ , as constantes cinéticas foram muito similares para o impelidor tipo hélice e para pás planas. Entretanto, a DP foi cerca de 80% maior no primeiro caso. Este fato demonstra que, além das considerações de desempenho, uma análise cuidadosa em termos energéticos deve ser feita.

Tabela 5.5: Valores máximos das constantes cinéticas aparentes e as densidades de potência associadas.

Constante cinética aparente	Valor máximo ( $h^{-1}$ )	Tipo de impelidor e intensidade de agitação (rpm)	Densidade de potência ( $W/m^3$ )
$k_{IF}^{app}$	2.63	Planas / 500	308
$k_{ISS}^{app}$	3.82	Hélice / 900	554
$k_{IT}^{app}$	2.34	Hélice / 900	554
	2.18	Planas / 500	308

Outra análise demonstrando a importância deste estudo energético foi feita e seus resultados são mostrados na Figura 5.14. Considerando a energia total consumida no ciclo de 8 horas e a

DQO total degradada (DQO inicial – DQO final;  $S_R$  dada pelo modelo), a razão DQO consumida/energia utilizada foi calculada.

Obviamente, como a densidade de potência é menor para as intensidades de agitação menores, esta razão será maior nestas condições, porque  $S_R$  não difere muito no final de 8 horas de ciclo. Entretanto, se esta análise for feita para outros tempos de ciclo, pode-se observar que esta razão é uma função do tempo requerido para se obter a eficiência desejada, não somente de DP. Deste modo, torna-se importante salientar a relevância de um estudo energético criterioso antes da escolha de uma configuração e das condições operacionais.

Tabela 5.6: Variação da razão DQO consumida/energia consumida com a intensidade de agitação, para cada tipo de agitador.

<i>Impelidor</i>	<i>Intensidade de agitação (rpm)</i>	<i>mg DQO reduzida / Wh utilizado</i>		
		<i>Total</i>	<i>Filtrada</i>	<i>Suspensa</i>
<i>Hélice</i>	500	188	87	32
	700	60	29	10
	900	40	15	7
<i>Planas</i>	200	116	37	17
	300	100	35	16
	400	66	19	8
	500	60	19	7
	600	33	16	5
<i>Inclinadas</i>	300	109	32	13
	400	67	26	8
	500	49	18	7
	600	35	17	6
	700	30	14	6
	900	19	10	3
<i>Curvas</i>	200	347	80	31
	300	245	89	26
	400	81	36	10
	500	58	25	9
	600	22	10	3



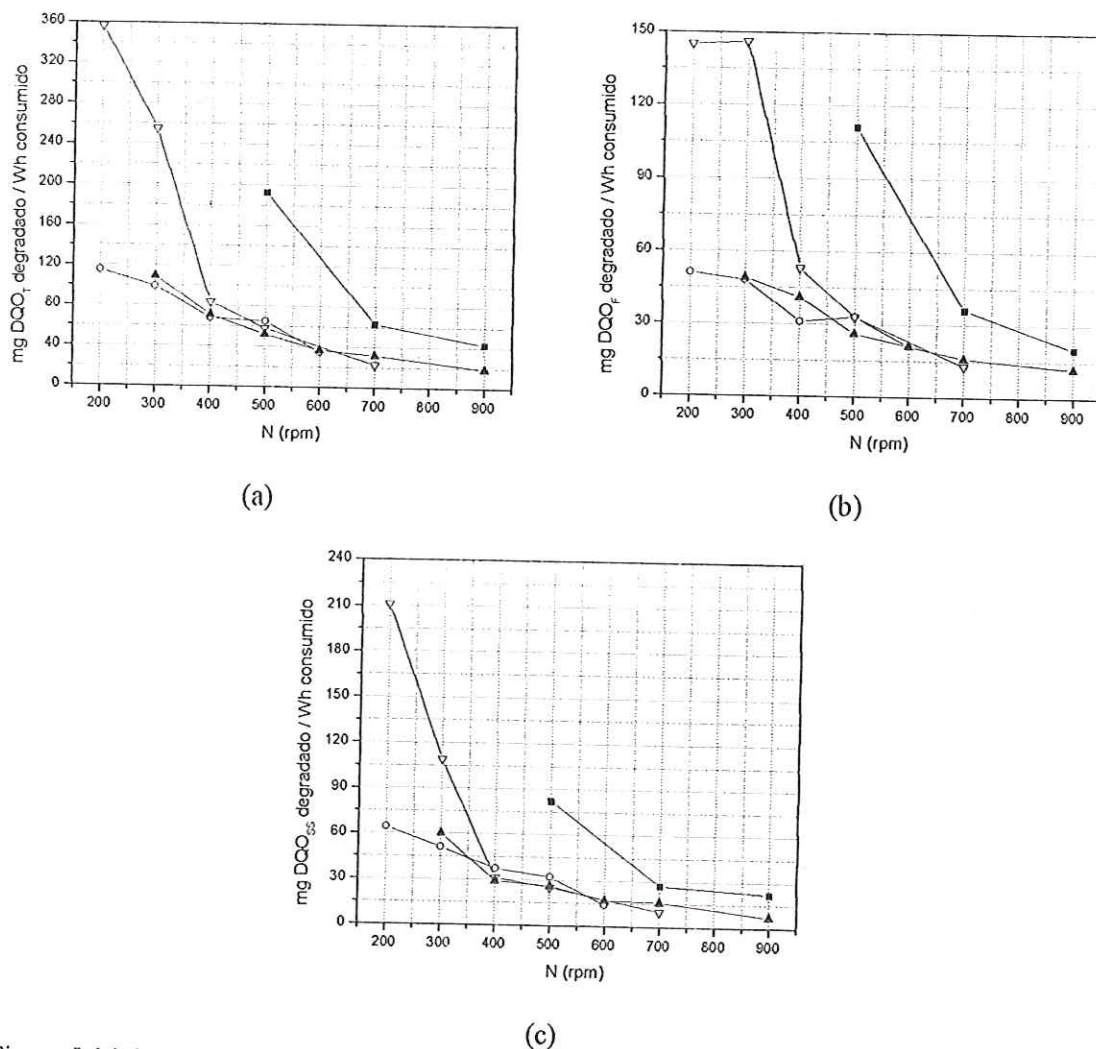


Figura 5.14: Razão DQO degradada / energia consumida. Fração de DQO: (a) total, (b) filtrada e (c) suspensa. Tipo de impelidor: (■) hélice, (○) lâminas planas, (▲) lâminas planas inclinadas e (▽) lâminas curvas.

Desta maneira, analisando-se os resultados obtidos, escolheu-se para a Etapa 3 do trabalho o impelidor de lâminas planas operando a 500 rpm. Esta condição operacional foi escolhida devido aos altos valores de  $k_{ISS}^{app}$  e  $k_{IF}^{app}$ , bem como à ausência de aeração.

### 5.2.5. Exames microbiológicos

Nesta etapa do trabalho foram realizados exames microbiológicos para os quatro tipos de impelidores utilizados, através de microscopia ótica de contraste de fase e epifluorescência. Foram retiradas amostras de três porções distintas da biomassa contida no reator: (1) espuma formada sobre a tampa do cesto; (2) amostra de biopartículas da parte superior do cesto e (3) amostra de biopartículas da parte inferior do cesto. A seguir (Figuras 5.15 a 5.18) são mostrados exemplos de morfologias predominantes em cada uma destas porções, para cada tipo de impelidor.

Vale destacar que, em todos os casos, a espuma presente na tampa do cesto sempre apresentou a maior diversidade de morfologias, inclusive protozoários, provavelmente devido à microaeração da superfície devido à agitação, e também a maior incidência de microrganismos fluorescentes. Além disso, em todas as amostras analisadas, a diversidade de morfologias foi menor na parte inferior do reator.

Em relação às arqueas metanogênicas utilizadoras de acetato, somente microrganismos semelhantes a *Methanosaeta* sp. foram observados, e raramente foram observadas morfologias semelhantes a *Methanosarcina* sp., provavelmente devido às baixas concentrações de acetato presentes no meio reacional.

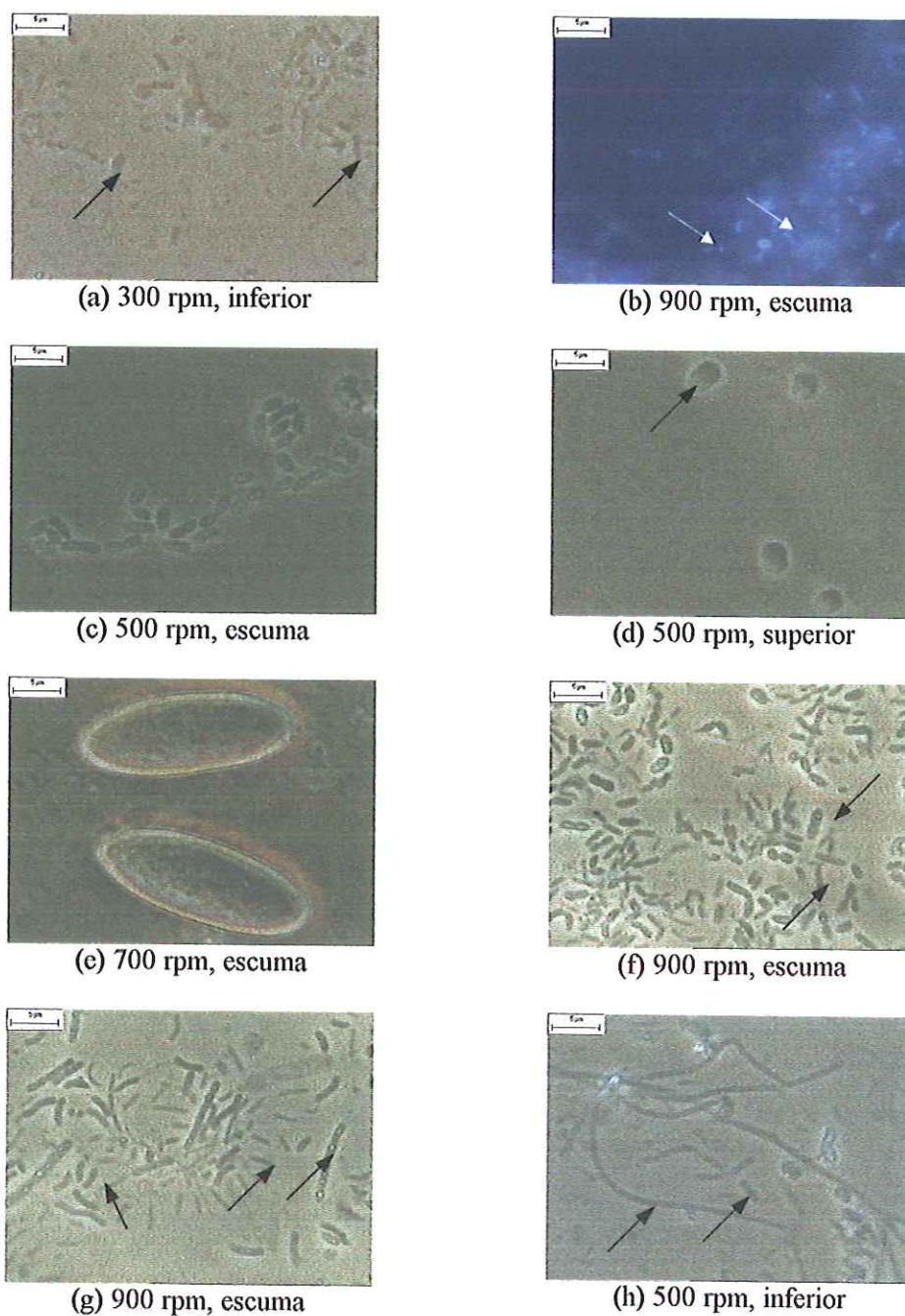


Figura 5.15: Exemplos de morfologias predominantes na operação do reator em batelada com impelidor tipo hélice: (a) bacilos; (b) bacilos fluorescentes; (c) bacilos com inclusões de enxofre; (d) cocos, provavelmente em processo de divisão; (e) protozoários; (f) bacilos retos e bacilos com inclusões de grânulos de enxofre; (g) bacilos e morfologias semelhantes a *Thiobacillus*; (h) morfologia semelhante a *Methanosaeta* sp. e bacilos.



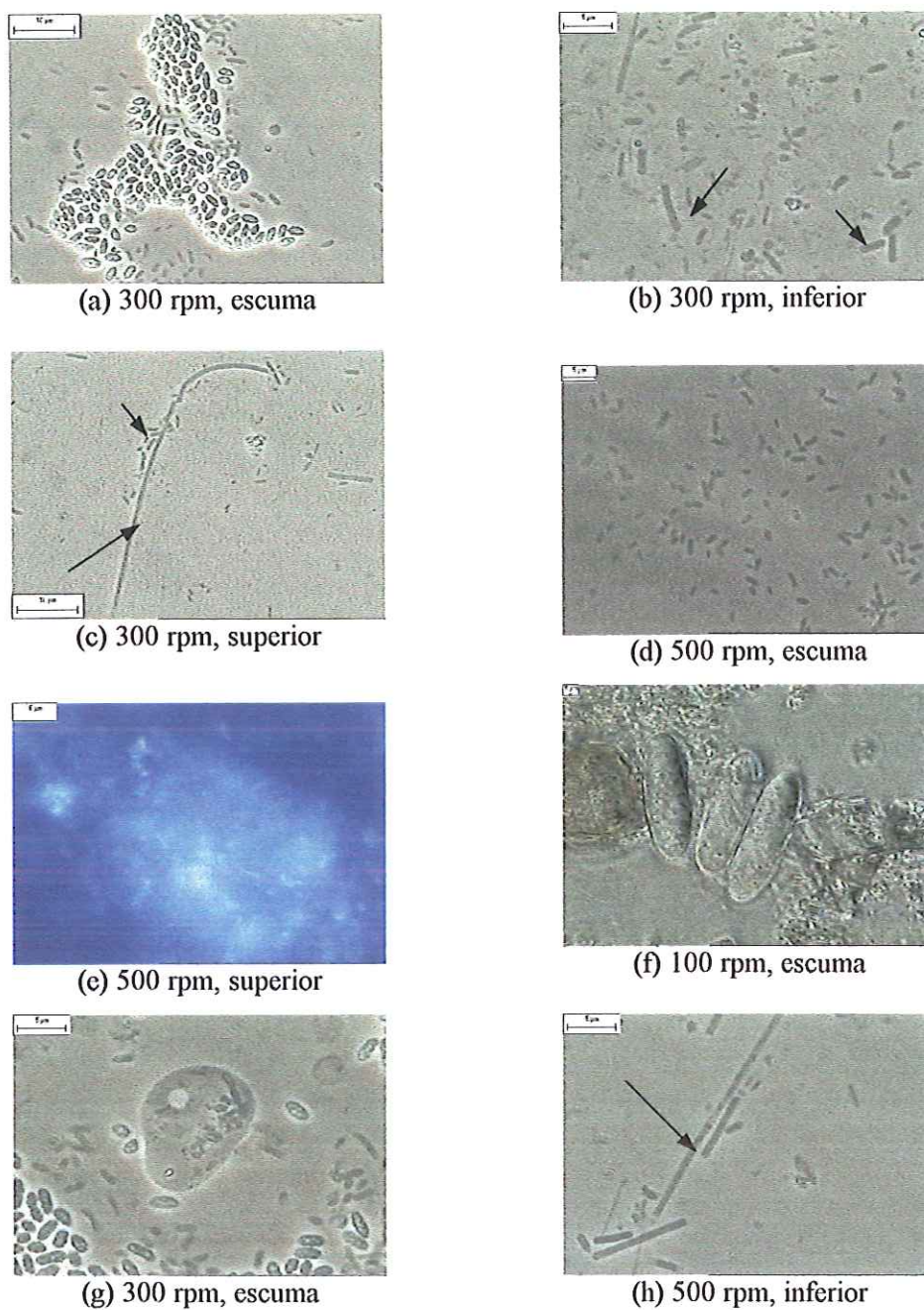


Figura 5.16: Exemplos de morfologias predominantes na operação do reator em batelada com impelidor tipo turbina com lâminas planas: (a) bacilos com inclusões de enxofre; (b) bacilos; (c) morfologia semelhante a *Methanosaeta*; (d) bacilos pequenos; (e) bacilos fluorescentes; (f) protozoários; (g) protozoário (ameba) e bacilos com inclusões de enxofre; (h) morfologia semelhante a *Methanosaeta* sp..

