

REMOÇÃO DE FENOL EM REATOR
ANAEROBIO DE LEITO FLUIDIFICADO
DE CARVAO ATIVADO.

SANDRA REGINA ARAUJO COSTA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Hidráulica e Saneamento.

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Roberto Campos



São Carlos
1994

DEDALUS - Acervo - EESC



31100017028

Class.	Tese
Curr.	2236
Tombo	T065/94

Engenharia Sanitária
311000/1225

π 0740062

Costa, Sandra Regina Araujo

C837r

Remoção de fenol em reator anaeróbio de
leito fluidificado de carvão ativado / Sandra Regina
Araujo Costa. -- São Carlos, 1994.

1v.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos - Universidade de São Paulo, 1994
Orientador Prof. Dr. José Roberto Campos.

1. Degradação anaeróbia. 2. Fenol. 3.
Toxicidade. 4. Reator anaeróbio. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese defendida em ___/___/___,
pela comissão julgadora:

(Assinatura)

(Nome/Instituição)

Presidente da CPG

Dedico este trabalho aos oportunistas da preguiça,
aos aventureiros do trabalho,
aos que tem alma ardente, o corpo quente e o
espírito sadio.

Para aqueles que admirei, por quem suspirei,
aqueles
que me provocaram risos, e me deram uma mão:

à família, aos amigos e aos amantes.

levo meus dias numa distração...
mas, às noites dedico imensa atenção.

AGRADECIMENTOS

A CARLOS HENKE DE OLIVEIRA, pelo programa computacional utilizado na confecção dos gráficos tridimensionais, e pela ajuda na elaboração gráfica desta, pelo uso do computador, da escova de dentes, etc...

A minha mãe pelo fundamental apoio psicológico e financeiro.

Ao meu orientador Prof.Dr. José Roberto Campos pela fé em mim depositada. Sou-lhe muito grata.

A Marcia Pontes Caselli pelo apoio logístico resultante do fornecimento de trabalho altamente desgastante, porém, remunerado.

Aos compaheiros do Laboratório de Saneamento: os técnicos Miguel, Julio, Cidinha e Paulo, pela amizade, pelas risadas e pelos auxílios técnicos.

As meninas da secretaria, Marcia, Valderez, Pavi, Marli e Cecília, pelo coleguismo e carinho.

Ao Sr. Alves e Sr. Valderci pela elaboração dos desenhos do reator. Estes agradecimentos são também dirigidos aos demais funcionarios do Departamento de Hidráulica e Saneamento que sempre "quebram um galho".

A Gislane Lillian Martins pela ajuda na elaboração da parte laboratorial dos Ensaio de Toxicidade e de Atividade específica.

A CAPES e a FAPESP pelas bolsas concedidas e financiamento do Projeto de Pesquisa.

Carlos Alberto Ribeiro Diniz, Daniela Brassolatti e Mari Regina M. Mena pelas análises estatísticas dos resultados do Ensaio Fatorial de Adsorção.

A Izabel Cristina Evaristo e Ailton pela ajuda na elaboração do planejamento fatorial.

Ao Prof. Dr. Michel e ao técnico Marcos José Semenzato do Laboratório de Materiais (IFSQSC-USP) pela caracterização porosimétrica do carvão ativado.

Ao Instituto de Físico-Química de São Carlos, USP pelas micrografias eletrônicas de varredura.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelos dados das distâncias de ligação molecular (DQ-UFSCar).

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a não-realização deste trabalho.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISAO DE LITERATURA.....	4
3.1. Digestão anaeróbia.....	4
3.1.1. Caracterização.....	4
3.1.2. Metabolismo anaeróbio.....	6
3.1.2.1. Metabolismo de carboidratos.....	6
3.1.2.2. Metabolismo de proteínas.....	7
3.1.2.3. Metabolismo de lipídeos.....	8
3.2. Metanogênese.....	8
3.2.1. Caracterização.....	8
3.2.2. Atividade específica das bactérias metanogênicas.....	9
3.2.2.1. Degradação anaeróbia de acetato, propionato e butirato.....	10
3.3. Processo anaeróbio.....	12
3.3.1. Caracterização.....	12
3.3.2. Biodegradabilidade da matéria orgânica.....	13
3.3.3. Condições ambientais.....	13
3.3.3.1. pH, acidez e alcalinidade.....	14
3.3.3.2. Influência da temperatura.....	16
3.3.3.3. Conceito de toxicidade.....	17
3.3.4. Cinética e inibição do processo anaeróbio.....	18
3.3.4.1. Cinética do processo.....	18
3.3.4.2. Inibição.....	20
3.3.5. Reatores anaeróbios.....	22
3.4. Reatores de leito fluidificado/expandido).....	23
3.5. Biofilme.....	25
3.6. Carvão ativado.....	28
3.6.1. Algumas considerações sobre a metodologia de caracterização porosimétrica do carvão ativado utilizado.....	33
3.7. Compostos fenólicos.....	34
3.7.1. Caracterização.....	34
3.7.2. Origem.....	36
3.7.3. Utilização.....	37
3.7.4. Efeitos sobre o homem e o meio ambiente.....	37
3.7.5. Caminhos bioquímicos da degradação anaeróbia do fenol.....	39
3.7.6. Algumas considerações sobre os métodos de determinação de fenóis.....	40

3.8. Tratamento de resíduos fenólicos.....	41
3.9. O tratamento de substratos inibidores.....	45
3.10. Experimentos fatoriais.....	45
4. METODOLOGIA.....	48
4.1. Experimentos propostos.....	48
4.2. Características do fenol utilizado.....	49
4.3. Características do carvão ativado utilizado.....	50
4.4. Características do despejo sintético.....	51
4.5. Características do inóculo utilizado nos reatores de bancada e de leito fluidificado e nos ensaios de toxicidade.....	51
4.6. Métodos analíticos.....	53
4.7. Determinação da composição dos gases produzidos.....	56
4.7.1. Conversão do volume de gases para as condições padrão de temperatura e pressão.....	57
4.7.2. Cálculo da produção estimada de metano.....	57
4.8. Determinação da espessura do biofilme.....	58
4.9. Determinação da velocidade de sedimentação das biopartículas do reator.....	59
4.10. Experimentos.....	60
4.10.1. Caracterização porosimétrica do carvão ativado utilizado.....	60
4.10.2. Ensaios de adsorção do carvão ativado.....	61
4.10.2.1. Ensaio de adsorção I.....	62
4.10.2.2. Ensaio de adsorção II.....	63
4.10.2.3. Ensaio de adsorção III.....	64
4.10.2.4. Ensaio de adsorção IV.....	64
4.10.3. Ensaios de toxicidade anaeróbia.....	66
4.10.3.1. Ensaio de toxicidade I.....	67
4.10.3.2. Ensaio de toxicidade II.....	69
4.10.4. Reatores convencionais de bancada.....	70
4.10.5. Reator de leito fluidificado.....	73
4.10.5.1. Descrição geral da instalação piloto.....	73
4.10.5.2. O reator.....	75
4.10.5.3. Dispositivo de Segurança.....	75
4.10.5.4. O gasômetro.....	75
4.10.5.5. A câmara de amortecimento.....	75
4.10.5.6. Material suporte.....	76
4.10.5.7. Camada suporte.....	76

4.10.5.8.	Parâmetros de operação do reator anaeróbio de leito fluidificado.....	77
4.10.5.9.	Procedimentos de coleta das amostras.....	78
4.10.5.10.	Fases de operação do reator de leito fluidificado.....	79
4.10.6.	Ensaio de atividade específica das biopartículas do reator de leito fluidificado.....	80
5.	RESULTADOS.....	82
5.1.	Caracterização porosimétrica do carvão ativado.....	82
5.2.	Ensaio de adsorção de fenol pelo carvão ativado.....	84
5.2.1.	Ensaio de adsorção I.....	84
5.2.2.	Ensaio de adsorção II.....	85
5.2.3.	Ensaio de adsorção III.....	85
5.2.4.	Ensaio de adsorção IV.....	86
5.3.	Ensaio de toxicidade anaeróbia do fenol.....	93
5.3.1.	Ensaio de toxicidade I.....	93
5.3.2.	Ensaio de toxicidade II.....	101
5.3.2.1.	Resultados relativos ao lodo de Barueri (LB).....	101
5.3.2.2.	Resultados relativos ao lodo LP.....	108
5.4.	Reatores convencionais de bancada.....	117
5.4.1.	Fase R1R2a.....	117
5.4.2.	Fase R1R2b.....	118
5.4.3.	Fase R1R2c.....	118
5.4.4.	Fase R1R2d.....	120
5.5.	Reator de leito fluidificado.....	122
5.5.1.	Condições de monitoramento do sistema.....	122
5.5.2.	Parâmetros estudados.....	122
5.5.2.1.	Temperatura.....	122
5.5.2.2.	pH e alcalinidade.....	124
5.5.2.3.	Fenol.....	126
5.5.2.4.	DQO bruta e centrifugada.....	126
5.5.2.5.	Gases produzidos.....	129
5.5.2.6.	Tempo de detenção hidráulico e carga aplicada.....	133
5.5.3.	Desempenho do sistema.....	135
5.5.4.	Biopartículas formadas no reator de leito fluidificado.....	137
5.5.4.1.	Velocidade de sedimentação.....	137
5.5.4.2.	Espessura do biofilme.....	138
5.6.	Ensaio de atividade específica das biopartículas lodo do reator.....	138