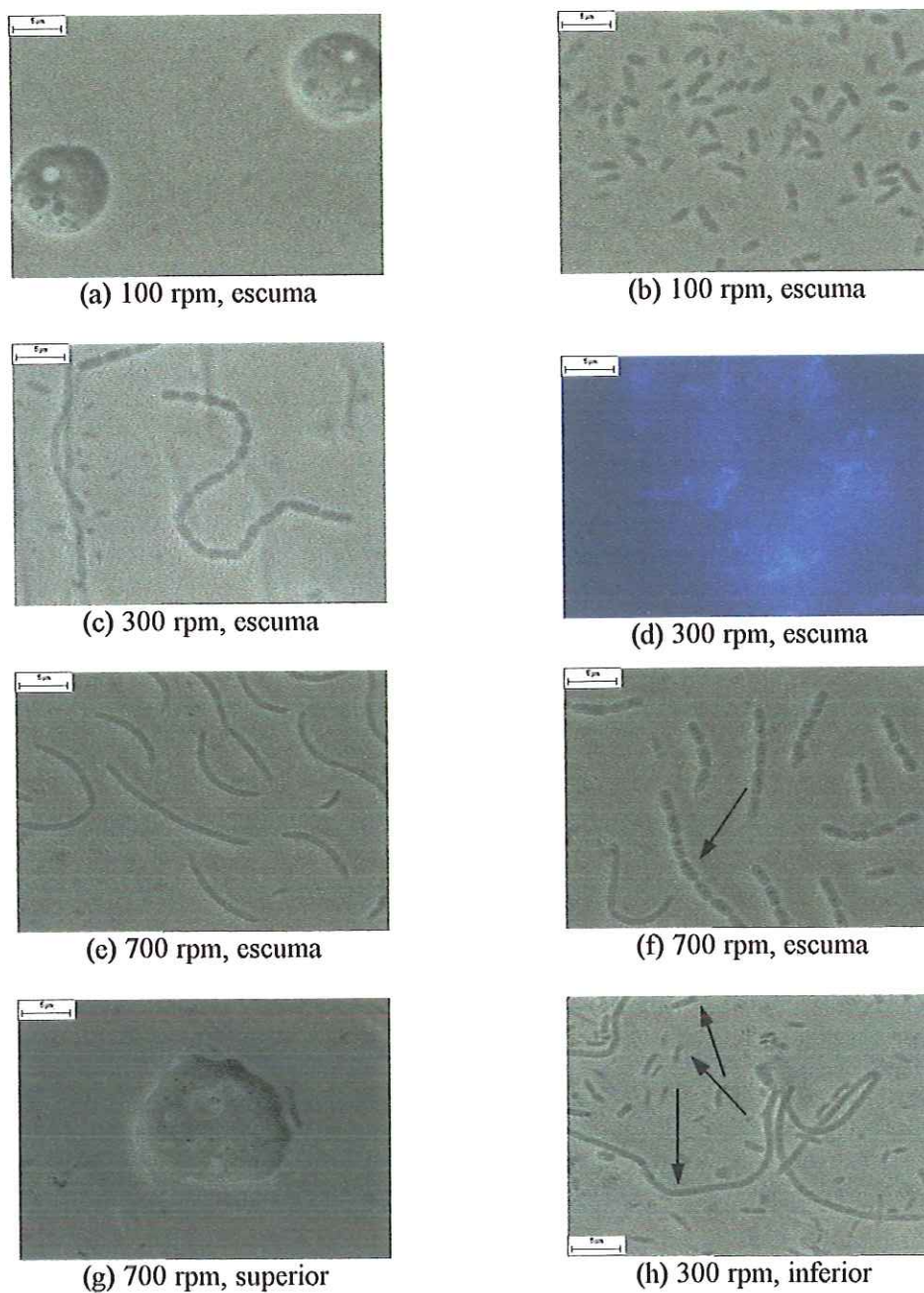


Figura 5.17: Exemplos de morfologias predominantes na operação do reator em batelada com impelidor tipo turbina com lâminas planas inclinadas: (a) protozoários; (b) bacilos; (c) bacilos em cadeia; (d) bacilos fluorescentes; (e) bactérias filamentosas; (f) bacilos em cadeia com inclusões de enxofre; (g) protozoário (ameba); (h) bactérias filamentosas e bacilos.



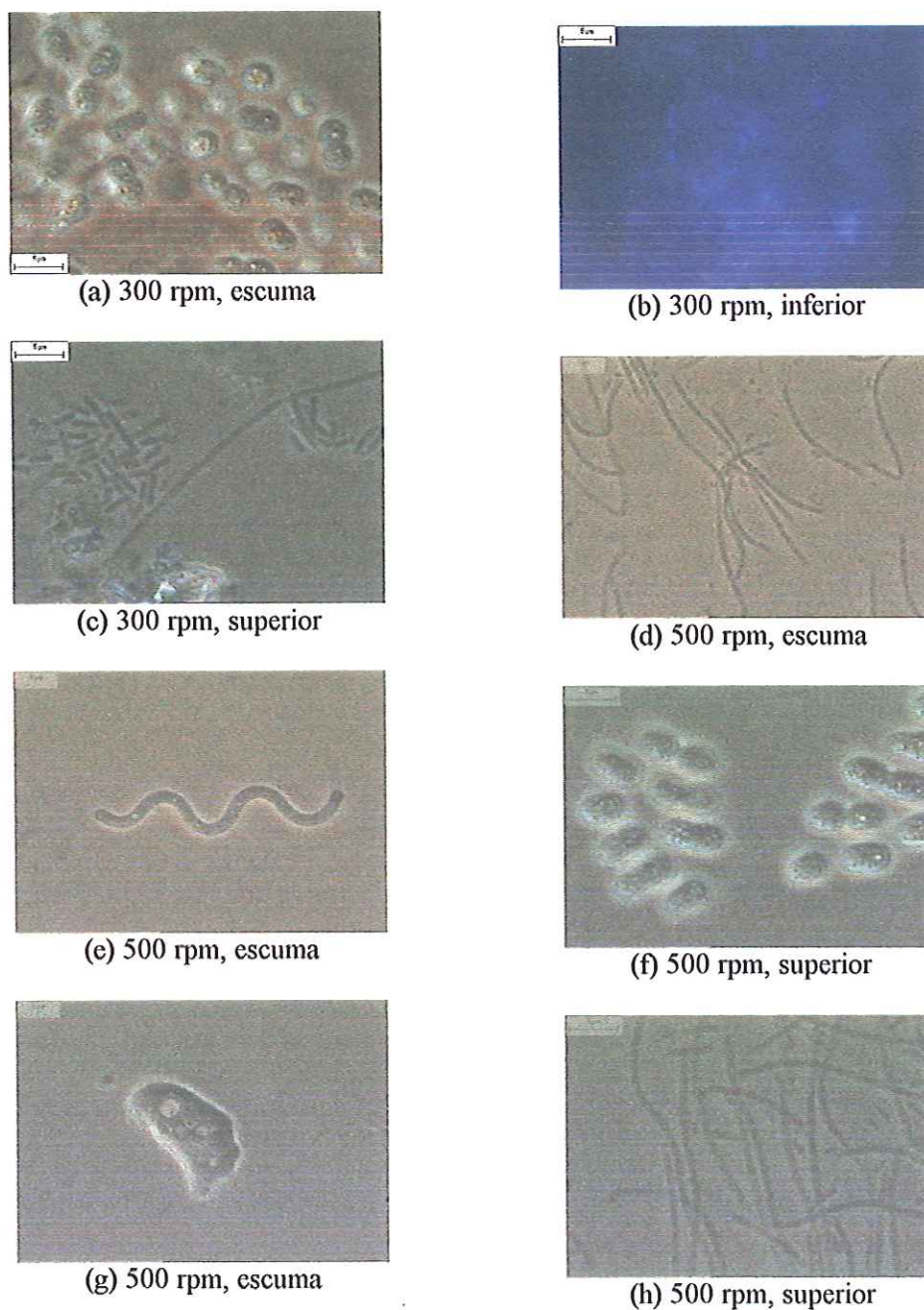


Figura 5.18: Exemplos de morfologias predominantes na operação do reator em batelada com impelidor tipo turbina com lâminas curvas: (a) morfologia semelhante a bactérias fototróficas anoxigênicas; (b) bacilos fluorescentes; (c) bacilos e bactéria filamentosa; (d) bactérias filamentosas; (e) filamento; (f) morfologia semelhante a bactérias fototróficas anoxigênicas; (g) protozoário (ameba); (h) morfologia semelhante a *Methanosaeta* sp..



### 5.3. Etapa 3 - Análise da influência do tamanho de biopartícula na degradação da matéria orgânica - resistência à transferência de massa intraparticular

#### 5.3.1. Monitoramento da etapa de partida

Nesta etapa empregou-se o impelidor tipo lâminas planas, operando a 500 rpm, conforme explicitado ao final da seção 5.2. Os resultados da operação nesta etapa experimental podem ser visualizados na Tabela 5.7:

Tabela 5.7: Desempenho do reator durante a fase de partida, para os diferentes tamanhos de biopartícula.

		<i>Tamanho de biopartícula (cm)</i>			
		<i>0,5</i>	<i>1,0</i>	<i>2,0</i>	<i>3,0</i>
<i>Remoção média de DQO (%)</i>		78	83	82	78
<i>DQO afluente (mg/L)</i>	Total	918 ±37 <sup>(8)*</sup>	912 ±38 <sup>(8)</sup>	932 ±71 <sup>(7)</sup>	921 ±41 <sup>(6)</sup>
	Filtrada	475 ±18	477 ±24	485 ±58	474 ±46
	Suspensa	443 ±25	435 ±38	447 ±39	448 ±48
<i>DQO efluente (mg/L)</i>	Total	208 ±49 <sup>(8)</sup>	160 ±30 <sup>(8)</sup>	166 ±36 <sup>(7)</sup>	211 ±67 <sup>(6)</sup>
	Filtrada	132 ±28	101 ±28	112 ±30	128 ±38
	Suspensa	76 ±28	59 ±17	54 ±21	83 ±48
<i>AVT (mg HAc/L)</i>	Afluente	101 ±52 <sup>(8)</sup>	140 ±57 <sup>(8)</sup>	139 ±46 <sup>(7)</sup>	83 ±42 <sup>(6)</sup>
	Efluente	117 ±55	162 ±51	163 ±50	100 ±40
<i>AB (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</i>	Afluente	458 ±50 <sup>(8)</sup>	457 ±45 <sup>(8)</sup>	534 ±19 <sup>(7)</sup>	475 ±87 <sup>(6)</sup>
	Efluente	458 ±50	442 ±51	524 ±48	507 ±90

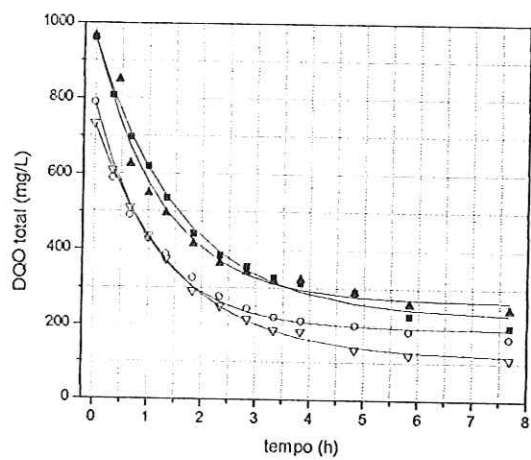
\*Número de observações utilizadas para cálculo do valor médio do parâmetro.

A partir dos dados obtidos, pode-se concluir que o processo se manteve estável durante a partida, sendo que a AB manteve-se praticamente constante no afluente e no efluente, e as concentrações de AVT não foram altas.

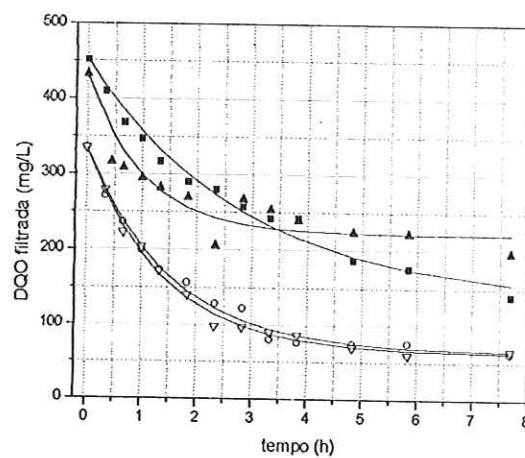
### 5.3.2. Efeito do tamanho de biopartícula na cinética de degradação da matéria orgânica

Após o período de adaptação foram obtidos os perfis temporais de consumo de matéria orgânica, como DQO, que foram ajustados por uma função de primeira ordem modificada, de acordo com procedimento descrito no item 4.7.2 (Materiais e Métodos).

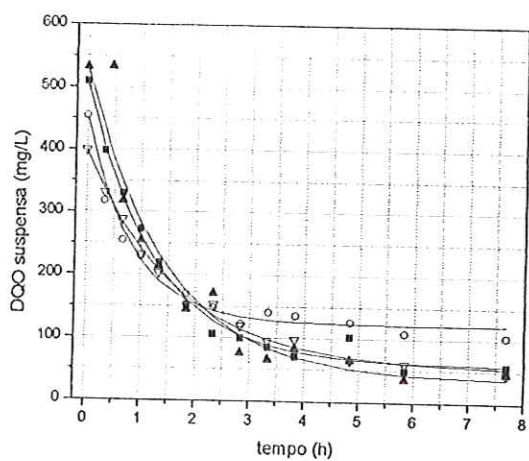
Os perfis temporais obtidos para as frações de DQO são mostrados na Figura 5.19. Pode-se verificar na Figura 5.19(d) que a DQO coloidal não mostrou nenhuma tendência predominante, sendo que seus valores sempre se mostraram baixos em relação aos das outras frações. Portanto, sua influência não foi considerada decisiva nas tendências gerais aqui apresentadas.



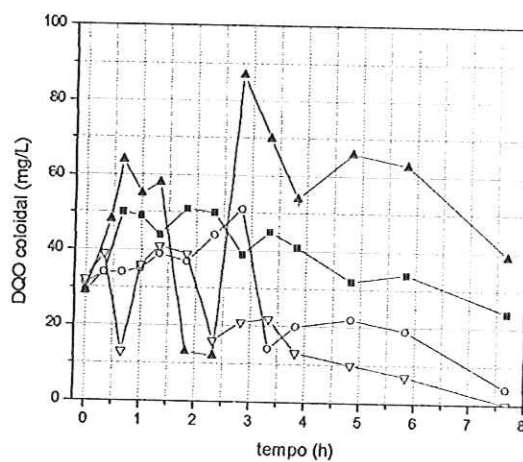
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.19: Perfis temporais de decaimento de DQO. Frações de DQO: (a) total, (b) filtrada, (c) suspensa e (d) coloidal. Tamanho de biopartícula: (■) 0,5, (○) 1,0, (▲) 2,0 e (▽) 3,0 cm de aresta.



Tabela 5.8: Valores de  $k_1^{app}$  e  $S_R$  para as frações de DQO (total, filtrada e suspensa) calculados pelo modelo de primeira ordem com residual.

Biopartícula (cm)	$k_1^{app}$ ( $h^{-1}$ )			$S_R$ (mg DQO/L)		
	Total	Filtrada	Suspensa	Total	Filtrada	Suspensa
0,5	0,63±0.03	0,36±0.04	0,81±0.05	224±12	135±16	58±8
1,0	0,91±0.05	0,66±0.04	1,20±0.10	190±10	63±6	122±7
2,0	0,80±0.07	0,99*	0,69±0.12	263±20	221*	34±28
3,0	0,65±0.01	0,71±0.03	0,61±0.03	113±5	61±4	51±6

\* Pontos calculados conforme explicado no item 5.2.2 (Etapa 2).

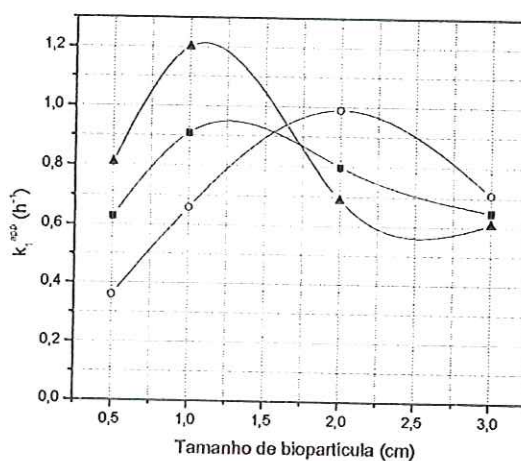


Figura 5.20: Variação das constantes cinéticas de primeira ordem aparentes com o tamanho de biopartícula. Fração de DQO: (■) total, (○) filtrada e (▲) suspensa.

Observando-se a Figura 5.20, é evidente que as frações suspensa e filtrada da DQO originaram comportamentos distintos de  $k_1^{app}$  em função de  $d_p$ . Para DQO suspensa, o valor máximo de  $k_{1SS}^{app}$  ocorreu em  $d_p$  igual a 1 cm. Este fato pode ser atribuído a melhores condições hidrodinâmicas no reator empacotado com este tamanho de matrizes de espuma de poliuretano. Estas melhores condições hidrodinâmicas provavelmente facilitaram os fluxos de líquido e maximizaram as velocidades de dissolução. Por outro lado, a DQO filtrada apresentou coeficiente cinético ( $k_{1F}^{app}$ ) máximo para  $d_p$  igual a 2 cm.

As velocidades iniciais de reação são apresentadas na Tabela 5.9. Pode-se verificar que o maior valor para a DQO particulada ocorreu em  $d_p$  igual a 1 cm, confirmando a tendência observada para  $k_{1SS}^{app}$ . Entretanto, a velocidade de reação associada com a fração filtrada da DQO permaneceu praticamente constante para biopartículas de 1,0, 2,0 e 3,0 cm.

Tabela 5.9: Velocidades iniciais de consumo de substrato para cada tamanho de biopartícula.

Biopartícula (cm)	$R_{So}$ (mg DQO/L.h)		
	Total	Filtrada	Suspensa
0,5	489	131	358
1,0	737	288	453
2,0	589	268	321
3,0	576	311	273

A concentração de substrato (DQO) residual não apresentou nenhuma tendência específica (Figura 5.21). Os maior valor de  $S_{RF}$  ocorreu para biopartículas de 2 cm, e o maior valor de  $S_{RSS}$  para  $d_p$  igual a 1 cm. Por outro lado, os menores valores para residual de DQO filtrada (63 mg DQO/L) e suspensa (34 mg DQO/L) foram obtidos para  $d_p$  de 1 e 2 cm, respectivamente.

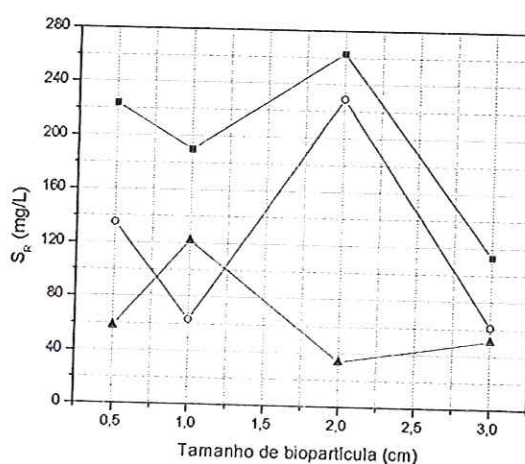


Figura 5.21: Variação das concentrações residuais de substrato (como DQO) com o tamanho de biopartícula. Fração de DQO: (■) total, (○) filtrada e (▲) suspensa.

O menor residual para DQO filtrada em  $d_p$  igual a 3 cm do que em 2 cm pode ter sido responsável pela velocidade inicial de reação ligeiramente maior para o maior tamanho de biopartícula, uma vez que este parâmetro é uma combinação de  $k_{IF}^{app}$  e  $S_{RF}$ .

A teoria clássica postula que, quanto menor o tamanho de biopartícula, melhores as condições de transferência de massa externa e interna. Neste caso,  $k_{IF}^{app}$  máximo deveria ocorrer para  $d_p$  igual a 0,5 cm. Entretanto, os resultados experimentais mostraram exatamente o contrário, ou seja, no menor tamanho de biopartícula ocorreu o pior valor do

coeficiente cinético para a fração filtrada da DQO. O máximo ocorrido em  $d_p$  igual a 2 cm pode ser resultante de dois outros fenômenos de transferência de massa ocorrendo ao mesmo tempo (além dos descritos pela teoria clássica), e de um melhor empacotamento:

1) Convecção intraparticular: este fenômeno é comumente descrito para catalisadores macroporosos (NIR e PISMEN, 1977; CRESSWELL, 1985) e certamente ocorre nas matrizes de poliuretano usadas nos experimentos (diâmetro médio de alvéolos de  $543 \pm 154$  nm, conforme caracterizado por microscopia eletrônica de varredura no CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos). De acordo com a teoria, a magnitude da convecção intraparticular normalmente aumenta com o aumento do tamanho de partícula (catalisador ou suporte).

2) Convecção dentro do biofilme: de acordo com WIMPENNY *et al.* (2000), a estrutura do biofilme (revelada por microscopia confocal a laser) pode ser semelhante a uma “tulipa” ou um “cogumelo”, cuja parte superior pode coalescer, originando canais através dos quais os fluidos podem escoar e agir como carreadores de nutrientes e produtos. A existência destes fluidos foi comprovada por DE BEER *et al.* (1994) usando microscopia confocal a laser e traçadores fluorescentes. Devido a este fato, DE BEER *et al.* (1996) sugeriu que o conceito normalmente aceito de difusão unidimensional em biofilmes deveria ser revisado.

Devido à estrutura interna do biofilme, os fluxos líquidos externos provavelmente influem na difusão e na convecção dentro do mesmo; portanto, se a contribuição da convecção nos macroporos aumenta, a transferência de massa interna no biofilme pode ser favorecida.

Cinco fenômenos agindo simultaneamente (empacotamento da espuma, velocidade de transferência de massa na fase líquida através da camada limite envolvendo a biopartícula, difusão intraparticular, convecção intraparticular e fluxos internos no biofilme) podem explicar o  $k_{1F}^{app}$  máximo em  $d_p = 2$  cm. Em  $d_p = 3$  cm, a resistência à transferência de massa externa provavelmente predominou sobre os outros fatores citados e piorou as condições de transferência de massa, levando a um valor ligeiramente menor de  $k_{1F}^{app}$ .

De qualquer modo, a maior velocidade global de conversão foi obtida para o sistema utilizando biopartícula de 1 cm de aresta, principalmente devido ao resultado para velocidade de conversão da matéria orgânica em suspensão nesta condição.

Nesta etapa, além dos perfis temporais de DQO, foram feitas análises de grupos individuais de compostos, a saber: carboidratos, proteínas, lipídios e ácidos graxos voláteis, pelos métodos descritos no item 4.6.2 (Materiais e Métodos). Os resultados destas análises podem ser vistos na Figura 5.22:



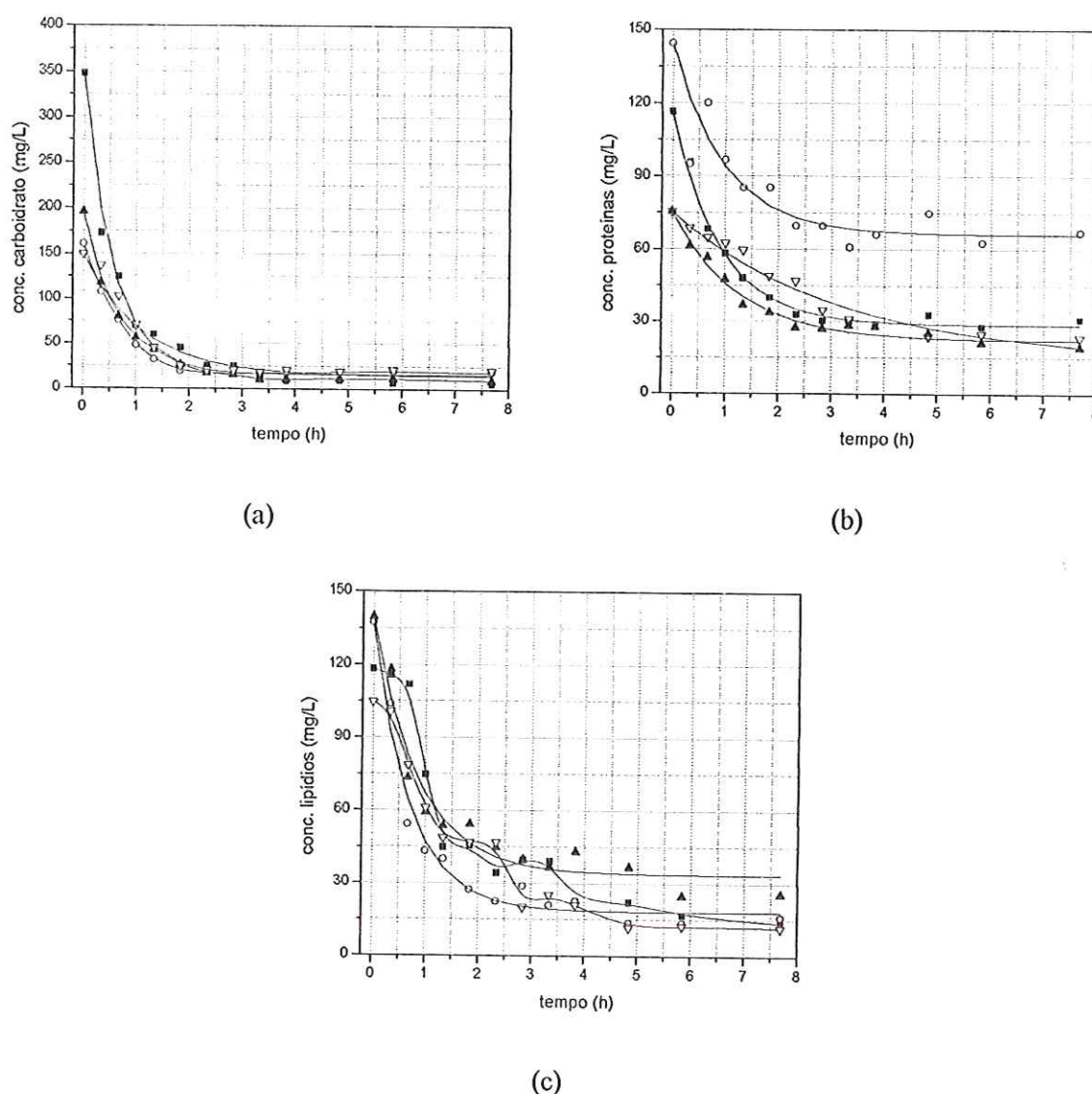


Figura 5.22: Perfis temporais de concentração dos substratos individuais: (a) carboidratos, (b) proteínas e (c) lipídios. Tamanho de biopartícula: (■) 0,5, (○) 1,0, (▲) 2,0 e (▽) 3,0 cm de aresta.

No caso de carboidratos e proteínas, foi possível ajustar o modelo de primeira ordem com residual para todos os tamanhos de partícula. Não foi possível ajustar o modelo de primeira ordem modificado para os lipídios em  $d_p = 0,5$  e  $3,0$  cm. Esse resultado se deve, provavelmente, ao fato de os lipídios serem mais dificilmente degradados e à menor biodisponibilidade nas condições com estes tamanhos de biopartícula. No primeiro caso ( $d_p = 0,5$  cm), esta menor biodisponibilidade pode ser resultado das piores condições

hidrodinâmicas e, no segundo caso, às piores condições de transferência de massa externa. Os resultados são mostrados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Coeficientes cinéticos aparentes para os substratos individuais (proteínas, carboidratos e lipídios).

	$d_p$ (cm)			
	0,5	1,0	2,0	3,0
<i>Carboidratos</i>				
$k_i^{app}$ ( $h^{-1}$ )	$1,80 \pm 0,12$	$1,48 \pm 0,07$	$1,46 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,13$
$S_R$ (mg lactose/L)	$16 \pm 4,4$	$16 \pm 1,4$	$11 \pm 1,2$	$14 \pm 5,3$
<i>Proteínas</i>				
$k_i^{app}$ ( $h^{-1}$ )	$1,10 \pm 0,06$	$1,03 \pm 0,24$	$0,80 \pm 0,07$	$0,31 \pm 0,05$
$S_R$ (mg SAB/L)	$28 \pm 1,2$	$66 \pm 4,7$	$22 \pm 1,3$	$14 \pm 4,8$
<i>Lipídios</i>				
$k_i^{app}$ ( $h^{-1}$ )	---	$1,41 \pm 0,13$	$1,16 \pm 0,14$	---
$S_R$ (mg óleo de soja/L)	---	$18 \pm 2,4$	$34 \pm 3,3$	---

É interessante notar a queda brusca na concentração de lipídios no início do perfil (até 1,5 h de ciclo, em média, mesmo nos perfis obtidos para biopartículas de 0,5 e 3,0 de aresta, que apresentaram patamares iniciais). Como este tipo de substrato normalmente é um dos mais difíceis de serem degradados, uma hipótese para a ocorrência deste fenômeno é a adsorção inicial na biomassa (ALVES *et al.*, 2001). Segundo HENZE e HARREMOËS (1983), a adsorção é uma etapa importante na digestão anaeróbia, e pode se constituir no primeiro processo de remoção de matéria orgânica do meio líquido.

Pode-se verificar que os resultados obtidos para proteínas, carboidratos e lipídios concordam com a teoria clássica da transferência de massa, já que os coeficientes cinéticos aparentes diminuíram com o aumento do tamanho da biopartícula. Este fato levou a outra análise do problema, levando em conta a equação para o fluxo molar (ou mássico) dentro de uma partícula esférica, considerando as condições de transferência de massa externa similares, já que a intensidade de agitação em todos os casos foi a mesma.

$$N_i = -D_{ef} \frac{dS}{dr} \quad (5.3)$$

Esta expressão é a primeira Lei de Fick e pode representar o fluxo mássico através de uma matriz porosa. Esta lei é normalmente utilizada nestes casos porque sintetiza todos os mecanismos de transferência de massa ocorrendo dentro do sólido no coeficiente de difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ). Entretanto,  $D_{ef}$  deve ser analisado diferentemente para os substratos individuais (proteínas, carboidratos e lipídios) do que para DQO.

No caso dos substratos individuais,  $D_{ef}$  pode ser considerado como um valor constante, já que no leite de soja utilizado eles são praticamente homogêneos para cada tipo (proteína de soja, sacarose e ácido linoleico). Portanto, pode-se considerar que  $D_{ef}$  é o mesmo, para cada um dos substratos, durante todo o ciclo da batelada e o comportamento cinético segue a tendência esperada.

Entretanto, a DQO envolve todos os compostos orgânicos (sendo consumidos e produzidos ao mesmo tempo durante o processo de degradação) e  $D_{ef}$  não pode ser considerado como constante. Os pesos moleculares das substâncias que formam a DQO mudam o tempo todo, alterando  $D_{ef}$ . No caso da degradação da matéria orgânica,  $D_{ef}$  provavelmente aumenta com o tempo, já que os compostos orgânicos são quebrados em moléculas menores e mais simples. Portanto, como  $k_1^{app}$  é função de  $N_i$ , esta mudança em  $D_{ef}$  pode influenciar no comportamento de  $k_1^{app}$ , além dos outros fenômenos já descritos.

Na verdade, a análise dos substratos individuais mostrou que estes fenômenos provavelmente influenciaram menos do que inicialmente suposto se somente tivesse sido analisado o comportamento cinético da DQO. Além disso, é importante considerar  $k_1^{app}$ , no caso da DQO, é resultado da relação entre a modificação de  $D_{ef}$  devido a mudanças na composição da DQO e os fenômenos não-convencionais de transferência de massa citados.