6. DISCUSSAO.....	146
6.1. Caracterização porosimétrica do carvão ativado utilizado.....	146
6.2. Ensaio de adsorção.....	147
6.2.1. Ensaio de adsorção I.....	147
6.2.2. Ensaio de adsorção II.....	149
6.2.3. Ensaio de adsorção III.....	149
6.2.4. Ensaio de adsorção IV.....	150
6.3. Ensaio de toxicidade de fenol sobre a atividade específica.....	153
6.3.1. Algumas considerações sobre a metodologia empregada.....	153
6.3.2. Ensaio de toxicidade I.....	154
6.3.3. Ensaio de toxicidade II.....	159
6.3.4. Análise geral dos ensaios de toxicidade.....	163
6.4. Reatores convencionais de bancada.....	165
6.5. Reator de leito fluidificado.....	168
6.5.1. Desempenho geral do reator.....	170
6.5.2. Resposta do reator as variações nas condições de operação, carregamento orgânico e hidráulico.....	172
6.5.3. Biofilmes.....	173
6.5.3.1. Ensaio de Sedimentação.....	174
6.5.4. Ensaio de atividade das biopartículas formadas no processo.....	175
7 CONCLUSOES E RECOMENDAÇÕES.....	177
8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	179
Anexo 1. Distribuição porosimétrica do carvão ativado.....	192
Anexo 2. Isotherma de pressão da porosimetria gasosa.....	193
Anexo 3. Adsorção de fenol pelo carvão ativado do Ensaio de adsorção III.....	194
Anexo 4. Método de Yates.....	195
Anexo 5. Ajuste do modelo estatístico do Ensaio de adsorção IV.....	196
Anexo 6. Produção acumulada de gases nos tratamentos do Ensaio de toxicidade I.....	197
Anexo 7. Gases produzidos acumulados no Ensaio de toxicidade II.....	198
Anexo 8. Tamanho de biopartículas no reator de leito fluidificado.....	199

Lista de Figuras

- Figura 3.1. Esquema de quatro estágios para a degradação anaeróbia pelos quatro principais grupos de microrganismos da digestão anaeróbia, modificado (McIERNEY, BRYANT apud COSTA, 1987) no processo anaeróbio.....5
- Figura 3.2. Esquema de crescimento microbiano, segundo HULTMAN (1985).....19
- Figura 3.3. Relação entre taxa máxima de utilização específica e a concentração de substrato inibidor.....22
- Figura 3.4. Desenho esquemático de reator de leito fluidificado McCARTY (1982).....23
- Figura 3.5. Potencial de substrato (concentração) dentro do biofilme, segundo WILLIANSO, McCARTY (1976b)...27
- Figura 3.6. Fórmulas de ressonância do fenol (ALLINGER, ALLINGER 1969).....35
- Figura 3.7. Caminhos bioquímicos da degradação anaeróbia do fenol segundo NEUFELD (1980).....40
- Figura 4.1. Esquema simplificado do sistema instrumental utilizado na caracterização porosimétrica do carvão ativado.....61
- Figura 4.2. Fotografia dos frascos utilizados no Ensaio de adsorção II, III e IV; no Ensaio de toxicidade I e II e no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado.....63
- Figura 4.3. Fotografia dos reatores de bancada utilizados no Ensaio R1R2.....71
- Figura 4.4. Fluxograma do sistema de tratamento.....73
- Figura 4.5. Esquema da unidade piloto de reator anaeróbio de leito fluidificado de carvão ativado.....74
- Figura 5.1. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado utilizado nos ensaios de adsorção e nos reatores de leito fluidificado e de bancada.....83
- Figura 5.2. Representação gráfica dos resultados do Ensaio de adsorção III, que mostram a variação do percentual de adsorção de fenolem função da quantidade de carvão ativado utilizado nos reatores de leito fluidificado e de bancada.....86

- Figura 5.13. Curva de ajuste do percentual de metano produzido no tempo, para o controle de acetato (LbC) e para o tratamento Lb5, do ensaio de toxicidade II (LB).....106
- Figura 5.14. Representações gráficas da produção de gases e da produção volumétrica de metano do controle acetato (LbC) e no tratamento Lb5 do Ensaio de toxicidade II (LB).....107
- Figura 5.15. Representação gráfica da variação de produção de gases acumulada (cntp) em função do tempo e do tratamento, incluído o controle de lodo e o controle de ácidos no ensaio de toxicidade II (LP)....110
- Figura 5.16. Representações gráficas da composição percentual de gases produzidos, no 4º, 31º e 38º dia, para a média dos resultados obtidos no controle de lodo (LpL) e no controle de acetato (LpC) e para os tratamentos (Lp1 e Lp3) no ensaio de toxicidade II (LP).....111
- Figura 5.17. Representações gráficas da composição percentual de gases produzidos, no 4º, 31º e 38º dia, para a média dos resultados obtidos para os tratamentos (Lp4, Lp5, Lp6 e Lp7) no ensaio de toxicidade II (LP).....112
- Figura 5.18. Curvas de ajuste do percentual de metano produzido no tempo (LP) no controle de acetato e no tratamento Lp5. Ensaio de toxicidade II.....113
- Figura 5.19. Representações gráficas da produção de gases e da produção volumétrica de metano estimada do tratamento Lp3 e do controle de acetato (LpC). Ensaio de toxicidade II.....114
- Figura 5.20. Comparação entre a produção líquida de gases (descontada a produção devida à degradação da matéria orgânica presente no lodo) entre os tratamentos dos lodos LP e LB. Ensaio de toxicidade II.....116
- Figura 5.21. Representação gráfica da produção de gas metano cumulado nas Fases R1R2b (b), R1R2c (c) e R1R2d (d).....119
- Figura 5.22. Biopartícula formada no reator R2, ao final da Fase R1R2d.....121
- Figura 5.23. Evolução do parâmetro temperatura no ambiente e no reator de leito fluidificado. P: interrupção de operação.....123

Figura 5.24.	Evolução parâmetro pH no afluente, no efluente e na recirculação do reator. P: interrupção de operação.....	124
Figura 5.25.	Evolução do parâmetro alcalinidade, no afluente, no efluente e na recirculação do reator. P: interrupção de operação.....	125
Figura 5.26.	Evolução do parâmetro fenol no afluente, no efluente e em recirculação; (a) em escala linear e (b) em escala semi-logaritimica. P: interrupção de operação.....	127
Figura 5.27.	Evolução do parâmetro DQO bruta no afluente, no efluente e na recirculação do reator: (a) em escala linear e (b) em escala semi-logarítimica. P: interrupção de operação.....	128
Figura 5.28.	Evolução da produção de gases no reator de leito fluidificado. P: interrupção de operação.....	130
Figura 5.29.	Evolução da vazão de alimentação aplicada e do tempo de detenção hidráulica (Θ_h - TDH). P: interrupção de operação.....	133
Figura 5.30.	Evolução da carga orgânica volumétrica em função do tempo, para DQO (B_v) e Fenol (B_{vf}). P: interrupção de operação.....	134
Figura 5.31.	Eficiência de remoção de fenol e de DQO. P: interrupção de operação.....	135
Figura 5.32.	Carga orgânica aplicada (F_a) e removida (F_r) expresso em concentração de DQO e em concentração de fenol. (a) escala linear; (b) escala semi-logarítimica. P: interrupção de operação.....	136
Figura 5.33.	Micrografia eletrônica de varredura: biopartículas desenvolvidas no reator de leito fluidificado. Amostras submetida a secagem em estufa (105 °C e banho de ouro a vácuo).....	139
Figura 5.34.	Representação gráfica da produção de gases acumulada (cntp) em função do tratamento do Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado. (a): tratamentos S (Superior), M (Meio) e F (Fundo); (b): tratamentos T1, T2, T3 e T4.....	141
Figura 5.35.	Representações gráficas da composição dos gases produzidos no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado. Biopartículas da porção superior do leito (S), do meio (M), e do fundo (F) (consumo de acetato).....	142

- Figura 5.36. Representações gráficas da composição dos gases produzidos no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado T1, T2, T3 e T4...143
- Figura 5.37. Curvas de ajuste da produção de metano para os tratamentos S, M e F (a) e tratamentos T1, T2, T3 e T4 (b).....144
- Figura 5.38. Produção estimada de metano em função do tempo no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado.(a): tratamentos S, M e F; (b) tratamentos T1, T2, T3 e T4.....145