Por sua vez, a Figura 5.23 mostra os perfis temporais obtidos para os ácidos graxos voláteis (AGV):



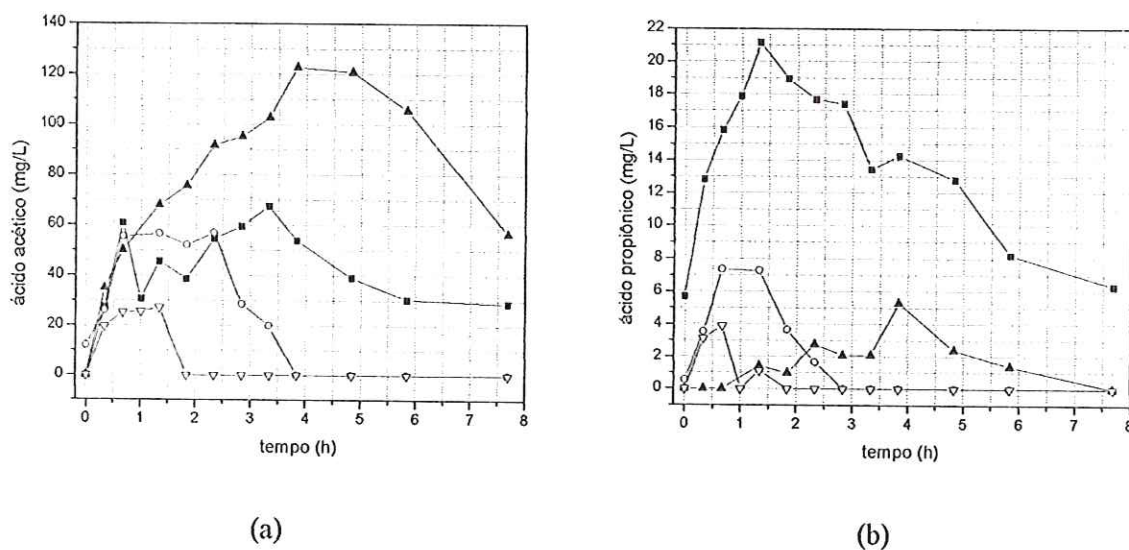


Figura 5.23: Perfis temporais de AGV: (a) ácido acético e (b) ácido propiônico. Tamanho de biopartícula: (■) 0,5, (○) 1,0, (▲) 2,0 e (▽) 3,0 cm de aresta.

O acúmulo de ácido acético foi mais pronunciado para  $d_p$  igual a 2 cm, fato que pode estar relacionado com as melhores condições para a decomposição da matéria orgânica filtrada, de acordo com o valor máximo de  $k_{1F}^{app}$  calculado para esta condição experimental.

Os dados relacionados com a produção de ácido propiônico demonstraram que sua concentração foi sempre baixa, exceto para  $d_p$  igual a 0,5 cm. Este fato pode ter contribuído para o acúmulo de ácido acético observado para este tamanho de biopartícula após 2,5 h de ciclo.

A Tabela 5.11 mostra que os valores de sólidos voláteis por massa de espuma não variaram significativamente quando se alterou o tamanho de biopartícula, bem como a massa total de sólidos voláteis no reator. Este fato prova que os resultados cinéticos não foram influenciados pela quantidade de biomassa presente no reator em cada ensaio. Esta última observação é ainda confirmada pelo ajuste dos perfis temporais de  $S/X$  (concentração de substrato / massa total de microrganismo no reator), cujos resultados não mostram alterações nas constantes cinéticas aparentes para as três frações de DQO (valores exibidos na Tabela 5.12).

Tabela 5.11: Biomassa presente no reator (expressa como sólidos voláteis – SV).

Tamanho de biopartícula (cm)	mg SV/mg espuma	SV no reator (g)
0,5	1,23	33
1,0	1,07	32
2,0	1,09	38
3,0	1,12	34

Tabela 5.12: Valores dos parâmetros cinéticos resultantes do ajuste da curva S/X por tempo.

Tamanho de biopartícula (cm)	$k_1^{app}$ ( $h^{-1}$ )		
	Total	Filtrada	Suspensa
0,5	0,63±0,03	0,36±0,04	0,81±0,05
1,0	0,91±0,05	0,62±0,04	1,20±0,10
2,0	0,84±0,05	1,39±0,31	0,73±0,10
3,0	0,65±0,01	0,71±0,03	0,61±0,03

Foram obtidos também os perfis temporais do potencial de oxi-redução (POR) para os diferentes tamanhos de biopartículas, mostrados na Figura 5.24:

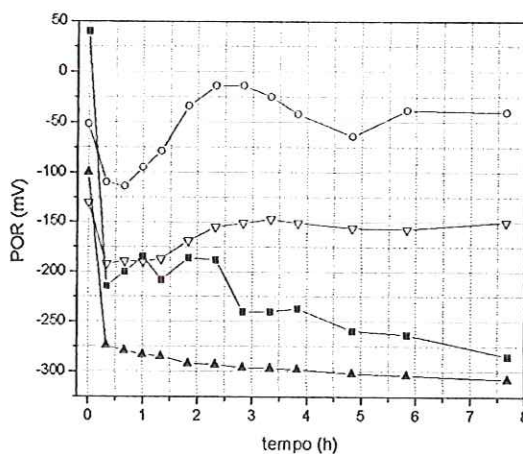


Figura 5.24: Perfis temporais de POR para os diferentes tamanhos de biopartícula: (■) 0,5, (○) 1,0, (▲) 2,0 e (▽) 3,0 cm de aresta.

Verifica-se que para as partículas de 0,5 e 2 cm o POR manteve-se abaixo de -200 mV ao longo de todo o ciclo. Este fato pode estar relacionado com a formação de uma camada de espuma sobre o cesto nestas condições operacionais, dificultando trocas gasosas

que poderiam elevar o POR. Para partículas de 3 cm o perfil de POR foi semelhante ao obtido anteriormente (experimentos para avaliação da transferência de massa externa). Esta formação de espuma não ocorreu na operação com biopartículas de 1 cm, o que pode ter elevado o POR. Este fato também pode ser um indício de melhor empacotamento do leito com este tamanho de partícula, que melhorou as condições hidrodinâmicas e solubilização, evitando o acúmulo de substâncias na parte superficial do cesto e confirmando a discussão do valor máximo de  $k_{ISS}^{app}$  em  $d_p$  igual a 1 cm.

Deste modo, observando-se os dados obtidos, o tamanho de biopartícula escolhido para a etapa 4 foi igual a 1 cm. Portanto, a melhor condição operacional ocorreu ao se utilizar o impelidor de lâminas planas com intensidades de agitação igual a 500 rpm e o leito de espuma empacotado com matrizes cúbicas de 1 cm de aresta.



#### 5.4. Etapa 4 - Operação com resíduo de suinocultura

O reator foi operado durante 55 ciclos, com intensidade de agitação variando de 0 a 500 rpm. O desempenho do reator foi acompanhado durante todas as etapas, e os resultados da degradação da matéria orgânica, expressa como DQO, são mostrados na Figura 5.25.

Analisando-se o gráfico na Figura 5.25, observa-se que houve consumo de todas as frações da matéria orgânica desde o início da operação. Em relação à matéria orgânica em suspensão (DQO suspensa), na condição operacional sem agitação, provavelmente a eficiência de sua remoção deu-se principalmente por retenção física no leito ou por sedimentação. A partir do início da agitação a 100 rpm os valores de DQO suspensa efluente diminuíram ligeiramente; a partir de 300 rpm estes valores de DQO suspensa decresceram sensivelmente, aumentando ainda mais as eficiências de remoção desta fração da matéria orgânica.

Em relação aos valores de DQO filtrada efluente, verifica-se que foram sempre decrescentes ao longo da operação. Esta tendência pode ser melhor observada no gráfico da Figura 5.25(b), que mostra um aumento considerável da eficiência de remoção desta fração da DQO de cerca de 30% (na condição sem agitação) até cerca de 70% (a 500 rpm).

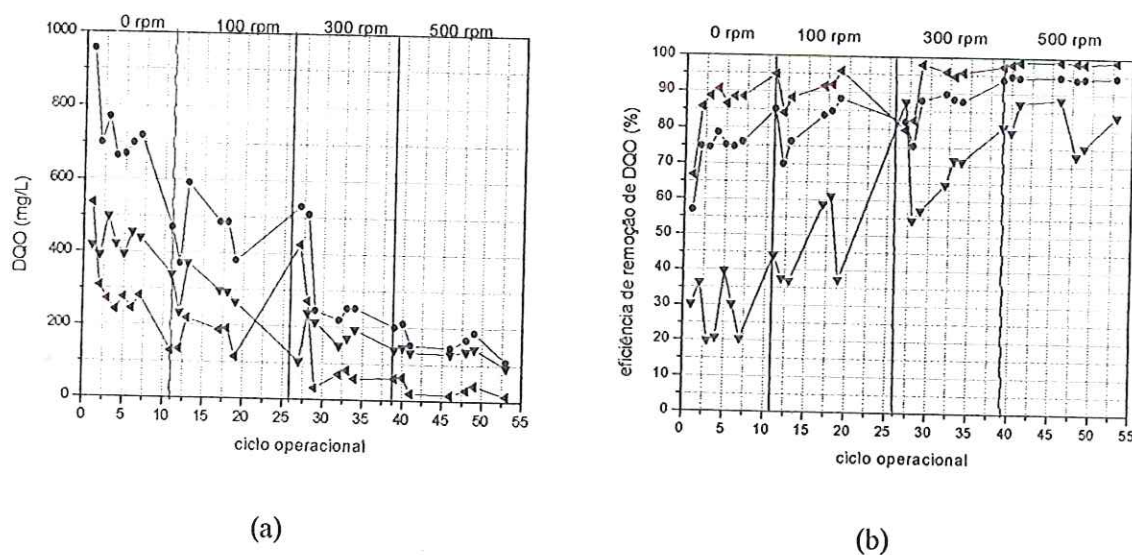


Figura 5.25: Desempenho do reator em relação ao consumo de DQO. (a) DQO efluente: (●) total, (▼) filtrada e (◄) suspensa. (b) Eficiência de remoção de DQO: (●) total, (▼) filtrada e (◄) suspensa.

Conforme se pode observar pela Figura 5.26, a alcalinidade a bicarbonato efluente ( $339 \pm 65$  mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ) foi sempre maior que a afluente ( $102 \pm 27$  mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ), indicando uma boa estabilidade do processo. Os baixos valores de concentração de ácidos graxos voláteis no efluente (média afluente =  $172 \pm 36$  mg  $\text{HAc}/\text{L}$ ; média efluente =  $108 \pm 40$  mg  $\text{HAc}/\text{L}$ ) também indicaram que não houve acidificação e confirmaram a estabilidade operacional.

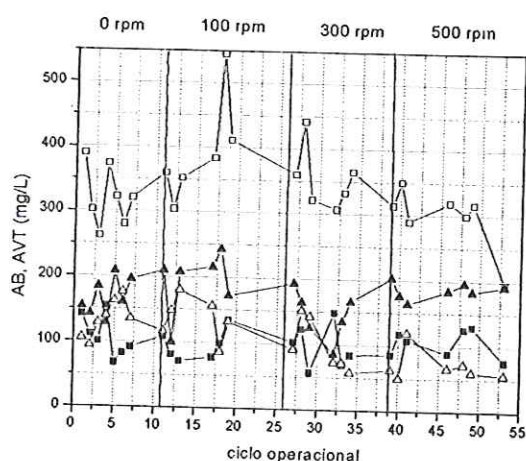
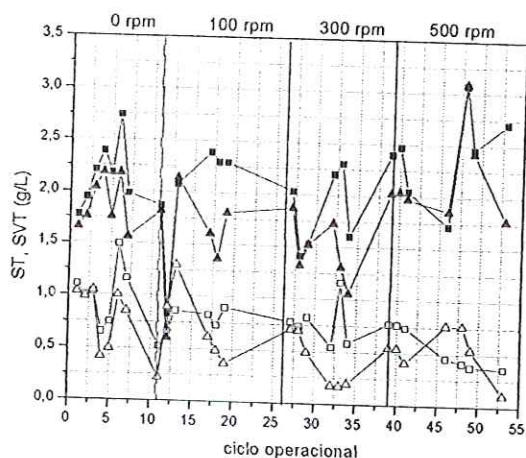
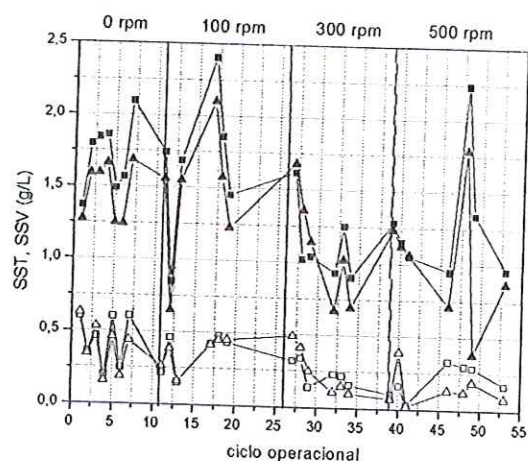


Figura 5.26: Concentrações de ácidos voláteis totais (como ácido acético): ( $\blacktriangle$ ) afluente e ( $\triangle$ ) efluente. Alcalinidade (a bicarbonato): ( $\blacksquare$ ) afluente e ( $\square$ ) efluente.



(a)



(b)

Figura 5.27: Concentrações de sólidos. (a) ST: ( $\blacksquare$ ) afluente e ( $\square$ ) efluente; SVT: ( $\blacktriangle$ ) afluente e ( $\triangle$ ) efluente. (b) SST: ( $\blacksquare$ ) afluente e ( $\square$ ) efluente; SSV: ( $\blacktriangle$ ) afluente e ( $\triangle$ ) efluente.

Os gráficos da Figura 5.27 mostram que a remoção de sólidos, tanto totais quanto suspensos, sempre foi bastante eficiente, mesmo com a concentração afluente de ambos flutuando consideravelmente. Os valores das eficiências de remoção são mostrados na Tabela 5.13:

Tabela 5.13: Valores mínimos, máximos e médios de eficiência de remoção de sólidos totais e suspensos durante o ensaio com resíduo de suinocultura.

<i>Parâmetro</i>	<i>Eficiência média de remoção (%)</i>			
	<i>sem agitação</i>	<i>100 rpm</i>	<i>300 rpm</i>	<i>500 rpm</i>
ST	52	65	57	76
SVT	54	67	73	76
SST	73	81	79	84
SSV	73	77	79	82

Na Tabela 5.13, observa-se que as eficiências médias dos quatro parâmetros aumentaram quando a agitação foi implementada. No entanto, este aumento foi mais significativo para sólidos totais do que para sólidos suspensos. Este fato leva à hipótese de aumento na eficiência de remoção de sólidos dissolvidos, concordando com o grande aumento da eficiência de remoção da DQO filtrada evidenciado pela Figura 5.25(b).

Outro parâmetro normalmente monitorado em sistemas de tratamento de resíduos de suinocultura é a concentração de nitrogênio amoniacal. Neste estudo os valores afluentes nunca ultrapassaram 45 mg/L, e o valor efluente máximo foi igual a 75 mg/L, considerados muito baixos para poderem causar qualquer tipo de inibição do processo. Deste modo, a concentração de  $N-NH_4^+$  não foi considerada como parâmetro importante, além de não seguir nenhuma tendência específica (Figura 5.28).



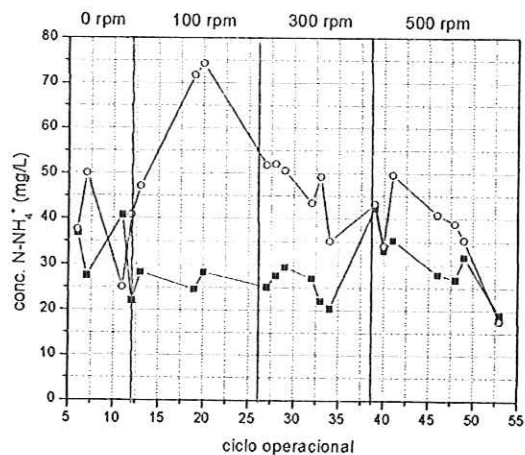


Figura 5.28: Desempenho do reator em relação à produção de nitrogênio amoniacal: (■) afluente e (○) efluente.

No ciclo 55, em intensidade de agitação de 500 rpm, foram obtidos os perfis temporais de consumo de matéria orgânica, como DQO, e dos substratos individuais (proteínas, lipídios e carboidratos), bem como da concentração de ácidos voláteis. A Figura 5.29 mostra os perfis temporais para DQO total, filtrada e suspensa, bem como seus respectivos ajustes cinéticos.

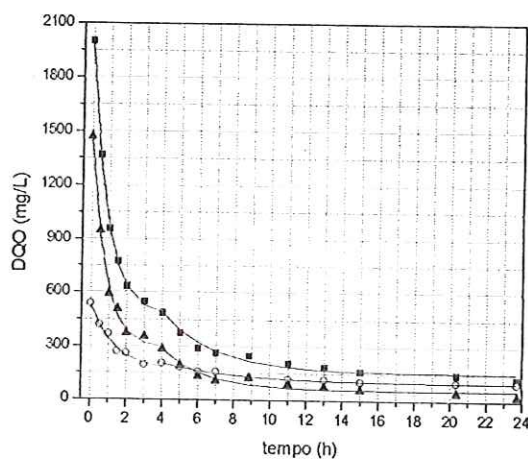


Figura 5.29: Perfis temporais de DQO para ensaio com resíduo de suinocultura: (■) total, (○) filtrada e (▲) suspensa.

Nos três perfis foram identificados duas tendências distintas de decaimento, uma até 4 horas de ciclo e outra de 4 até 24 horas. A primeira parte do perfil (até 4 h) foi ajustada pela expressão cinética de primeira ordem modificada com residual, adotada por Cubas *et al.* (2004), de acordo com metodologia descrita no item 4.7.2 (Materiais e Métodos).

A segunda parte do perfil de decaimento da DQO (de 4 a 24 h) foi ajustada utilizando-se uma expressão semelhante à mostrada na Equação (5.4), mas com um termo de deslocamento de tempo (MIQUELETO *et al.*, 2003):

$$S = S_R + (S_o - S_R) \exp(-k_1^{app} (t - t_0)) \quad (5.4)$$

Nessa expressão,  $t_0$  foi fixado em 4 horas. Os outros termos têm o mesmo significado dos termos da Equação 5.4. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 5.14:

Tabela 5.14: Valores dos coeficientes cinéticos aparentes (para DQO) obtidos nos ajustes com as funções de primeira ordem modificadas, para o ensaio com resíduo de suinocultura.

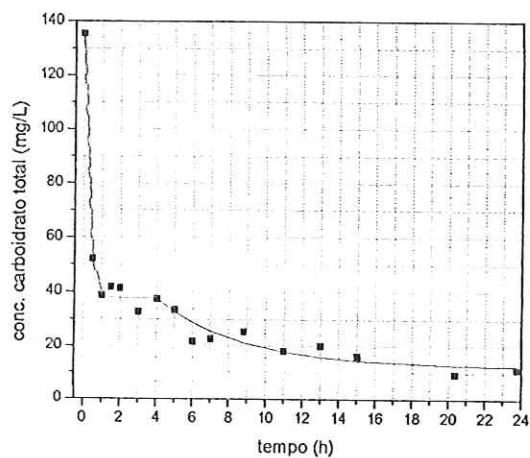
DQO	$k_1^{app} (h^{-1})$		$S_R$ (final do ciclo) (mg/L)
	0-4 h	4-24 h	
Total	1.11 ± 0.03	0.34 ± 0.05	153 ± 13
Filtrada	0.75 ± 0.11	0.24 ± 0.02	97 ± 3.2
Suspensa	1.25 ± 0.08	0.43 ± 0.08	57 ± 11

Verifica-se que nos três casos os valores de  $k_1^{app}$  para a segunda parte do perfil (4-24 h) decaíram cerca de 70% em relação aos valores da primeira parte (0-4 h). Uma explicação provável para este fato é a natureza mais complexa do substrato disponível nesta etapa, conforme foi constatado pelas análises de concentração de carboidratos, proteínas e lipídios.

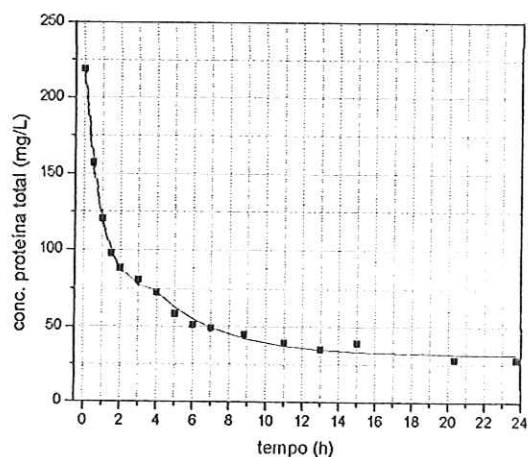
Além disso, vale destacar que os valores de  $k_1^{app}$  para a primeira parte do decaimento foram semelhantes aos mostrados na Tabela 5.13.

A mesma observação de duas tendências nos perfis temporais pode ser feita para os substratos individuais, conforme mostrado na Figura 5.30. Na Tabela 5.15 estão os valores dos coeficientes cinéticos aparentes calculados.

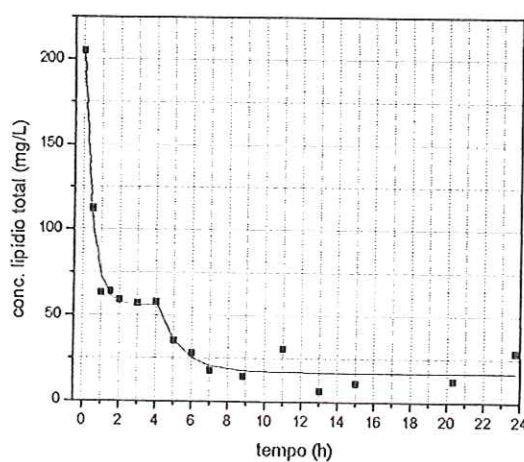




(a)



(b)



(c)

Figura 5.30: Perfis temporais dos substratos individuais, para ensaio com resíduo de suinocultura: (a) carboidratos, (b) proteínas e (c) lipídios.

É interessante notar a queda brusca na concentração de lipídios no início do perfil, analogamente ao ocorrido na Etapa 3. Neste caso, entretanto, a queda foi mais brusca, levando à mesma hipótese de ocorrência de adsorção dos lipídios. O patamar após esta adsorção inicial (de 1 a 4 horas) pode corresponder à oxidação gradual das cadeias de ácidos graxos. Como o método de quantificação de lipídios empregado quantifica lipídios totais, independentemente do tamanho da cadeia, o conteúdo lipídico estava sendo provavelmente continuamente consumido. Como o método não distingue as diferentes cadeias de ácidos graxos, este fato não pode ser visualizado no perfil. Este comportamento cinético dos lipídios pode ser o maior responsável pelo perfil de DQO, que também apresenta duas tendências



distintas, uma vez que eles provavelmente são os maiores contribuintes da matéria orgânica presente (como DQO equivalente) na água residuária testada.

Tabela 5.15: Valores dos coeficientes cinéticos aparentes (para carboidratos, proteínas e lipídios) obtidos nos ajustes com as funções de primeira ordem modificadas, para o ensaio com resíduo de suinocultura.

<i>Substrato individual</i>	$k_1^{app} (h^{-1})$		$S_R$ ( <i>final do ciclo</i> ) (mg/L)
	0-4 h	4-24 h	
<i>Carboidratos</i>	3.88 ± 0.50	0.21 ± 0.07	12 ± 2.8
<i>Proteínas</i>	1.12 ± 0.04	0.28 ± 0.05	31 ± 2.2
<i>Lipídios</i>	2.17 ± 0.22	0.79 ± 0.34	17 ± 3.4

É interessante notar que na primeira fase (0-4 h) a proteína foi o substrato limitante, sendo que a sua constante cinética é refletida na constante cinética para DQO total. Na segunda fase, ao se analisar os dados da Tabela 5.15, aparentemente o carboidrato foi o substrato limitante. Por outro lado, é interessante notar que os lipídios nunca se apresentaram como o substrato limitante.

Deste modo, a constante obtida para a DQO na primeira fase reflete, basicamente, a limitação imposta pelas proteínas. Na segunda fase, outros fatores influenciaram, talvez outros intermediários não analisados já que os ácidos já estavam em baixa concentração após as 4 horas. Além disso, as proteínas também contribuíram com a maior fração de residual.

Assim como no caso da DQO, na segunda parte do perfil temporal (4-24 h) houve um declínio significativo nos valores de  $k_1^{app}$ , provavelmente devido à natureza mais complexa do substrato disponível.

Os perfis de concentração de ácidos graxos voláteis podem ser vistos na Figura 5.31. Verifica-se que não houve acúmulo de ácidos graxos voláteis ao longo do ciclo, excetuando-se o ácido isobutírico, que apresentou um aumento de concentração entre o início da batelada e 2 horas de ciclo. Isto pode significar que, após 2 horas de ciclo, a velocidade de degradação começou a diminuir devido a dois fatores: (1) menor biodisponibilidade de substrato, conforme pode ser observado nos perfis apresentados nas Figuras 5.29 e 5.30; (2) a maior parte da matéria orgânica disponível era constituída por substâncias mais difíceis de serem degradadas.

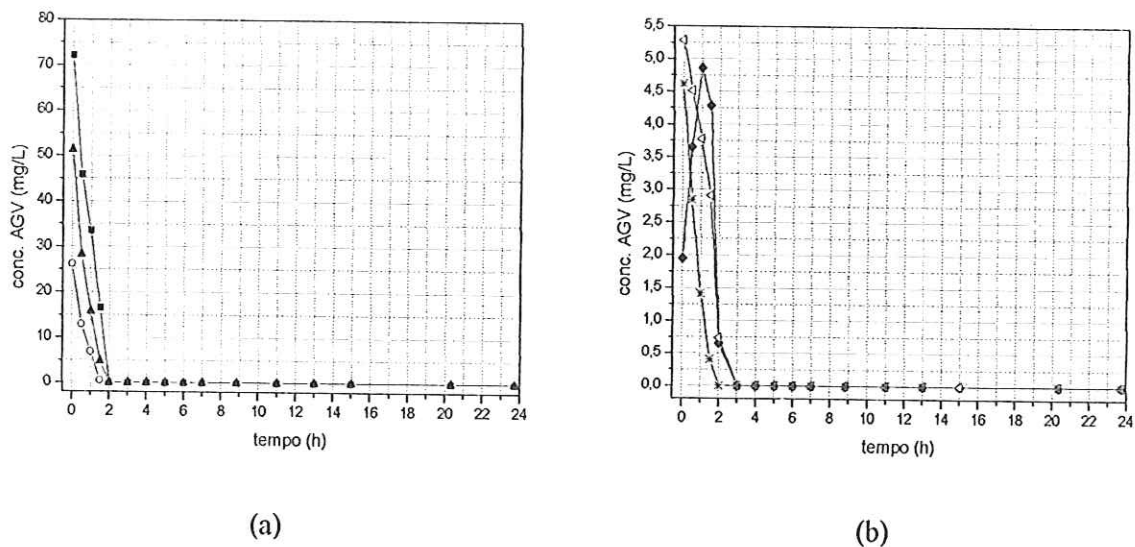


Figura 5.31: Perfis de concentração de ácidos graxos voláteis para ensaio com resíduo de suinocultura: (a) (■) acético, (○) propiônico e (▲) butírico; (b) (◆) isobutírico, (▷) isovalérico e (\*) valérico.

Outro dado importante é a relação massa de microrganismos (considerada como SV)/massa de suporte. Ao final da operação, esta razão era 1.02 mg SV/mg espuma, valor considerado adequado quando considerado com outros obtidos para reatores semelhantes (CUBAS *et al.*, 2002, 2004; MIQUELETO *et al.*, 2003). É importante notar que não houve acúmulo de sólidos no leito de espuma, fato que freqüentemente ocorre nas mantas de lodo de reatores UASB aplicados ao tratamento deste tipo de despejo, por exemplo.

O consumo da matéria orgânica particulada pode ser comprovado pelas fotografias feitas ao final da operação com resíduo de suinocultura. A Figura 5.32 mostra detalhes do aspecto do reator utilizado após a finalização desta operação. Pode-se perceber que não houve acúmulo de sólidos na espuma, no cesto e nas paredes do reator.

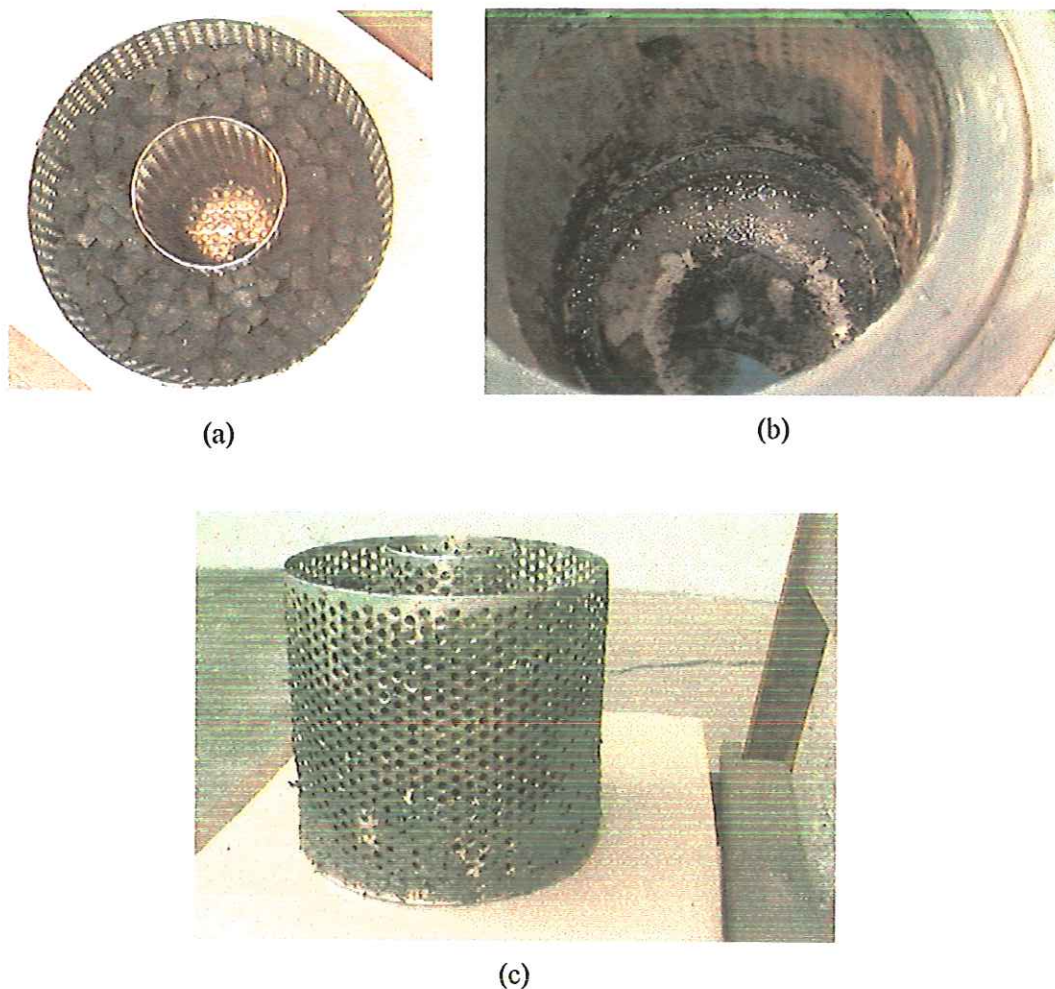


Figura 5.32: Detalhes do reator ao final da operação com resíduo de suinocultura. (a) Aspecto dos cubos de espuma de poliuretano; (b) Fundo do reator após a retirada do cesto; (c) Aspecto da parte exterior do cesto contendo o material suporte (cubos de espuma de poliuretano).



#### 5.4.2. Exames microbiológicos

Os exames microbiológicos foram feitos em dois momentos da operação: no 25º ciclo (passagem da condição de 100 para 300 rpm) e ao final da operação (55º ciclo). Os resultados obtidos em cada exame são apresentados a seguir.

Em ambos os casos a biomassa apresentou uma grande variedade de morfologias. Houve predominância de bacilos inclusos em “bainhas”, bacilos isolados, cocos e cadeias de cocos. As amostras mostraram também a grande incidência de microorganismos metanogênicos com predomínio de bacilos fluorescentes e grande presença de microorganismos metanogênicos de morfologia semelhante à *Methanosaeta* sp.

Amostras foram coletadas em três pontos do cesto do reator (topo, meio e fundo), a fim de se verificar a variabilidade das morfologias dentro do sistema. No entanto, constatou-se a homogeneidade da incidência das morfologias em todo reator, mostrando que aparentemente a biomassa encontrava-se igualmente distribuída.