Lista de Tabelas

Tabela 3.1.	Usos de alguns compostos fenólicos.....	37
Tabela 3.2.	Padrões de qualidade de água e emissão vigentes no Brasil, relativos a fenol.....	39
Tabela 3.3.	Comparação de resultados de determinação de fenóis pelos métodos colorimétrico e cromatográfico.....	41
Tabela 3.4.	Planejamento fatorial completo 2 ³	47
Tabela 4.1.	Composição da água residuária sintética, (mg/g DQO aplicado).....	52
Tabela 4.2.	Parâmetros do instrumento e condições de operação do cromatógrafo para a determinação dos gases produzidos.....	56
Tabela 4.3.	Composição da solução nutriente utilizada no Ensaio de adsorção I.....	62
Tabela 4.4.	Definição dos fatores com seus respectivos níveis nas condições experimentais do Ensaio de adsorção IV...	65
Tabela 4.5.	Planejamento fatorial desenvolvido para o Ensaio de adsorção IV.....	66
Tabela 4.6.	Fenol adicionado e concentração estimada no Ensaio de toxicidade I.....	68
Tabela 4.7.	Fenol adicionado e concentração estimada no ensaio de toxicidade II.....	70
Tabela 4.8.	Distribuição granulométrica dos materiais constituintes da camada suporte.....	76
Tabela 4.9.	Freqüência aproximada das análises físico-químicas realizadas durante a operação do reator.....	79
Tabela 4.10.	Condições experimentais do Ensaio de atividade específica.....	80
Tabela 5.1.	Características porosimétrica do carvão ativado..	82
Tabela 5.2.	Percentual de adsorção de sais minerais e metais traço pelo carvão ativado no Ensaio de adsorção I..	84
Tabela 5.3.	Adsorção de metano pelo carvão ativado, no Ensaio de Adsorção II; p1, p2: réplicas de controles sem carvão.....	85

Tabela 5.4.	Adsorção de fenol por carvão ativado no ensaio de adsorção IV, em função dos tratamentos (vide Tabelas 4.4. e 4.5.).....	87
Tabela 5.5.	Interações, valor do efeito, significância e intervalo de confiança dos resultados obtidos no Ensaio de adsorção IV (vide Anexo 3).....	89
Tabela 5.6.	Produção acumulada de gases (ml, cntp) do Ensaio de toxicidade I (vide Tabela 4.6.).....	94
Tabela 5.7.	Composição percentual dos gases produzidos no ensaio de toxicidade I.....	94
Tabela 5.8.	Produção acumulada de gases (ml, cntp) (LB) no Ensaio de toxicidade I.....	101
Tabela 5.9.	Composição percentual dos gases produzidos (LB) no Ensaio de toxicidade II.....	102
Tabela 5.10.	Produção acumulada de gases totais (ml, cntp) (LP). Ensaio de toxicidade II.....	108
Tabela 5.11.	Composição percentual dos gases produzidos (LP). Ensaio de toxicidade II.....	109
Tabela 5.12.	Valores de SSV final do Ensaio de toxicidade II...	115
Tabela 5.13.	Características do sobrenadante dos reatores R1 e R2 ao final do experimento R1R2a.....	118
Tabela 5.14.	Características do sobrenadante dos reatores R1 e R2 ao final do experimento R1R2b.....	118
Tabela 5.15.	Características do sobrenadante dos reatores R1 e R2 ao final do experimento R1R2c.....	120
Tabela 5.16.	Características do sobrenadante dos reatores R1 e R2 ao final do experimento R1R2d.....	121
Tabela 5.17.	Valores dos parâmetros estudados: máximo, médio e mínimo; desvio padrão e coeficiente de dispersão, número de amostragens (temperatura, pH, concentração de alcalinidade, acidez, DQO bruta e centrifugada, fenol e volume de gases produzidos) no afluente (afl), no efluente (efl) e em recirculação (rec).....	131
Tabela 5.19.	Velocidade de sedimentação das biopartículas formadas no reator de leito fluidificado e do carvão ativado "virgem".....	137

Tabela 5.20.	Massa de biopartículas (peso seco - g) do reator de leito fluidificado e daquelas submetidas a incubação no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado. S: superior, M: meio, F: fundo do leito; T1, T2, T3 e T4: tratamentos.....	138
Tabela 5.21.	Produção acumulada de gases (ml, cntp) no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado. S: superior, M: meio, F: fundo do leito; T1, T2, T3 e T4: tratamentos.....	140
Tabela 5.22.	Composição percentual dos gases produzidos* no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado. S: superior, M: meio, F: fundo do leito; T1, T2, T3 e T4: tratamentos.....	140
Tabela 6.1.	Valores de Produção máxima teórica de gases, Produção obtida de gases e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade I....	156
Tabela 6.2.	Valores de Produção máxima teórica de metano, Produção obtida de metano e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade I.....	156
Tabela 6.3.	Valores de Produção máxima teórica de gases, Produção obtida de gases e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade II (LB).....	160
Tabela 6.4.	Valores de Produção máxima teórica de metano, Produção obtida de metano e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade II (LB).....	161
Tabela 6.5.	Valores de Produção máxima teórica de gases, Produção obtida de gases e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade II (LP).....	162
Tabela 6.6.	Valores de Produção máxima teórica de metano, Produção obtida de metano e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade II (LP).....	162
Tabela 6.7.	Valores de Produção máxima teórica de gases, Produção obtida de gases e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de atividade das biopartículas do reator.....	175
Tabela 6.8.	Valores de Produção máxima teórica de metano, Produção obtida de metano e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de atividade das biopartículas do reator.....	176

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATM, atm:	Atmosfera
CETESB:	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental.
cntp:	Condições normais de temperatura e pressão
ED:	Via Entner-Doudoroff
EMP:	Via Embdem-Meyerhof-Parnas
HMP:	Hexose monofosfato
IFQSC:	Instituto de Física e Química de São Carlos
I.C.:	Intervalo de confiança
N.A.	Não adsorvido
pvc:	Cloreto de polivinila
rpm:	Rotações por minuto
RTR:	Resposta térmica relativa
SP:	São Paulo
UASB:	Upflow Sludge Blanket Reactor
UFSCar:	Universidade Federal de São Carlos
USP:	Universidade de São Paulo

LISTA DE SIMBOLOS

a:	Coefficiente de produção celular (M/M)
b:	Decaimento bacteriano (T ⁻¹)
Bv:	Carga orgânica volumétrica (M/L ³ /T)
Bvdqo:	Carga orgânica volumétrica kg (DQO.m ⁻³ .dia ⁻¹)
Bvfen:	Carga orgânica volumétrica kg (fenol.m ⁻³ .dia ⁻¹)
C:	Controle de ácidos
CH ₄ :	Metano
CO ₂ :	Dióxido de carbono
DBO:	Demanda bioquímica de oxigênio (M/L ³)
DQOb:	Demanda química de oxigênio para amostras brutas (M/L ³)
DQOc:	Demanda química de oxigênio para amostras previamente centrifugadas (M/L ³)
DQO:	Demanda química de oxigênio (M/L ³)
dt:	Intervalo de tempo
dX:	Intervalo
Edqo:	Eficiência de remoção de DQO
Efen:	Eficiência de remoção de fenol
Eh:	Potencial Redox
Fa:	Carga orgânica aplicada (M/T)
Fadqo:	Carga orgânica aplicada (g DQO.dia ⁻¹)
Fafen:	Carga orgânica aplicada (g Fenol.dia ⁻¹)
Fr:	Carga orgânica removida (M/T)
Frdqo:	Carga orgânica removida (g DQO.dia ⁻¹)
Frfen:	Carga orgânica removida (g Fenol.dia ⁻¹)
g:	Grama
KCal:	Quilocalorias
k:	Taxa de utilização de substrato máxima por unidade de massa de microrganismos (M/M).
kg:	Quilogramas
Ki:	Constante de inibição
Kj:	Quilojoules
Km:	Quilometros