(a) 25º ciclo. Foram feitas apenas análises de microscopia ótica (contraste de fase e fluorescência). Alguns exemplos de morfologias observadas são apresentadas na Figura 5.33:

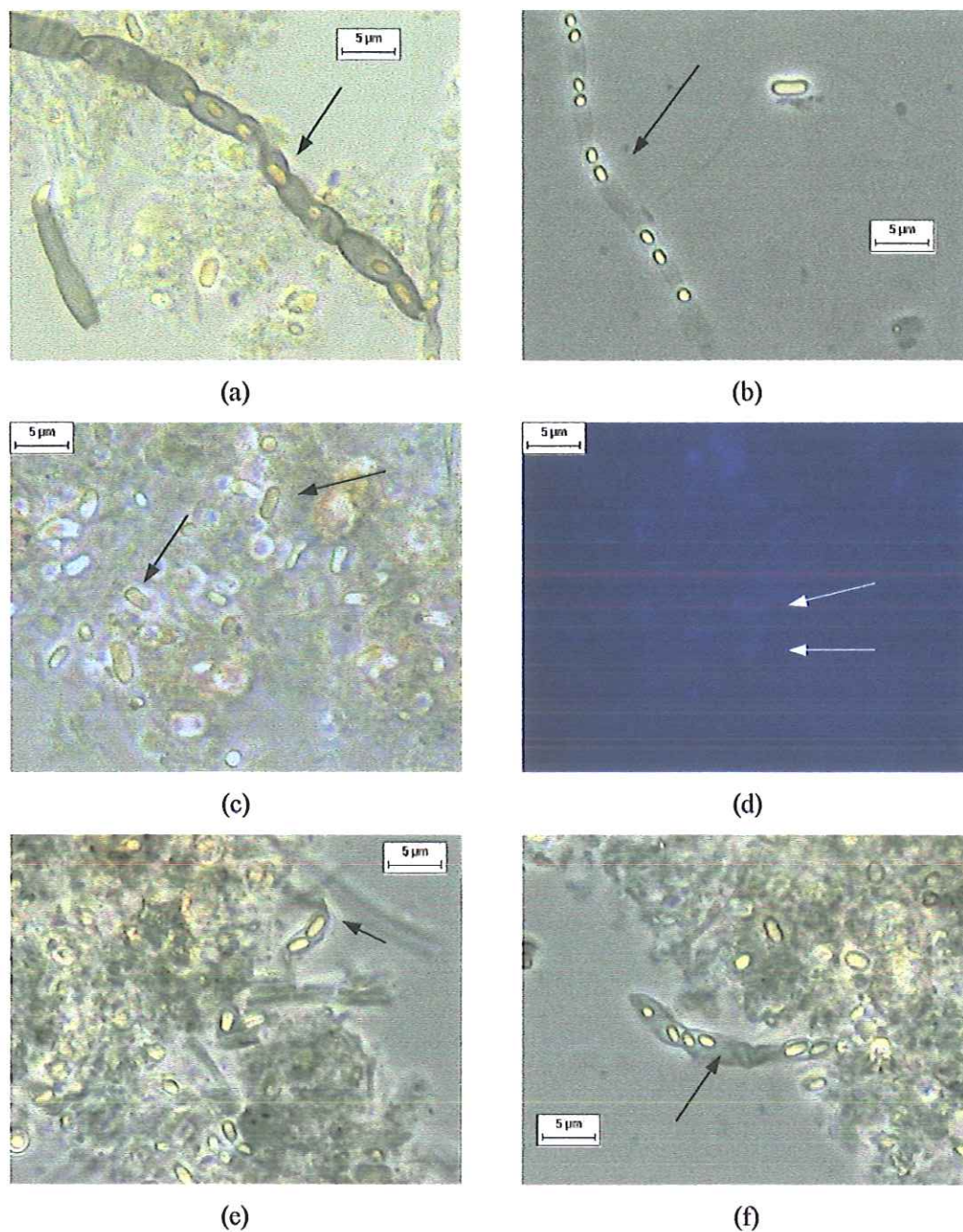


Figura 5.33: Exemplos de morfologias predominantes na análise microbiológica do 25º ciclo do ensaio com resíduo de suinocultura: (a), (b), (e), (f): bacilos em cadeia inclusos em “bainhas”; (c) aparentemente a mesma morfologia de bacilos isolados (sem “bainha”); (d) bacilos fluorescentes.

(b) 55º ciclo. Foram feitas análises de microscopia ótica em matrizes de espuma retiradas da superfície, da parte intermediária e do fundo do cesto, para verificar se havia



diferenciação entre as morfologias. A Figura 5.34 apresenta alguns exemplos de morfologias observadas na parte superior do cesto:

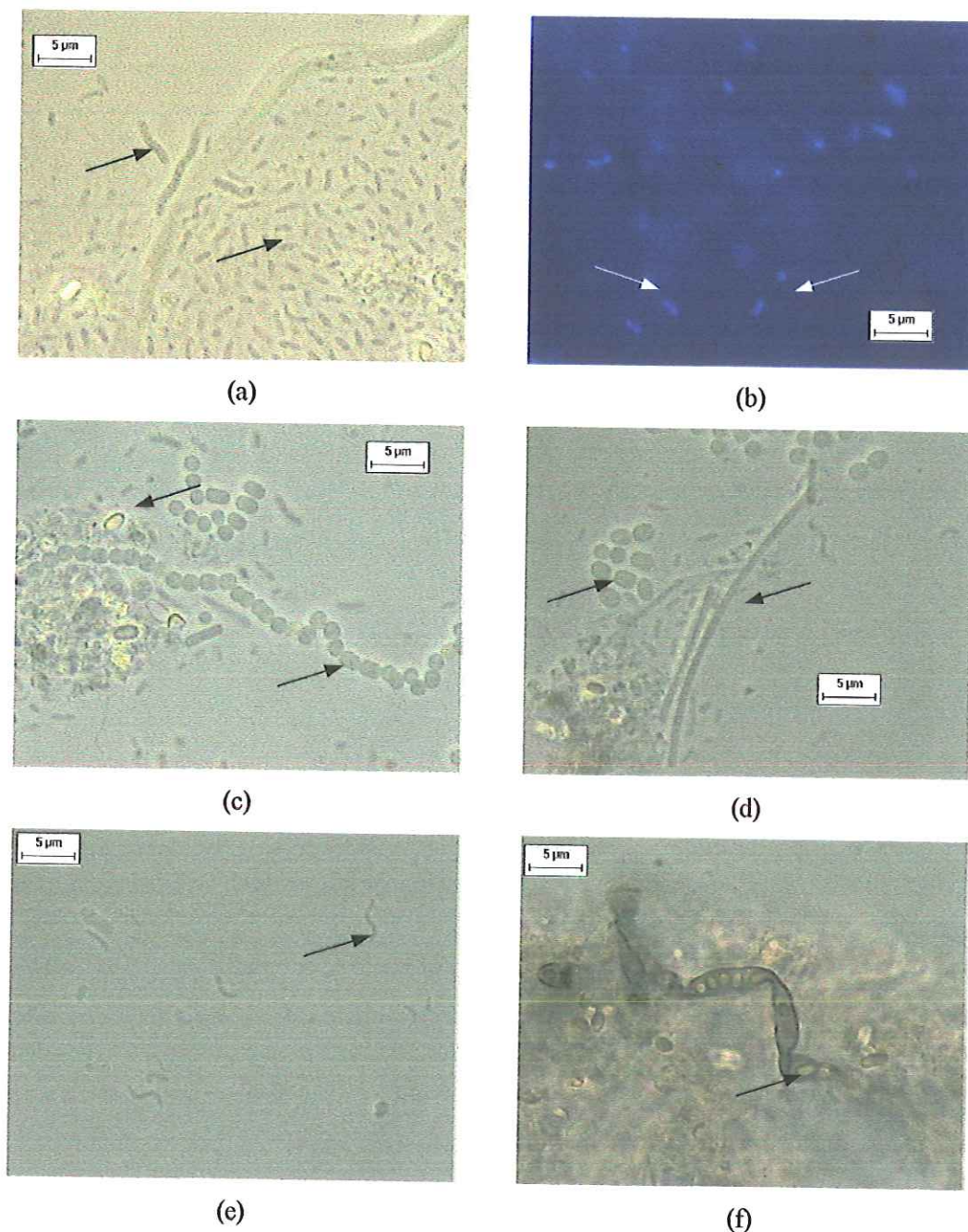


Figura 5.34: Exemplos de morfologias predominantes na análise microbiológica do 55º ciclo (superfície do cesto) – microscopia ótica, do ensaio com resíduo de suinocultura: (a) bacilos e filamentos com inclusões; (b) bacilos fluorescentes; (c) cadeias de cocos e bacilos; (d) cocos e filamentos; (e) vibrios; (f) bacilos em cadeia incluídos em “bainhas”.



A Figura 5.35 apresenta alguns exemplos de morfologias observadas na parte intermediária do cesto:

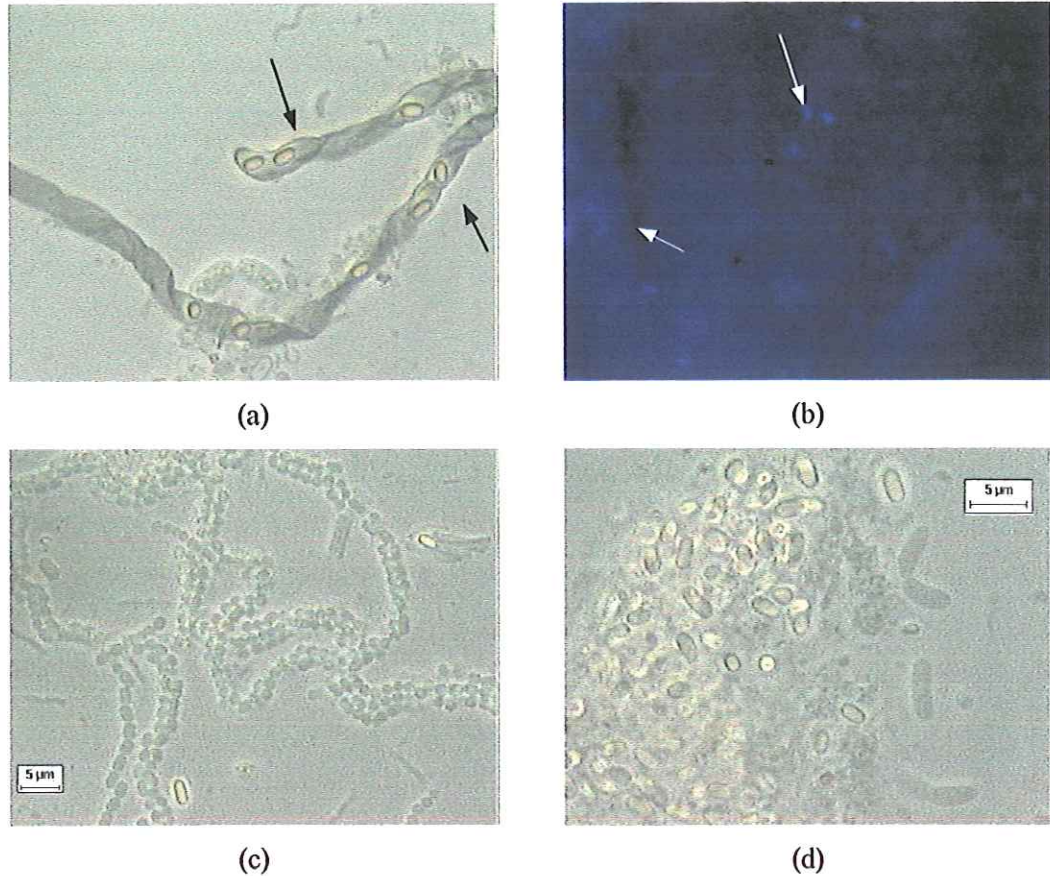


Figura 5.35: Exemplos de morfologias predominantes na análise microbiológica do 55º ciclo (parte intermediária do cesto) – microscopia ótica, no ensaio com resíduo de suinocultura: (a) bacilos em cadeia inclusos em “bainhas”; (b) bacilos fluorescentes; (c) cadeias de cocos; (d) bacilos isolados (aparentemente os mesmos inclusos nas “bainhas”).

A Figura 5.36 apresenta alguns exemplos de morfologias observadas na parte inferior do cesto:

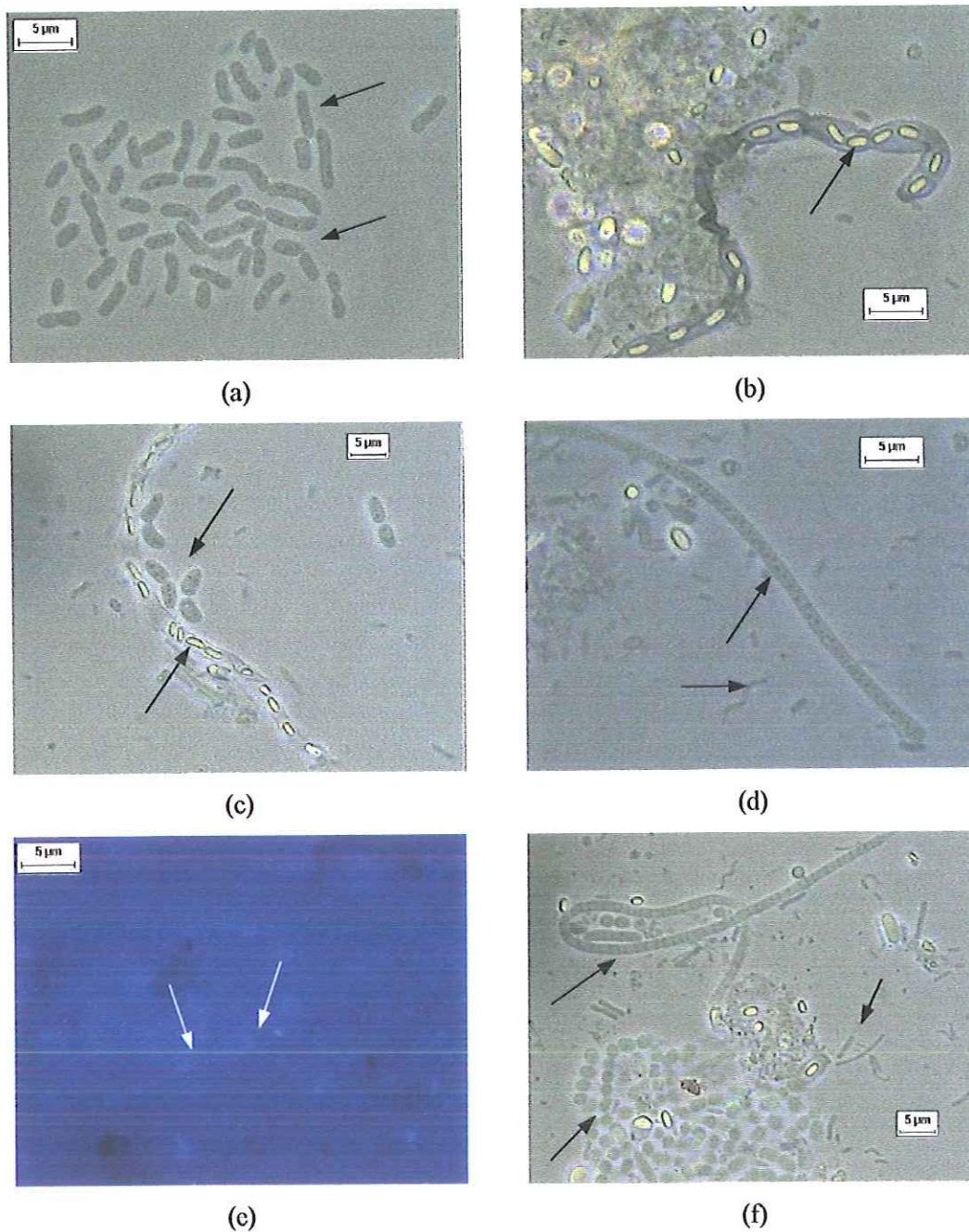


Figura 5.36: Exemplos de morfologias predominantes na análise microbiológica do 55º ciclo (fundo do cesto) – microscopia ótica, no ensaio com resíduo de suinocultura: (a) bacilos em processo de divisão; (b) bacilos em cadeia inclusos em “bainhas”; (c) bacilos em cadeia inclusos em “bainhas” e bacilos com inclusões; (d) filamentos e vibrios; (e) bacilos fluorescentes; (f) morfologia semelhante a *Methanosaeta*, bacilos e cadeias de cocos.