Ks:	Constante cinética (M ³ /T)
l ₁ , l ₂ , l _n :	Níveis para uma dada variável
LB:	Lodo Baruerí
LbL:	Controle de lodo (Baruerí - LB)
LbC:	Controle de acetato (Baruerí - LB)
Lb1, Lb2, Lb3...	Tratamentos com fenol e ácidos (Baruerí - LB)
mg:	Miligramas
ml:	Mililitros
mm:	Milímetros
mM:	Milimol
mol:	Moles
L:	Controle de lodo
LP:	Lodo UASB
LpL:	Controle de lodo (UASB - LP)
LpC:	Controle de acetato (UASB - LP)
Lp1, Lp2, Lp3...	Tratamentos com fenol e ácidos (UASB - LP)
n:	Ordem de inibição
NAD:	Nicotinamida Adenina Dinucleotidio
nm:	Nanômetros
NTK:	Nitrogênio Kjeldahl
θ _c :	Tempo de detenção de sólidos biológicos (T)
θ _n :	Tempo de detenção hidráulica (T)
P, P ₁ , P ₂ :	Pressão (N/cm ²)
P:	Pressão (N/cm ²)
pH:	Potencial hidrogeniônico
Q:	Vazão de alimentação do afluente
R1:	Reator de bancada tipo convencional sem carvão ativo
R2:	Reator de bancada tipo convencional com carvão ativo
S:	Concentração de substrato (fenol) (M/L ³)
S _c :	Concentração de substrato na matriz celular
SF:	Sólidos fixos (M/L ³)
S _i :	Concentração de substrato constante (valor limite) (M/L ³)
S _o :	Concentração de DQO afluente (M/L ³)
S _∞ :	Concentração de substrato fora do biofilme (M/L ³)

Ss:	Concentração de substrato na superfície do biofilme (M/L ³)
SSF:	Sólidos Suspensos Fixos (M/L ³)
SST:	Sólidos Suspensos Totais (M/L ³)
SSV:	Sólidos Suspensos Voláteis (M/L ³)
t:	Tempo (T)
T1,T2,T3...	Tratamentos
T,Td,Tj,Ts:	Temperatura (K)
Td:	Temperatura do sistema de tubulação
ThOD:	Demanda teórica de oxigênio.
u:	Taxa de crescimento específico (M/L ³)
U:	Taxa de utilização específica de substrato
Uo:	A taxa de utilização específica de substrato máxima teórica
um:	Micrômetro
V:	Volume (L ³)
X:	Concentração de microrganismos (M/L ³)
%:	Porcentagem.

RESUMO

Este trabalho envolveu avaliação do potencial de utilização de reator de leito fluidificado de carvão ativado no tratamento de águas residuárias contendo fenol. Para isto, buscou-se a caracterização porosimétrica do carvão ATICATA 190-G, avaliando-se, também, as possibilidades de interferência do mesmo sobre o sistema anaeróbio. Foi verificado que a capacidade de adsorção do carvão se altera com as características do adsorbato, e que a capacidade de adsorção de fenol pelo carvão ativo, varia com a concentração de carvão, do tempo de contato entre eles, e com a variação do pH da solução. O uso de carvão como meio suporte, traz os benefícios da adsorção devido aos microporos e ainda oferece uma maior superfície ($\approx 23 \text{ m}^2/\text{g}$) de fixação de microrganismos devido aos macroporos do carvão. O carvão exerce forte influência sobre o processo de digestão, tanto pela desorção como pelas suas características físico-químicas e porosimétricas. Como o fenol é tóxico e bactericida, procurou-se avaliar a toxicidade deste sobre o processo de digestão em ensaios de bancada. O fenol é de fácil degradação quando em concentrações suportadas pela biomassa ativa. No reator de leito fluidificado é necessário uma concentração de fenol que estimule o crescimento bacteriano. A eficiência de remoção de fenol e de DQO tendeu a diminuir lentamente, esta tendência foi provavelmente devida à diminuição progressiva da capacidade de adsorção da coluna de carvão.

ABSTRACT

This study involved evaluation of the feasibility of using carbon activated fluidized bed reactor for the treatment of wastewaters containing phenol. Porosimetric characterization of ATICATA 190-G carbon was made and the possibility of its interference in the anaerobic system was evaluated. It was observed that the adsorption capacity of carbon changes with the characteristics of the absorbate and that adsorption of phenol by activated carbon depends on the contact time and solution pH value. The use of carbon as a support medium presents advantages of adsorption due to micropores and also offers greater surface area ($23 \text{ m}^2/\text{g}$) microrganism fixation in the macropores. Carbon exerts strong influence on the digestion process as much due to desorption as due to its physico-chemical and porosimetric characteristic. As phenol is toxic, assays for determining toxicity effect on digestion process were conducted. It was observed that phenol is easily decomposed in concentration accepted by the active biomass. In the fluidized bed reactor, it is necessary to apply phenol in concentration which stimulates bacteria growth. The removal efficiency of phenol and COD tended to decrease slowly due to the progressive reduction in the capacity of carbon column.

1. INTRODUÇÃO

Os fenóis são compostos que formam a estrutura básica de uma grande variedade de produtos orgânicos sintéticos e estão presentes nos efluentes líquidos oriundos de processos de indústrias petroquímicas, de mineração, de explosivos, de corantes sintéticos e de conservantes de madeira, assim como na manufatura de produtos em fibra de vidro, em produtos químicos agrícolas e esgotos domésticos (provenientes principalmente do uso de germicidas e desinfetantes) (ONG, BOWERS, 1990; SUIDAN et al., 1981; SUIDAN et al., 1983; BOYD et al., 1983).

Os compostos fenólicos são considerados um dos resíduos orgânicos de maior potencial poluidor, devido ao seu caráter ácido, tóxico e bactericida, sendo necessário o tratamento de efluentes contendo essas substâncias, antes de seu lançamento em corpos receptores.

No Brasil, os padrões de qualidade de água aceitam concentrações de fenol até 0,001 mg/l para uso em locais destinados a balneabilidades (classe 3) e até 1 mg/l para uso de navegação (classe 4). Os padrões de emissão correspondem a valores de 0,5 mg/l em rios e 5,0 mg/l em rede de esgotos.

O aumento da preocupação com o meio ambiente levou ao desenvolvimento de métodos efetivos, economicamente viáveis, de tratamento de resíduos industriais de caráter poluidor. Os processos biológicos de tratamento de resíduos, geralmente, oferecem custos relativamente baixos quando comparados com processos físico-químicos (COLVIN, ROZICH, 1986). Dentre os processos biológicos, a digestão anaeróbia oferece, além da perspectiva de controle da poluição (pelo tratamento do resíduo poluente), a produção de energia na forma de biogás (SWITZEMBAUM, DANSKIN, 1981), e a possibilidade de disposição em solo do resíduo tratado na qualidade de biofertilizante. O processo anaeróbio tem sido utilizado no tratamento de resíduos orgânicos

urbanos, rurais e industriais (SOUZA, 1982), e tem sido aplicado a resíduos orgânicos tóxicos, entre os quais, os fenóis.

O tratamento anaeróbio de resíduos fenólicos tem sido proposto por vários autores (BLUM et al. 1981; KHAN et al. 1982, 1978; SUIDAN et al. 1981, 1983), e em escala piloto tem-se obtido resultados satisfatórios, com alta eficiência de remoção de fenóis.

O carvão ativado tem sido utilizado na remoção de "biorefratários" e compostos orgânicos tóxicos (BERGER, 1987), tanto em estações de tratamento de águas de abastecimento como associados a processos de tratamento de resíduos, sendo, recentemente, utilizado como meio suporte de desenvolvimento bacteriano nos sistemas que empregam retenção de biomassa ativa.

O Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos-USP, desenvolve desde 1975 uma série de pesquisas no campo de tratamento anaeróbio incluindo trabalhos com reatores de leito fluidificado.

Deste modo, atendendo a necessidade de pesquisas, tanto na área de tratamento de resíduos tóxicos empregando reatores de leito fluidificado/expandido, como a utilização de carvão ativo nesse processo, desenvolveu-se este trabalho com a finalidade de contribuir com os conhecimentos adquiridos até o presente.

2. OBJETIVOS

A presente pesquisa visou, principalmente, a avaliação do tratamento biológico anaeróbio de água residuária sintética contendo fenol, em um reator de leito fluidificado de carvão ativado. Para se alcançar este objetivo foram abordados os seguintes tópicos:

- avaliação do desempenho de um reator anaeróbio de leito fluidificado de carvão ativado alimentado com água residuária sintética contendo fenol como fonte única de carbono;
- Observação do potencial de adsorção do carvão ativado;
- verificação do efeito do carvão ativado sobre a digestão anaeróbia de fenol empregando reatores de bancada;
- avaliação da toxicidade do fenol sobre a atividade metanogênica em lodos.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Digestão anaeróbia

3.1.1 Caracterização

A digestão anaeróbia é um processo microbiológico inter e intracelular de estágios múltiplos (ERICSON, 1973). Sob o aspecto microbiológico existem, segundo ZEIKUS (1977), quatro grupos principais de bactérias que participam do processo. No primeiro grupo estão as bactérias hidrolíticas, que solubilizam e fermentam polissacarídeos, proteínas e lipídeos a um amplo espectro de produtos finais como ácidos orgânicos, álcoois, metanol, hidrogênio molecular, dióxido de carbono, ácido acético, etc. No segundo grupo estariam as bactérias acetogênicas, produtoras de hidrogênio, que degradam ácidos orgânicos de cadeia mais longa que a do ácido acético e compostos neutros (álcoois) que não o metanol, a hidrogênio e acetato. No terceiro grupo estão as bactérias homoacetogênicas, que podem fermentar uma grande variedade de compostos de um ou mais carbonos a ácido acético. No quarto grupo estão as produtoras de metano, metanogênicas acetoclásticas, que degradam ácido acético a metano, e as metanogênicas utilizadoras de hidrogênio, que produzem metano a partir de H_2 e CO_2 (Figura 3.1).

As bactérias redutoras de sulfato estão presentes nos ambientes anaeróbios, podendo até competir com as bactérias metanogênicas pelo enxofre disponível e interferem na estabilidade do processo. Essas bactérias, em geral, metabolizam compostos orgânicos produzindo acetato, H_2 e sulfeto, em função da disponibilidade de sulfato no meio. Se este não ocorrer verifica-se a produção de acetato e hidrogênio (PEREZ 1982).

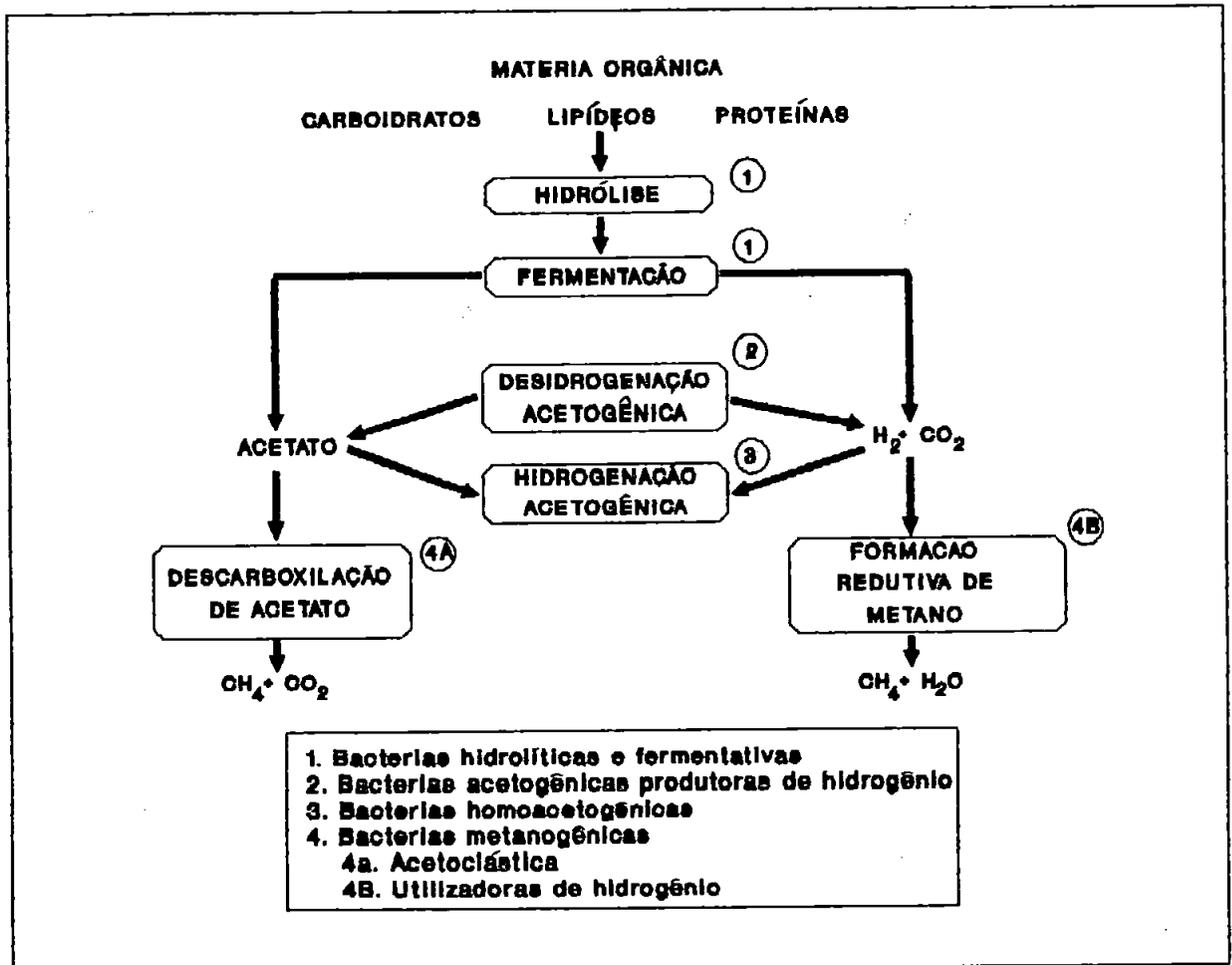


Figura 3.1. Esquema de quatro estágios para a degradação anaeróbia pelos quatro principais grupos de microrganismos da digestão anaeróbia, modificado (McIerney e Bryant apud COSTA, 1987) no processo anaeróbio.

Segundo Kaspar apud GUJER, ZENHDER (1983) existem seis processos distintos que participam da conversão global na digestão anaeróbia:

- a). Hidrólise de biopolímeros;
- b). Fermentação de aminoácidos e açúcares;
- c). Oxidação anaeróbia de ácidos graxos de cadeia longa e álcoois;
- d). Oxidação de produtos intermediários, tais como ácidos voláteis (com exceção do ácido acético);
- e). Conversão de acetato a metano;
- f). Conversão de hidrogênio e dióxido de carbono a metano.

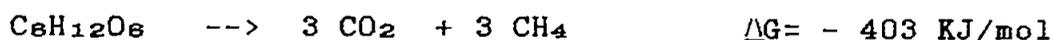
3.1.2 *Metabolismo anaeróbio*

Segundo KONSTANDT (1977) os três maiores grupos de substâncias orgânicas (lipídeos, proteínas e carboidratos) quando decompostos anaerobiamente resultam em produtos gasosos com diferentes proporções. Por exemplo, a partir de carboidratos, a mistura gasosa é de 1 mol de CO₂ para cada mol de CH₄. As proteínas produzem gás com três moles de metano por mol de CO₂. Já as gorduras, produzem com uma proporção de 2,5 moles de metano por mol de dióxido de carbono.

3.1.2.1. *Metabolismo de carboidratos*

Os carboidratos são polihidroxialdeídos ou polihidroxicetonas, ou ainda substâncias que por hidrólise formam estes compostos e estão em um estado de oxidação intermediária (DOSE, 1982; CONN, STUMPF, 1985).

A equação geral de oxi-redução anaeróbia dos carboidratos é representada por:



Os carboidratos insolúveis sofrem hidrólise e são reduzidos a formas mais simples e, então, fermentados. Os caminhos de degradação das hexoses mais importantes para as bactérias são o ED (Entner-Doudoroff), somente encontrado em bactérias (SYSTRON, 1969; STRONACH, et al. 1986), o EMP (Embden-Meyerhof-Parnas) e o HMP (hexose monofosfato), e o piruvato possui posição de controle, a partir de onde a fermentação de ácidos voláteis e alcoólica começam (PYPIN, VERSTRAETE, 1981; HUNGATE, 1982). Segundo Skyes, Kirkh apud HUNGATE, 1982 para formação de H₂ no processo anaeróbio é necessário a adição de carboidratos

Um mol de glicose pode produzir diferentes produtos metabólicos, via diferentes microrganismos fermentativos. Uma vez que a digestão anaeróbia é um processo de cultura mista, podem se ter diversos produtos formados concomitantemente, a partir dos monômeros produzidos no sistema, com diferentes balanços termodinâmicos (PYPIN, VERESTRAETE, 1981).

3.1.2.2 Metabolismo de proteínas

No processo anaeróbio as proteínas são hidrolisadas à aminoácidos por enzimas extracelulares. Os aminoácidos produzidos são degradados por populações microbianas, individualmente ou aos pares (Barkerapud NAGASE, MATSUO, 1982). Cada aminoácido individualmente degradado por via específica é convertido, principalmente, a ácidos voláteis. Apenas um pequeno grupo de bactérias que fermentam aminoácidos individuais é conhecido: os bastonetes anaeróbios formadores de esporos e os *Coccus* anaeróbios (NAGASE, MATSUO, 1982)

3.1.2.3 Metabolismo de lipídeos

Os lipídeos são as gorduras (gorduras neutras e ceras) e os lipóides (fosfolipídeos, esteróis, etc.) (DOSE, 1982), e possuem, quantitativamente, o maior valor calórico entre todos os alimentos, ou seja, 9,3 Kcal/g.