A Figura 5.37 apresenta alguns exemplos de morfologias observadas pela microscopia eletrônica de varredura:

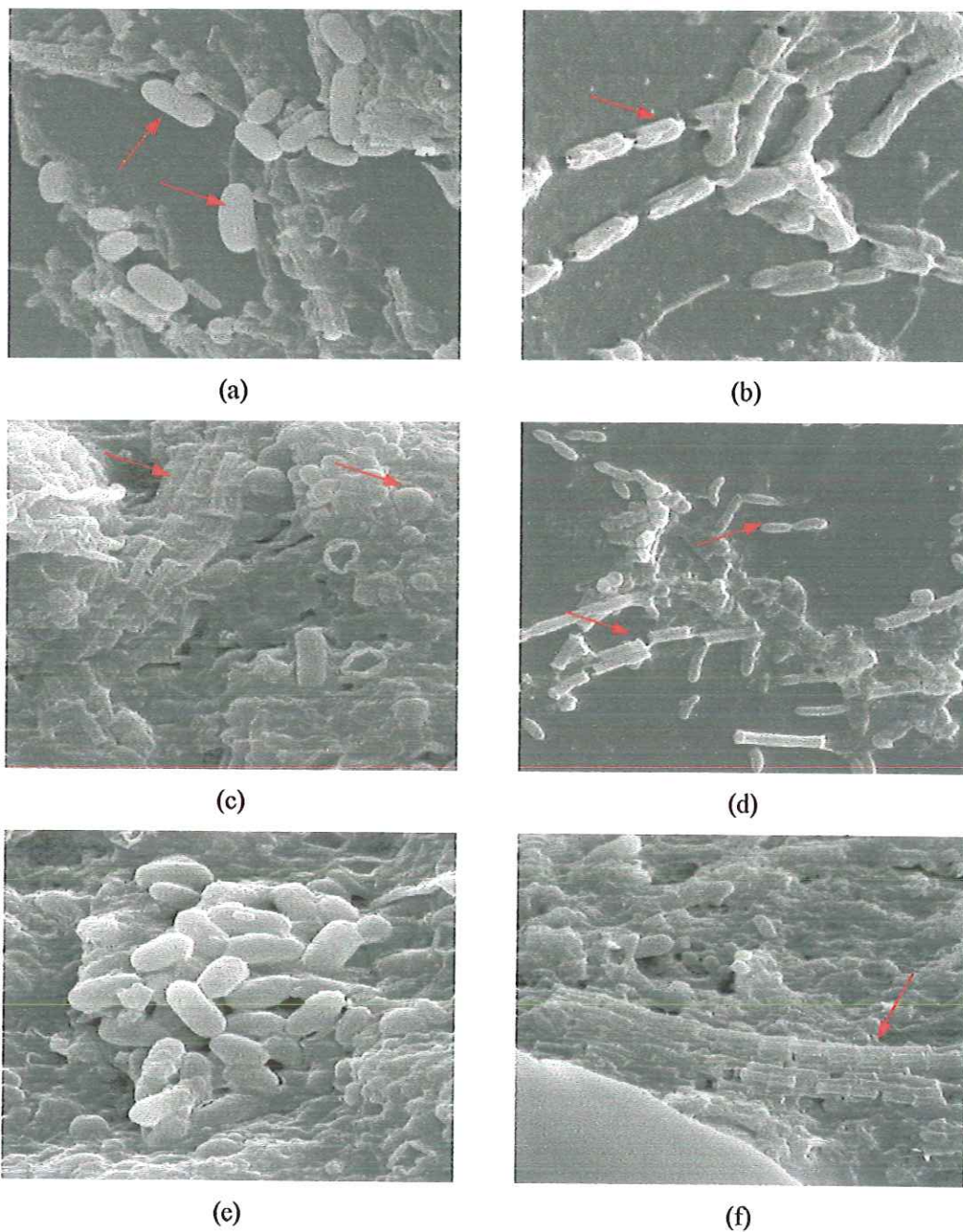


Figura 5.37: Exemplos de morfologias predominantes na análise microbiológica do 55º ciclo – MEV, no ensaio com resíduo de suinocultura: (a), (e) bacilos isolados; (b) bacilos em cadeia; (c) morfologia semelhante a *Methanosaeta* sp. e cocos; (d) bacilos em cadeia e bacilos isolados; (f) morfologia semelhante a *Methanosaeta* sp.



## 6. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho de doutorado mostraram que o reator em batelada, contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano e submetido à agitação mecânica é apropriado para o estudo de aspectos fundamentais, como a transferência de massa, pois pode-se variar facilmente tanto a velocidade do líquido (devido à agitação mecânica) quanto o tamanho das matrizes de espuma. Por sua vez, o ensaio com resíduo de suinocultura também mostrou que esta configuração de reator pode ser aplicada no tratamento de águas residuárias reais.

Além disso, os dados obtidos mostraram que o desempenho do reator se mostrou altamente dependente de todos os parâmetros estudados: tipo de impelidor, intensidade de agitação e tamanho de partícula de suporte.

A seguir são apresentadas as conclusões de cada etapa separadamente.

- *Etapa 1 - Ensaio Hidrodinâmicos*

Os resultados desta etapa mostraram que, para intensidades de agitação maiores que 600 rpm, não houve grandes diferenças entre os tempos de mistura obtidos para os diferentes tipos de impelidores, e que os mesmos foram desprezíveis em relação aos tempos de ciclo que foram utilizados nos experimentos posteriores (8 e 24 horas), bem como em relação aos tempos de reação calculados nas Etapas 2, 3 e 4.

- *Etapa 2 - Análise da resistência à transferência de massa externa*

- O tempo de partida sob todas as condições testadas foi muito curto (cerca de 20 dias), sendo que foram alcançadas remoções de DQO próximas de 70%, em média.

- O tipo de impelidor exerceu grande influência na qualidade final do efluente, um fato

claramente visível quando as frações de DQO são analisadas separadamente (filtrada e suspensão).

- O tipo de fluxo gerado pelo impelidor (axial/misto ou radial) determina diferentes padrões hidrodinâmicos para o sistema contendo matéria orgânica particulada em suspensão. Estes padrões provavelmente mudam em determinadas intensidades de agitação, alterando as eficiências finais de remoção de DQO ( $e$ , portanto, as concentrações residuais de substrato), bem como as constantes cinéticas aparentes. Para os impelidores de fluxo radial (lâminas planas e lâminas curvas), estas mudanças ocorreram em intensidades de agitação mais baixas do que para os de fluxo misto (hélice e lâminas planas inclinadas).

- Em relação ao comportamento cinético, para os impelidores de fluxo radial os valores de  $k_{IF}^{app}$  mantiveram-se praticamente constante, oscilando ao redor de um valor médio, enquanto  $k_{ISS}^{app}$  aumentou com o incremento da intensidade de agitação ( $N$ ), resultando em subsequente aumento de  $k_{IT}^{app}$ , provavelmente devido à maior capacidade destes impelidores de manter partículas em suspensão, conforme reportado na literatura (DORAISWAMY e SHARMA, 1984). Por outro lado, os impelidores de fluxo radial causaram grande aumento tanto nos valores de  $k_{IF}^{app}$  quanto de  $k_{ISS}^{app}$ .

- A aeração do meio líquido influenciou nos resultados obtidos, conforme visto pelos perfis de POR e pelas quedas nos valores de  $k_I^{app}$ , observado para os impelidores tipo lâminas planas e lâminas curvas.

Deste modo, de acordo com os dados obtidos nesta etapa, e levando-se em conta os objetivos deste estudo, a melhor condição operacional para otimização das condições de transferência de massa externa foi a utilização do impelidor tipo turbina com lâminas planas operando a 500 rpm. Esta condição forneceu a maior constante cinética aparente para o consumo de DQO em suspensão, e também um dos valores mais altos para a constante cinética para o consumo de DQO filtrada.

- *Etapa 3 - Análise da resistência à transferência de massa na fase sólida*

- O tamanho da biopartícula influenciou decisivamente no desempenho do sistema, nas condições testadas. As velocidades de dissolução foram aparentemente influenciadas pelo empacotamento do leito de espuma, enquanto que o remoção de DQO filtrada foi provavelmente influenciado por fatores mais complexos.

- O valor máximo da constante cinética para o consumo da fração filtrada da DQO deu-se para partículas de 2 cm de aresta enquanto que, no caso da fração em suspensão, este

máximo ocorreu para partículas de 1 cm de aresta.

- Ao se analisar somente os dados de DQO, constata-se que, aparentemente, não é possível interpreta-los baseando-se somente na teoria clássica de transferência de massa. De fato, cinco fenômenos, incluindo aspectos hidrodinâmicos e considerações não-convencionais de transferência de massa, podem ter tido influência sobre os resultados obtidos: empacotamento do leito de espuma, velocidade de transferência de massa na fase líquida através da camada limite ao redor da biopartícula, difusão intraparticular, convecção intraparticular e fluxos internos no biofilme.

- Os resultados das análises cinéticas de remoção dos substratos individuais concordaram com a teoria clássica de transferência de massa. Este fato levou à conclusão que a DQO, em alguns casos, pode não ser o melhor parâmetro para se analisar cineticamente a degradação anaeróbia, já que ela pode ser muito influenciada por mudanças nos valores de  $D_{ef}$ .

- A quantidade de biomassa no reator e a razão biomassa/massa de espuma não variaram significativamente nas quatro condições estudadas, bem como não tiveram influência nos resultados cinéticos obtidos.

Portanto, considerando-se o objetivo deste estudo, pode-se considerar que a melhor condição para otimização da transferência de massa na fase sólida foi obtida utilizando-se partículas de 1 cm de aresta, já que esta favoreceu a degradação da matéria orgânica em suspensão.

- *Etapa 4 - Operação com resíduo de suinocultura*

- Os resultados da operação do reator estudado mostraram ser possível o tratamento eficiente de resíduos diluídos de suinocultura. Os resultados mostraram que o reator permaneceu estável durante o período testado, fato confirmado pela produção de alcalinidade a bicarbonato e pelas baixas concentrações de AVT presentes, bem como pelas boas eficiências de remoção de DQO e de sólidos.

- De acordo com o perfil temporal, a DQO suspensa diminuiu cerca de 65% (de 1500 para 380 mg/L) em duas horas. Deste modo, a agitação mecânica provou ser eficiente para melhorar a degradação desta fração da DQO, um dos maiores problemas no tratamento deste tipo de água residuária.

- O tempo de ciclo usado para obtenção dos perfis temporais com a intensidade de agitação testada foi muito longo. É importante frisar que os resultados obtidos neste tipo de



reator são dependentes de uma combinação do tempo de ciclo e da intensidade de agitação, parâmetros estes que devem ser determinados pelos custos operacionais, no caso de uma instalação em grande escala.

- Os resultados deste estudo mostram que, dependendo da concentração de matéria orgânica presente na água residuária e dos custos operacionais, pode ser usado como a única etapa anaeróbia no processo, ou fazer parte de um sistema maior. No primeiro caso, uma possível estratégia operacional poderia ser a redução gradual da intensidade de agitação ao longo do ciclo, de modo a minimizar o problema da falta de substrato. No segundo caso, o reator com a configuração estudada seria útil como primeiro processo, usado para diminuir a quantidade de particulado antes de o efluente ser descarregado para outro reator anaeróbio. Esta estratégia poderia diminuir, ou mesmo evitar, muitos problemas operacionais comuns que normalmente ocorrem devido à presença de alta quantidade de sólidos, e também diminuir significativamente o tempo necessário para se obter a eficiência desejada.

De modo geral, pode-se concluir que a agitação em reatores em batelada mostrou-se importante, não somente para proporcionar boas condições de mistura ou melhorar a transferência de massa na fase líquida, mas também para melhorar a solubilização da matéria orgânica particulada, melhorando as velocidades de consumo de matéria orgânica.

Pode-se considerar, portanto, que o objetivo principal do trabalho foi alcançado. Demonstrou-se a eficiência do sistema proposto para otimizar a degradação da matéria orgânica particulada, através da aceleração da etapa hidrolítica, melhorando-se as condições de solubilização através da agitação mecânica.

## 7. SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos durante este trabalho de doutorado, as seguintes sugestões são apresentadas para serem incorporadas em trabalhos futuros, visando complementar o conhecimento já adquirido:

- Realizar estudos hidrodinâmicos mais aprofundados, visando elucidar o máximo possível de aspectos sobre os fluxos líquidos neste tipo de reator;
- Fazer a medição do tamanho das partículas de matéria orgânica, com acompanhamento da variação do mesmo durante os ciclos (perfis temporais de tamanho de partícula) e investigar a sua influência sobre as velocidades de reação, desempenho e estabilidade do processo;
- Realizar estudos de potência dissipada variando-se os tamanhos das biopartículas, com substrato contendo matéria orgânica particulada (leite de soja e resíduo de suinocultura);
- Testar o aumento gradativo da concentração de substrato contendo matéria orgânica particulada (tanto do leite de soja quanto do resíduo de suinocultura);
- Testar outros tempos de ciclo com o resíduo de suinocultura;
- Testar estratégias de alimentação do sistema (batelada alimentada), já que em sistemas maiores este é o regime de alimentação que normalmente ocorre;
- Obter os parâmetros necessários para realização de estudos sobre a viabilidade do aumento de escala.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S.B. (2003). *Estudo do desempenho do reator anaeróbio-aeróbio de escoamento ascendente no tratamento de esgoto sanitário usando espuma de poliuretano como suporte de imobilização da biomassa*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ALVES, M.M.; VIEIRA, J.A.M.; PEREIRA, R.M.A.; PEREIRA, A.; MOTA, M. (2001). Effects of lipids and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors. Part I: biofilm growth and activity. *Water Research*, v. 35, p. 255-263.
- ANGENENT, L.T.; DAGUE, R.R. (1995). *A laboratory-scale comparison of the UASB and ASBR processes*. In: Proceedings of the 50<sup>TH</sup> Purdue Industrial Water Conference, Indianapolis: ANAIS. Chelsea, Michigan: Ann Arbor Press.
- ANGENENT, L.T.; SUNG, S.; RASKIN, L. (2002). Methanogenic population dynamics during a startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine manure. *Water Research*, v. 36, p. 4648-4654.
- APHA/AWWA/WEF (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20<sup>a</sup> ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- ARAÚJO, J.C. (1994). *Acompanhamento da evolução do biofilme e caracterização química e biológica em reator de leito fluidizado tratando esgoto sanitário sintético*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.



- BANIK, C.G.; DAGUE, R.R. (1997). ASBR treatment of low strength industrial wastewater at psychrophilic temperatures. *Water Science and Technology*, v. 36, p. 337-344.
- BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. (1986). *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2a ed.: McGraw Hill, Nova York.
- BEYENAL, H.; LEWANDOWSKI, Z. (2000). Combined effect of substrate concentration and flow velocity on effective diffusivity in biofilms. *Water Research*, v. 34, p. 528-538.
- BLEY JR., C. (2003). *A suinocultura e o meio ambiente*. In: [http:// www.suino.com.br](http://www.suino.com.br) (14/02/2003).
- BLUNDI, C.E.; GADELHA, R.F (2001). Metodologia para determinação de material orgânica específica em águas residuárias.. In: CHERNICHARO, C.A.L.(ed). *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: aspectos metodológicos*. PROSAB, Belo Horizonte , 2001, pp. 9-17.
- BODIK, I.; HERDOVÁ, B.; DRTIL, M. (2002). The use of upflow anaerobic filter and AnSBR for wastewater treatment at ambient temperatures. *Water Research*, v. 36, p. 1084-1088.
- BOHNET, M.; NIESMAK, G. (1980). Distribution of solids in stirred suspensions. *German Chemical Engineering*, v. 3, p. 57-65.
- BOLTE, J.P.; HILL, D.T.; WOOD, T.H. (1986). Anaerobic digestion of screened swine waste liquids in suspended particle-attached growth reactors. *Transactions of the ASAE*, v. 29, p. 543-549.
- 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 V International Conference on Biofilm Systems, Cidade do Cabo, África do Sul (em CD).

- BORZANI, W. (1975). *Agitação e aeração em fermentadores*. In: BORZANI, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E. (eds). *Biotecnologia (Engenharia Bioquímica)*. 1ª ed.: Editora Edgard Blücher, São Paulo, vol. 3, p. 135-167.
- BRITO, A.G.; RODRIGUES, A.C.; MELO, L.F. (1997). Feasibility of a pulsed sequencing batch reactor with anaerobic aggregated biomass for the treatment of low strength wastewaters. *Water Science and Technology*, v. 35, p. 193-198.
- CAMARGO, E.F.M. (2000). *Tratamento anaeróbio de águas residuárias, em batelada, com microrganismos imobilizados e circulação da fase aquosa*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CAMARGO, E.F.M.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. (2002). Influence of the liquid superficial velocity on the stability and performance of an anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 19, p. 267-275.
- COSTERTON, J.W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D.E.; KORBER, D.R.; LAPPIN-SCOTT, H.M. (1995). Microbial biofilms. *Annual Reviews in Microbiology*, v. 49, p. 711-745.
- CRESSWELL, D.L. (1985). Intra-particle convection: its measurement and effect on catalyst activity and selectivity. *Applied Catalysis*, v. 15, p. 103-106.
- CUBAS, S.A.; PINHO, S.C.; FORESTI, E.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M. (2002). Effects of the solid-phase mass transfer on a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Proc. of the VII Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion*. Mérida, México, v. 1, p. 229-236.