As gorduras neutras são hidrolisadas a ácidos graxos de cadeia longa e glicerol. Os ácidos graxos são oxidados via β -oxidação por bactérias acetogênicas produtoras de H_2 (HANAKI et al. 1981).

Os ácidos graxos de número par de carbono são oxidados a acetato e H_2 e os de número ímpar formam acetato, propionato e H_2 (STAFFORD et al., 1984).

3.2 Metanogênese

3.2.1 Caracterização

Metanogênese é a formação microbiológica de metano, o hidrocarboneto mais simples, pouco solúvel e essencialmente inerte sob condições anaeróbias (WOLFE, 1971). É realizada por um pequeno grupo de bactérias gram-positivas e gram-negativas, anaeróbias estritas, quimiolitoheterotróficas, isto é, que obtém energia pela formação de metano, seja pela redução do CO_2 utilizando elétrons liberados na oxidação de compostos como o hidrogênio, seja via fermentação de acetato (BRAYANT, 1974; STAFFORD et al, 1984) e que ocupam o último nível trófico da cadeia alimentar anaeróbia (STAINER et al., 1979).

As bactérias metanogênicas são muito exigentes quanto ao estado de anaerobiose, e para o isolamento e cultura dessas bactérias são necessários procedimentos que garantam ambiente anóxico e redutor, o que é obtido com a adição de redutores ao meio de crescimento (BARKER, 1956; ZEIKUS, 1977). Segundo Hugues

apud PERES (1982) necessitam ambiente com valores de potencial redox na faixa de Eh de -300 a 400 mV.

As bactérias metanogênicas se caracterizam por apresentar membrana celular com estrutura lipídica peculiar e compostos bioquímicos únicos como a coenzima M, o cofator F 420 e o cofator F 430 (ZEIKUS, 1977; THAUER, 1982).

3.2.2 Atividade específica das bactérias metanogênicas

A atividade específica é um parâmetro que mede a qualidade de um lodo expressa pela velocidade com que certa quantidade de matéria orgânica é degradada a metano por uma determinada quantidade de bactérias metanogênicas. Esta relação é dada pela expressão:

$$\text{kg}(\text{CH}_4\text{-DQO})/\text{kg SSV} \cdot \text{dia}^{\textcircled{1}} \text{ ou } \text{g}(\text{CH}_4\text{-DQO})/\text{g SSV} \cdot \text{dia}^{\textcircled{-1}},$$

em que:

CH₄: gás metano;

DQO: demanda química de oxigênio;

SSV: sólidos suspensos voláteis.

Verstraete apud NOVAES (1986) estima que em uma cultura enriquecida de bactérias metanogênicas acetoclásticas a atividade específica pode atingir 2,8 g de CH₄-DQO/g SSV.dia.

Zeew apud NOVAES (1986) encontrou em diferentes tipos de lodo, em biodigestores, valores de atividade específica entre 0,5 e 2,0 g de CH₄-DQO/g SSV.dia e de 0,1 a 0,2g de CH₄-DQO/g SSV.dia em lodo de reator de mistura completa.

A necessidade de estimar o potencial biológico dos diferentes grupos tróficos no lodo anaeróbio através de métodos diretos e específicos, tem estimulado várias pesquisas para

Apêndice
torná-los rápidos e efetivos (VAN DEN BERG, 1974; CHUNG, NEETHLING, 1989, 1990). Em relação às bactérias metanogênicas, uma estimativa do potencial de lodo anaeróbio pode ser efetuada através da velocidade em que certa quantidade de matéria orgânica é degradada a metano, por determinada quantidade de bactérias metanogênicas (Zeew apud PENNA, 1990).

A determinação da atividade específica metanogênica é extremamente dependente da massa de bactérias presente no lodo. Para se quantificar a massa de bactérias metanogênicas, utilizam-se diferentes metodologias, como a determinação da concentração do cofator F 420 e da metanopterina que, entretanto, variam com a população metanogênica; determinação da concentração de ATP e DNA que além de demorada, não é específica; e a determinação de sólidos suspensos voláteis que tem o inconveniente de medir juntamente a matéria orgânica inerte, não quantificando as bactérias ativas e viáveis. Entretanto, é este último método, o mais rápido que fornece, de forma grosseira, a concentração da população bacteriana (PENNA, 1990).

3.2.2.1 Degradação anaeróbia de acetato, propionato e butirato.

Os ácidos voláteis formados como compostos intermediários, durante a digestão anaeróbia, são oxidados via β -oxidação a hidrogênio, CO_2 e acetato. Estes processos são chamados de desidrogenação e acetogênese, respectivamente. As bactérias metanogênicas reduzem o CO_2 a metano usando hidrogênio. Outros grupos de bactérias metanogênicas catalizam a redução de acetato a metano e CO_2 (Denac apud ÖZTÜRK, 1991).

A degradação de butirato e propionato requer que a pressão parcial de hidrogênio no meio seja baixa. Para propionato a pressão parcial de H_2 dissolvido necessária é de $10^{-4.25}$ atm de pressão (HUNGATE, 1982). São as bactérias metanogênicas que utilizam H_2 , segundo MOSEY (1983), as responsáveis pelo controle

do potencial redox do meio, além da formação de ácido acético pelas bactérias acetogênicas. As bactérias metanogênicas acetoclásticas são pouco afetadas pela variação do potencial redox, mas, ficam limitadas pela disponibilidade de acetato. Se houver acúmulo de H₂ no meio não haverá produção de ácido acético disponível às metanogênicas e ocorrerá um acúmulo de ácidos de cadeia mais longa que a do ácido acético. As bactérias metanogênicas utilizadoras de hidrogênio crescem mais rapidamente que as bactérias metanogênicas acetoclásticas (STAFFORD et al. 1984).

Altas concentrações de ácido propiônico estão invariavelmente associados a instabilidade do processo (Pohland e Bloodgood, Hill e co-autores apud MAWSON et al. 1991).

Segundo BOONE, XUM (1987) o propionato é catabolizado à acetato e CO₂, gerando elétrons que reduzem prótons para formar H₂ como um produto catabólico. Este H₂ é oxidado pelas bactérias metanogênicas utilizadoras de CO₂. Assim, para que ocorra a oxidação de propionato são necessárias duas reações catabólicas envolvendo H₂. Produção de H₂ e consumo deste pela bactérias metanogênicas. Essas reações são exergônicas apenas sob baixa pressão de H₂ (1,5 a 160 nM ou 0,2 a 14.2 Pa)

Segundo ÖTZÜRK (1991) a concentração de hidrogênio durante a taxa máxima de utilização deste pelas bactérias que o degradam é 4.9 vezes maior (sob condições termofílicas) que a concentração durante a conversão de propionato. Esta relação aumenta para 6 vezes sob condições termofílicas. deste modo pode-se considerar que a degradação de butirato ocorre primeiro. Este mesmo autor realizou um ensaio em condições de batelada para verificar a degradação de acetato, propionato e butirato sob condições termofílicas. Verificou que inicialmente (para uma primeira alimentação) o tempo de degradação foi de 91, 163 e 43 horas para acetato, propionato e butirato, respectivamente. Na segunda alimentação o tempo foi de 71, 75, 27 horas. A diminuição

do tempo foi considerado como resultado da adaptação bacteriana as concentrações de ácidos a que foram submetidas.

MAWSON et al. (1991) realizaram ensaios para verificar a ação inibidora do propionato sobre a degradação de acetato e vice-versa. Seus resultados demonstraram que a concentração de ácidos influencia a performance dos grupos metabólicos participantes da fermentação metanogênica. A taxa de utilização de propionato ($\approx 500\text{mg/l}$) sem nenhuma adição de acetato foi de 1,12. Esta decresceu para 0,84 para concentração de acetato de 1060 mg/l e para 0,45 na concentração de 2190 mg/l. A taxa de degradação de acetato ($\approx 2000\text{ mg/l}$) foi de 0,41 para adição de 510 mg/l de propionato mas, decresceu para 0,13 quando aplicado 1510 mg/l de propionato. Os autores consideraram que a cultura bacteriana usada no experimento foi mais sensível ao acetato que o reportado por outros autores.

3.3 Processo anaeróbio

3.3.1 Caracterização

O processo anaeróbio de tratamento de resíduos líquidos desenvolveu-se mais a partir da década de 70, tomando novo impulso devido a investimentos em pesquisas de fontes alternativas de energia, devido a crise do petróleo, visando a redução dos custos energéticos dos processos aeróbios de tratamento de despejos e a obtenção de tecnologia para a produção de metano.