- CUBAS, S.A.; FORESTI, E.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M. (2004). Influence of liquid-phase mass transfer on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Biochemical Engineering Journal*, v. 17, p. 99-105.
  
- CYBIS, L.F.; PESCADOR, F.S. (2000). Tratamento de esgoto em reatores seqüenciais em batelada anaeróbios (RSBAn). In: Campos, J.R. (coord). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. PROSAB, São Carlos.
  
- DAGUE, R.R.; HABBEN, C.E.; PIDAPARTI, S.R. (1992). Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, v. 26, p. 9-11.
  
- DE BEER, D.; STOODLEY, P.; LEWANDOWSKI, Z. (1994). Liquid flow in heterogeneous biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 44, p. 636-641.
  
- DE BEER, D.; STOODLEY, P.; LEWANDOWSKI, Z. (1996). Liquid flow and mass transport in heterogeneous biofilms. *Water Research*, v. 30, p. 2761-2765.
  
- DORAISWAMY, L.K.; SHARMA, M.M. (1984). *Heterogeneous reactions: analysis, examples and reactor design*. John Wiley and Sons, Nova York.
  
- DROSTE, R.L.; MASSÉ, D.I. (1995). Anaerobic treatment in sequencing batch reactors. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TECHNOLOGY TRANSFER, 1995, Salvador, Bahia: pre-prints.
  
- DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J.K., REBERS, P.A.; SMITH, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, p. 350-356.
  
- DUGBA, P.N.; ZHANG, R. (1999). Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems – thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 225-233.



- EASTMAN, J.A.; FERGUSON, J.F. (1981). Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *J. WPCF*, v. 53, p. 352-366.
- ELMITWALLI, T.A.; SOELLNER, J.; KEIZER, A.; BRUNING, H.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. (2001). Biodegradability and change of physical characteristics of particles during anaerobic digestion of domestic sewage. *Water Research*, v. 35, p. 1311-1317.
- ELMITWALLI, T.A.; VON DUN, M.; BRUNING, H.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. (2000). The role of filter media in removing suspended and colloidal particles in an anaerobic reactor treating domestic sewage. *Bioresource Technology*, v. 72, p. 235-242.
- GOGATE, P.R.; BEENACKERS, A.A.C.M.; PANDIT, B. (2000). Multiple impeller systems with a special emphasis on bioreactors: a critical review. *Biochemical Engineering Journal*, v. 6, p. 109-144.
- HARRIOT, P. (1962). Mass transfer to particles – 1. Suspended in agitated tanks. *AIChE Journal*, v. 8, p. 93-101.
- HAWKINS, G.L.; RAMAN, D.R.; BRUNS, R.T.; YODER, R.E.; CROSS, T.L. (2001). Enhancing dairy lagoon performance with high-rate anaerobic digesters. *Transactions of the ASAE*, v. 44, p. 1825-1831.
- HENZE, M.; HARREMOËS, P. (1983). Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors – a literature review. *Water Science and Technology*, v. 15, p. 1-101.
- HILLS, D.T.; NAKANO, K. (1984). Effects of particle size on anaerobic digestion of tomato solid wastes. *Agricultural Wastes*, v. 10, p. 285-295.
- HIRL, P.J.; IRVINE, R.L. (1997). Reductive chlorination of perchloroethylene using anaerobic sequencing batch biofilm reactors (AnSBBR). *Water Science and Technology*, v. 35, p. 49-55.

- HOBSON, P.N. (1987). A model of some aspects of microbial degradation of particulate substrates. *Journal of Fermentation Technology*, v. 65, p. 431-439.
- HOLLOPETER, J.A.; DAGUE, R.R. (1994). Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. In: *Proceedings of the 49<sup>th</sup> Purdue Industrial Waste Conference*, Ann Arbor Press, Chelsea, 277-284.
- KUZMANIC, N.; LJUBICIC, B. (2001). Suspension of floating solids with up-pumping pitched-blade impellers; mixing time and power characteristics. *Chemical Engineering Journal*, v. 84, p. 325-333.
- LANGENHOFF, A.A.M.; INTRACHANDRA, N.; STUCKEY, D.C. (2000). Treatment of dilute soluble and colloidal wastewater using an anaerobic baffled reactor: influence of hydraulic retention time. *Water Research*, v. 34, p. 1307-1317.
- LAPA, K.R.; GARBOSSA, L.H.P.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2003). *Avaliação de desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial (ASBR) contendo biomassa imobilizada em pedra pome, para tratamento de esgoto sanitário*. In: Anais do XVI Sinaferm – Simpósio Nacional de Fermentações, Florianópolis, SC (em CD).
- LETTINGA, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek*, v. 67, p. 3-28.
- LEVINE, A.D.; TCHOBANAGLOUS, G.; ASANO, T. (1985). Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater: treatment and reuse implications. *J. WPCF*, v. 57, p. 805-816.
- LEVINE, A.D.; TCHOBANAGLOUS, G.; ASANO, T. (1991). Size distributions of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability. *Water Research*, v. 25, p. 911-922.
- MAHMOUD, N.; ZEEMAN, G.; GIJZEN, H.; LETTINGA, G. (2003). Solids removal in upflow anaerobic reactors, a review. *Bioresource Technology*, v. 90, p. 1-9.

- MASSE, D.I.; PATNI, N.K.; DROSTE, R.L.; KENNEDY, K.J. (1996). Operation strategies for psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactors. *Canadian Journal of Civil Engineering*, v. 23, p. 1285-1294.
- MASSÉ, D.I.; DROSTE, R.L. (1997). Microbial interaction during the anaerobic treatment of swine manure slurry in a sequencing batch reactor. *Canadian Agricultural Engineering*, v. 39, p. 35-41.
- MASSÉ D.I.; DROSTE, R.L.; KENNEDY, K.J.; PATNI, N.K.; MUNROE, J.A. (1997). Potential for the psychrophilic anaerobic treatment of swine manure using a sequencing batch reactor. *Canadian Agricultural Engineering*, v. 39, p. 35-41.
- MASSÉ, D.I.; KENNEDY, K.J.; CHOU, S.P. (2001). Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for fat particles in slaughterhouse wastewaters. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 145-155.
- MASSÉ, D.I.; MASSÉ, L. (2001). The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, v. 76, p. 91-98.
- MASSÉ, D.I.; MASSÉ, L.; CROTEAU, F. (2003). The effect of temperature fluctuations on psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors treating swine manure. *Bioresource Technology*, v. 89, p. 57-62.
- MASSÉ, D.I.; MASSÉ, L.; KENNEDY, K.J.; CHOU, S.P. (2002). Neutral fat hydrolysis and long-chain fat acid oxidation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 79, p. 43-52.
- MIDDLETOWN, J.C. (1992). Gas-liquid dispersion and mixing. In: N. HARNBY; M.F. EDWARDS; A.W. NIENOW, Eds., *Mixing in the process industries*, London: Butterworth-Heinemann, p.327.



- MILLER, D.N. (1971). Scale-up of agitated vessels – mass transfer from suspended solute particles. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 10, p. 365-375.
- MIQUELETO, A.P.; FORESTI, E.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M. (2003). *Comportamento de reator anaeróbio operado em batelada seqüencial, contendo biomassa imobilizada submetido ao aumento progressivo da concentração de substrato de fácil degradação*. In: Anais do XVI Sinaferm – Simpósio Nacional de Fermentações, Florianópolis, SC (em CD).
- MIRON, Y.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J.; LETTINGA, G. (2000). The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. *Water Research*, v. 34, p. 1705-1713.
- MORAES, E.M.; ADORNO, M.A.T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2000). Determinação de ácidos voláteis totais por cromatografia gasosa em efluentes de reatores anaeróbios tratando resíduos líquidos e sólidos. *Anais da VI Oficina e Seminário Latinoamericano de Digestão Anaeróbia*, v. 2, pp. 235-238.
- NATION, J.L. (1983). A new method using hexamethyldisilazane for preparation of soft tissues for scanning electron microscopy. *Stain Technology*, v. 58, p. 347-351.
- NDON, U.J.; DAGUE, R.R. (1997). Ambient temperature treatment of low-strength wastewater using anaerobic sequencing batch reactor. *Biotechnology Letters*, v. 19, p. 319-323.
- NG, W.J. (1989). A sequencing batch anaerobic reactor for treating piggery wastewater. *Biological Wastes*, v. 28, p. 39-51.
- NIENOW, A.W. (1969). Dissolution mass transfer in a turbine agitated baffled vessel. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 47, p. 248.

- NIR, A.; PISMEN, L.M. (1977). Simultaneous intraparticle forced convection, diffusion and reaction in a porous catalyst. *Chemical Engineering Science*, v. 32, p. 35-41.
- OLDSHUE, J.Y. (1969). Suspended solids and dispersing gases in mixing vessel. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 61, p. 79-89.
- OLIVEIRA, R.A. (1997). *Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e caracterização do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) tratando águas residuárias de suinocultura*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ONG, S.L.; HU, J.Y.; NG, W.J.; LU, Z.R. (2002). Granulation enhancement in anaerobic sequencing batch reactor operation. *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, p. 387-389.
- ORRA, A.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2003). *Effects of feeding strategy on the performance of an anaerobic discontinuous reactor containing immobilized biomass with circulation system for liquid-phase mixing*. In: Proceedings of the V International Conference on Biofilm Systems, Cidade do Cabo, África do Sul (em CD).
- PETERSON, G.L. (1977). Review of the folin phenol protein quantification method of Lowry, Rosebrough, Farr and Randall. *Analytical Biochemistry*, v. 100, p. 201–219.
- POSTMA, T.; STROES, J.A.P. (1968). Lipid screening in clinical chemistry. *Clinica Chimica Acta*, v. 22, p. 569.
- RAMOS, A.C.T.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M. (2003). Mass transfer improvement of a fixed-bed anaerobic sequencing batch reactor with liquid-phase circulation. *Interciencia*, v. 28, p. 214-219.
- 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*, v. 75, p. 127-133.
- RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; CAMARGO, E.F.M.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. (2001). Influence of agitation rate on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Water Science and Technology*, v. 44, p. 305-312.
  - RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M. (2003a). Operating feasibility of anaerobic whey treatment in a stirred sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Water Science and Technology*, v. 48, p. 179 – 186.
  - RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; CAMARGO, E.F.M.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.(2003b). Effect of feeding strategy on a stirred anaerobic sequencing fed-batch reactor containing immobilized biomass. *Bioresource Technology*, v. 90, p. 199-205.
  - RODRIGUES, J.A.D.; RATUZSNEI, S.M.; CAMARGO, E.F.M.; ZAIAT, M. (2003a). Influence of agitation rate on the performance of an anaerobic sequencing batch reactor containing granulated biomass treating low-strength wastewater. *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 405-410.
  - RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M. (2003b). Fed-batch and batch operating mode analysis of a stirred anaerobic sequencing batch reactor with self-immobilized biomass treating low-strength wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 69, p. 193-200.
  - RUIZ, C.; TORRIJOS, M.; SOUSBLE, P.; LIBERATO-MARTINEZ, J.; MOLLETA, R. (2001). The anaerobic SBR process: basic principles for design and automation . *Water Science and Technology*, v. 43, p. 201-208.
  - RUIZ, C.; TORRIJOS, M.; SOUSBLE, P.; LIBERATO-MARTINEZ, J.; MOLLETA, R.; DELGENÈS, J.P. (2002). Treatment of winery wastewater by anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, v. 45, p. 219-224.



- SANDERS, W.T.M.; GEERINK, M.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. (2000). Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology*, v. 41, p. 17-24.
- 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. *Proc. of the VII Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion*. Mérida, México, p. 111-114.
- SCHMIT, C.G.; DAGUE, R.R. (1993). Anaerobic sequencing batch reactor treatment of swine wastes at 20°C, 25°C and 35°C. In: *Proceedings of the 48<sup>th</sup> PURDUE INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE*. Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, p. 541-549.
- SCHMIDELL, W. (2001). *Agitação e aeração em biorreatores*. In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (eds). *Biotechnology Industrial*. 1<sup>a</sup> ed.: Edgard Blücher, São Paulo, vol. 2, p. 277-331.
- SHIZAS, I.; BAGLEY, D.M. (2002). Improving anaerobic sequencing batch reactor performance of modifying operational parameters. *Water Research*, v. 36, p. 363-367.
- SIMAN, R.R. (2003). *Reator anaeróbio em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada submetido a aumento de carga orgânica tratando água residuária sintética*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SILVA, A.J.; TAVARES, A.C.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2003). Estudo da sulfetogênese em reatores anaeróbios, com biomassa imobilizada, operados em batelada seqüencial. In: *Anais do XIV Sinaferm – Simpósio Nacional de Fermentações*, Florianópolis, SC (em CD).
- SOUTH, C.R.; HOGSETT, D.A.L.; LYND, D.L.R. (1995). Modeling simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol in batch and continuous reactors. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 17, p. 797-803.

- SUNG, S.; DAGUE, R.R. (1995). Laboratory studies on enhancement of granulation in the anaerobic sequencing batch reactors. *Water Environment Research*, v. 67, p. 294-301.
- TIMUR, H.; ÖZTURK, I. (1999). Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. *Water Research*, v. 33, p. 3225-3230.
- TIMUR, H.; ÖZTURK, I.; ALTINBAS, M.; ARIKAN, O.; TUYLUOGLU, B.S. (2000). Anaerobic treatability of leachate: a comparative evaluation for three different reactor systems. *Water Science and Technology*, v. 42, p. 287-292.
- UPADHYAY, S.N.; RAI, N.B.; KUMAR, V.; SHAH, Y.T. (1994). Particle suspension and liquid-solid mass transfer in mechanically agitated vessel. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 10, p. 1-130.
- VAN'T RIET, K.; TRAMPER, J. (1997). *Basic Bioreactor Design*. 1<sup>a</sup> ed.: Nova York, Marcel Dekker, Inc.
- VAVILIN, V.A.; RYTOV, S.V.; LOKSHINA, L.Ya. (1996). A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*, v. 56, p. 229-237.
- VEEKEN, A.; HAMELERS, B. (1999). Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technology*, v. 69, p. 249-254.
- VRÁBEL, P.; VAN DER LANS, R.G.J.M.; LUYBEN, K.C.A.M.; BOON, L.; NIENOW, A.W. (1998). Mixing in large-scale vessels stirred with multiple radial or radial and axial up-pumping impellers: modeling and measurements. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 5881-5896.
- WELPER, L.L.; SUNG, S.; DAGUE, R.R. (1997). Laboratory studies on the temperature-phased ASBR system. *Water Science and Technology*, v. 36, p. 295-302.

- WINPENNY, J.; MANZ, W.; SZEWZYK, U. (2000). Heterogeneity in biofilms. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 24, p. 661-671.
- WIRTZ, R.A.; DAGUE, R.R. (1996). Enhancement of granulation and start-up in the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Environment Research*, v. 68, p. 883-892.
- ZAIAT, M.; PASSIG, F. H.; FORESTI, E. (2000). Treatment of Domestic Sewage in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Biomass (HAIB) Reactor. *Environmental Technology*, v. 21, p. 1139-1145.
- ZAIAT, M.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUZSNEI, S.M.; CAMARGO, E.F.M.; BORZANI, W. (2001). Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 55, p. 29-35.
- ZEEMAN, G.; SANDERS, W.T.M. (2001). Potential of anaerobic digestion of complex waste(water). *Water Science and Technology*, v. 44, p. 115-122.
- ZEEMAN, G.; SANDERS, W.T.M.; WANG, K.Y.; LETTINGA, G. (1997). Anaerobic treatment of complex wastewater and waste activated sludge-application of an upflow anaerobic solid removal (UASR) reactor for the removal and pre-hydrolysis of suspended COD. *Water Science and Technology*, v. 35, p. 121-128.
- ZHANG, R.H.; TAI, J.; DUGBA, P.N. (2000). Evaluation of two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems for animal wastewater treatment. *Transactions of the ASAE*, v. 43, p. 1795-1801.
- ZHANG, R.H.; YIN, Y.; SUNG, S.; DAGUE R.R. (1997). Anaerobic treatment of swine waste by the anaerobic sequencing batch reactor. *Transactions of the ASAE*, **40**: 761-767.
- ZWIETERING, T.N. (1958). Suspending of solid particles in liquid by agitators. *Chemical Engineering Science*, v. 8, p. 244-253.