Nos processos aeróbios de tratamento de resíduos o oxigênio é introduzido no sistema para permitir a oxidação da matéria orgânica pela ação de microrganismos aeróbios, que utilizam O_2 como receptor final de hidrogênio, removido no processo para a produção de ATP, resultando como produtos finais CO_2 e H_2O . Como a oxidação é completa, grandes quantidades de energia é liberada, formando grandes quantidades de biomassa

bacteriana (ANRAIN, 1983). Já nos processos anaeróbios, o hidrogênio resultante da oxidação anaeróbia forma metano, produto final de alto conteúdo energético, não disponível a massa bacteriana. Por isso, o processo anaeróbio apresenta as vantagens de não ter necessidade de oxigênio, evitando gastos com equipamento e operação de sistemas de aeração, resultando baixa produção de lodo biológico e produzindo metano, potencialmente aproveitável.

O rendimento da decomposição anaeróbia é normalmente medido em termos de volume de gás produzido nas condições normais de temperatura e pressão por grama ou quilo de matéria orgânica adicionada (Snelling apud SOUZA, 1982).

Sólidos voláteis, Demanda Química de Oxigênio ou Carbono Orgânico Total são geralmente os parâmetros utilizados para indicar a quantidade de matéria orgânica presente, independente dos compostos específicos que estejam presentes (VIEIRA, SOUZA, 1981).

3.3.2 Biodegradabilidade da matéria orgânica

Em meio anaeróbio, a máxima produção de gases, que indiretamente está associada a maior remoção de DBO possível para um dado resíduo, depende do grau de biodegradabilidade da matéria orgânica no resíduo. A remoção de DBO é pequena no estágio de hidrólise e formação de ácidos. É no estágio de formação de metano que a remoção de DBO realmente ocorre (ERICSSON, 1973). A estabilidade do resíduo no tratamento anaeróbio está diretamente relacionada com a produção de metano (McCARTY, 1964).

Existem algumas metodologias propostas para se avaliar, rapidamente, o potencial de degradabilidade anaeróbia de uma substância qualquer (OWEN et al. 1979; SHELTON, TIEDJE, 1984). Simons e Buswel apud GUJER, ZEHNDER (1983) desenvolveram estudos mostrando que se pode estimar a quantidade de metano produzido se

conhecida a composição química do resíduo através de formulação estequiométrica. A produção de dióxido de carbono no gás é mais difícil de prever, já que parte desta permanece dissolvida no "líquor" da digestão, O CO₂ gasoso se solubiliza e parte deste reage com a água, formando ácido carbônico, e este em bicarbonato, em função da capacidade de neutralização de ácidos que o sistema em digestão oferece.

Segundo McCARTY (1964) 1 grama de DQO removida corresponde a produção de 0,3506 litros de gás metano (CNTP); e, deste modo, conhecendo-se a DQO do resíduo a ser tratado pode-se estimar a produção de metano e calcular o consumo de DQO correspondente ao gás produzido, estimar a remoção de DQO possível de ser obtida e vice-versa.

3.3.3 Condições ambientais

3.3.3.1 pH, acidez e alcalinidade

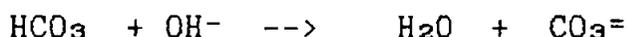
Os valores de pH traduzem os níveis ácido-base de uma solução aquosa, isto é, medem a acidez ou a basicidade. O pH, potencial hidrogeniônico, é o logaritmo, na base dez, do inverso da concentração de hidrogênio.

De acordo com Clark e Speece apud FORESTI (1987) o pH pode afetar a atividade enzimática no processo de digestão, principalmente, por mudanças no estado dos grupos ionizáveis de enzimas, tais como carboxilas e aminas; alterar a relação dos componentes não enzimáticos do sistema, como ionização do substrato, desnaturação da estrutura proteica enzimática.

Nos processos anaeróbios, o pH é controlado pela interação de um sistema carbônico (ácido fraco) e um sistema básico forte (CAPRI, MARRAIS, 1975). Os sistemas carbônico e básico estão presentes no resíduo afluente ou são formados

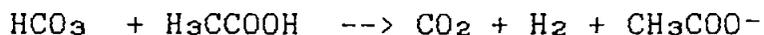
durante o processo de digestão e envolvem ácido carbônico ácidos ortofosfóricos, ácidos graxos voláteis, amônia, entre outros.

A acidez de uma solução é a medida da concentração de ácidos presentes. A alcalinidade é a capacidade que uma dada solução possui de neutralizar ácidos. A alcalinidade pode ser devida ao sistema bicarbonato como é esquematicamente mostrado nas equações:



e que controla o pH dos processos biológicos que ocorrem entre pH 6 e 8.

A alcalinidade também pode ser devida ao acetato presente, de acordo com a reação:



cuja capacidade de tamponamento se situa na faixa de pH 3,75 e 5,75.

A digestão anaeróbia envolve populações heterogêneas de bactérias, tendo cada grupo destas a sua faixa ótima e tolerável de pH para seus processos metabólicos e crescimento. Mas, o processo como um todo funciona melhor na faixa próxima a neutralidade (6 a 8).

As metanobactérias são organismos neutrófilos, com faixa ótima de pH entre 6,7 e 7,3. É possível que a inibição da metanogênese pelo abaixamento do pH do meio tenha considerações termodinâmicas, pelo favorecimento da redução de prótons, que resulta em hidrogênio que inibe o crescimento e o metabolismo de bactérias fermentativas devido à redução dos transportadores

intracelulares de elétrons (ferrodoxina, NAD e NADP). (Monod e Zeikus apud FORESTI 1987).

Segundo FORESTI (1987), tanto despejos líquidos de caráter ácido como alcalino podem ser tratados em reatores anaeróbios, de maneira eficiente, sem a adição de nenhum produto químico, devido a capacidade que o ecossistema anaeróbio presente nos mesmos exibe em produzir ácidos e alcalinidade. A produção de ácidos ocorre na etapa inicial de fermentação da matéria orgânica, enquanto que a descarboxilação do acetato gera bicarbonato e a hidrólise de proteínas gera amônia..

Segundo FORESTI (1987), os valores de pH não devem ser utilizados como um parâmetro de controle, pois apenas informam a condição do reator, que já pode estar seriamente afetado. Este autor acrescenta que o controle deve ser feito ou pela porcentagem de CO₂ no gás do reator ou pela medida de alcalinidade a bicarbonato. Cita que, segundo Ripley, a medida da alcalinidade a bicarbonato pode ser feita por titulação de ácido direta até pH 5,75, já que a alcalinidade total, inclui alcalinidade a acetato que já está fora da faixa ideal de pH para sistemas de digestão anaeróbia.

3.3.3.2 Influência da temperatura

Todo processo químico e bioquímico está sujeito à influência da temperatura. Nos processos biológicos a temperatura afeta a velocidade das reações e seleciona as populações presentes. A solubilidade dos gases, também, é influenciada pela variação da temperatura, e conseqüentemente do pH.

Cada população bacteriana, geneticamente distinta, pode sobreviver dentro de uma faixa maior ou menor de temperatura, mas, seu crescimento ótimo se limita a uma faixa estreita de

temperatura. Entretanto, num processo de cultura mista a faixa ótima para o crescimento ou produção geralmente ocorre onde todos os grupos se ajustem, não sendo, necessariamente, na temperatura ótima para o crescimento de nenhum grupo específico.

O processo de digestão anaeróbia pode ocorrer em três faixas de temperatura:

faixa psicrófila: abaixo de 20°C

faixa mesófila: entre 20°C e 45 °C

faixa termófila: acima de 45°C

Segundo LETTINGA et al. (1981) a faixa psicrófila é viável, principalmente, para resíduos líquidos dissolvidos se uma alta concentração de lodo bacteriano for mantido.

A escolha da faixa de temperatura vai depender da temperatura do resíduo a ser tratado, da disponibilidade de gastos de energia, e/ou das condições de temperatura ambiente.

3.3.3.3 Conceitos de toxicidade

O conceito de toxicidade no processo anaeróbio tem sido revisto. Speece apud CALLADO (1992) considera que todos os grupos de bactérias presentes no processo podem ser inibidos por compostos tóxicos, e isto é, dependente do tipo de despejo, que pode afetar qualquer um dos estágios da digestão anaeróbia. A desvantagem das bactérias metanogênicas em relação aos outros organismos está relacionada a baixa fração de substrato para a síntese celular e sua baixa taxa de crescimento, o que, no caso de o tóxico ser bactericida, o período de recuperação pode ser longo.

FORESTI (1987) afirma que o efeito da grande maioria dos compostos tóxicos sobre as bactérias metanogênicas é bacteriostático, nas concentrações normalmente encontradas nos

A Figura 3.2 mostra um esquema resumido, qualitativo que HULTMAN, (1985) desenvolveu para o crescimento microbiano no tratamento de resíduos. Desta forma pode-se a partir de um modelo simples como mostrado, desenvolver modelos cinéticos (quantitativos) das diferentes etapas do processo, ou dele como um todo.

A cinética é o estudo das velocidades das reações químicas e dos fatores que a influenciam. Em um sistema biológico, os modelos cinéticos desenvolvidos permitem estabelecer quantitativamente o crescimento dos organismos, o metabolismo de substratos e a produção de metabólitos.

3.3.4.1 Cinética do processo

3.3.4 Cinética e inibição do processo anaeróbio

Fundamentalmente um composto só é biologicamente tóxico quando em solução. A toxicidade de um composto, seja orgânico ou inorgânico, depende da concentração em que se encontra no sistema (Mignone apud SOUZA, 1982).

Os principais fatores que influenciam no fenômeno da toxicidade são: concentração dos agentes tóxicos, sinergismo e antagonismo destes, formação ou não de complexos, uma vez que somente uma fração solúvel pode exercer toxicidade e a adaptação das bactérias aos fatores de toxicidade.

despejos industriais, sendo desta forma, reversível. Mas, se for bactericida, a recuperação demanda longo tempo.

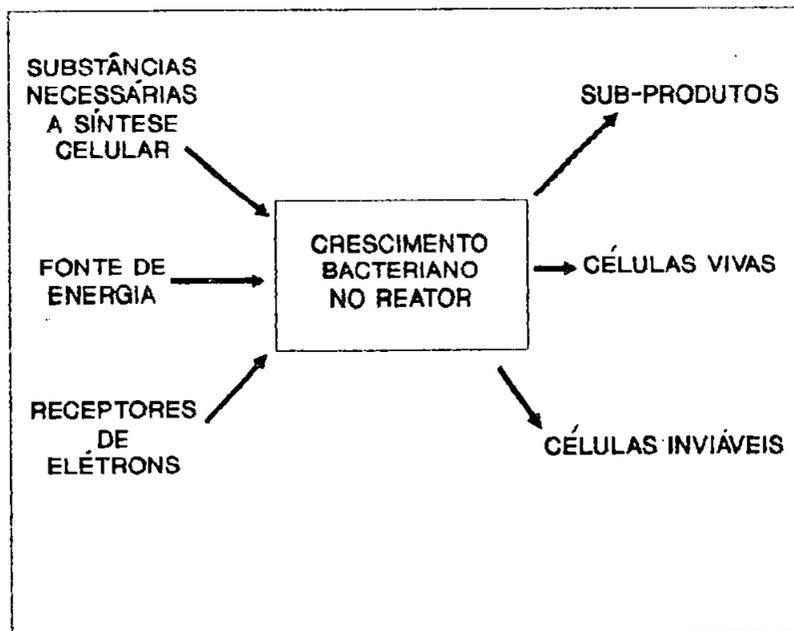


Figura 3.2. Esquema de crescimento microbiano, segundo HULTMAN (1985).

NEUFELD (1980) utiliza em seu trabalho, de forma simplificada, um modelo de inibição de fenol, aqui resumido.

A relação entre crescimento bacteriano e a utilização de substratos pode, geralmente, ser modelada com o auxílio de duas equações diferenciais básicas:

$$dX/dt = a (dS/dt) - bX \quad (1)$$

$$dS/dt = kSX/(K_s + S) \quad (2)$$

em que:

X : concentração de microrganismos (M/L³)

S : concentração de substrato (fenol) (M/L³)

k : taxa de utilização de substrato máxima por unidade de massa de microrganismos (M/T)

K_s: constante cinética (M/L³)

b : coeficiente de decaimento bacteriano (T⁻¹).

a : coeficiente de produção celular (M/M)

t : tempo (T)

A Equação (1) descreve a taxa de crescimento dos microrganismos e a Equação (2), a taxa de utilização de substrato limitante. Os valores de a e b na Equação (1) podem ser estimados a partir de dados experimentais. A combinação das Equações (1) e (2) produz a relação da taxa de crescimento líquido específico (u) e a concentração de substrato limitante do crescimento:

$$u = (a k S)/(K_s + S) - b = dX/(X dt) \quad (3)$$

em que:

u : taxa de crescimento específico (M/L^3)

Outros dois parâmetros adicionais, aplicáveis em projeto e operação de reatores biológicos, são: a taxa de utilização de substrato (U) e o tempo de detenção de sólidos biológicos (θ_c), o recíproco de (u) ou o tempo médio de uma unidade de massa microbiana ser retida no sistema de tratamento pode ser dado por:

$$\theta_c = X/(\Delta X / \Delta t) \quad (4)$$

$$U = (dS/dt)/X \quad (5)$$

$\Delta X / \Delta t$ é obtido experimentalmente

é a quantidade de lodo removido por dia

3.3.4.2 Inibição

Segundo NEUFELD (1980) a Equação (2) prevê que sob uma alta concentração de substrato, a taxa de utilização específica ($dS/Xdt = U$) aproxima-se de seu valor máximo.

Foi observado que para alguns substratos, como cianetos e fenóis, acima de certa concentração, a taxa de utilização específica (U) decresce. Isto pode ser descrito com base no modelo biocinético de Monod, modificado para inibição de substrato.

Deste modo:

$$U = U_0 / [1 + K_s/S + (S/K_i)^n] \quad (6)$$

em que:

n: ordem de inibição

K_i: constante de inibição

U: taxa de utilização específica de substrato

U₀: a taxa de utilização específica de substrato máxima teórica.

Os procedimentos usados para avaliar os parâmetros U₀, K_s, K_i e n são necessariamente obtidos pelo ajuste matemático de curvas.

GRADY (1990) afirma que a Equação de Monod pode ser usada para qualquer substrato inibidor nas concentrações em que este não se apresente inibitório.

SUIDAN et al. (1988) estudaram a relação entre a estabilidade do sistema e a cinética de inibição na degradação anaeróbia de fenol, e concluíram que em um reator de fluxo contínuo há a possibilidade de se ter duas condições de equilíbrio dinâmico. Operando a baixa concentração, até atingir uma concentração tal que se obtenha a taxa máxima de utilização específica, e se aumentar a concentração ainda mais, pode-se operar o reator, ainda que em situação de instabilidade, a uma taxa de utilização específica similar aquelas obtidas com concentrações menores (Figura 3.3).

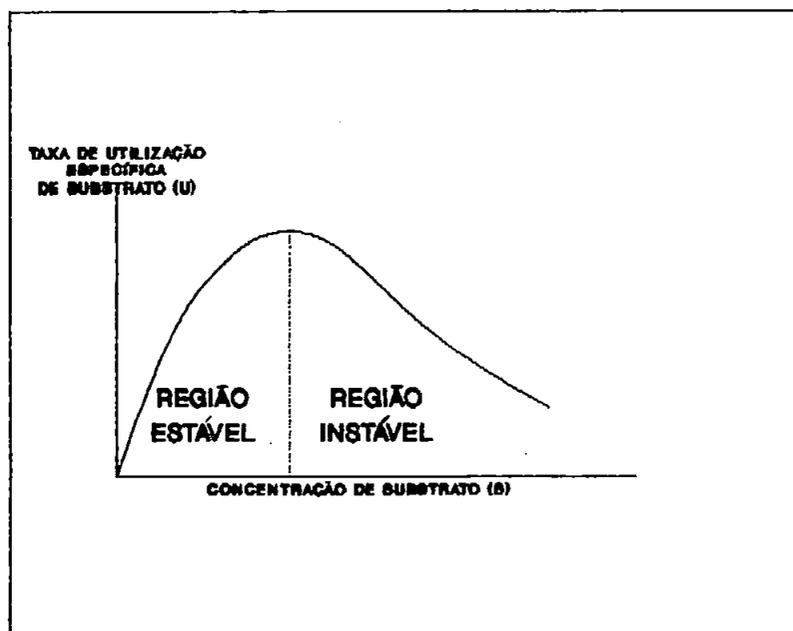


Figura 3.3. Relação entre taxa máxima de utilização específica e a concentração de substrato inibidor SUIDAN et al., (1988).

3.3.5. Reatores anaeróbios* (ALTA TAXA ANAERÓBIA)

Para fins de tratamento de resíduos o processo anaeróbio pode ser realizado em compartimento fechado, de ambiente redutor conhecido como reator ou digestor anaeróbio. Os digestores são frequentemente classificados em *convencional*, *alta taxa*, *de contato*, e *não convencional*. São considerados *convencionais* aqueles que não possuem nenhum sistema de agitação ou mistura como apresentam aqueles classificados como *alta taxa*. Os reatores de contato são aqueles que apresentam retorno de lodo, sendo basicamente reatores de *alta taxa* associados com um separador sólido/líquido externo cujo lodo retorna ao sistema. Entre os reatores *não convencionais* destacam o *filtro anaeróbio*, o *UASB (Upflow Sludge Blanket Reactor)*, o de *leito expandido*, o de *leito fluidificado* (McCARTY, 1982; CARVALHO, 1983), reatores híbridos para tratamento de resíduos tóxicos, que consistem de um

reator biológico associado a uma coluna de remoção física do substrato inibidor. FOX et al. (1990) utilizaram este tipo de reator, que consistia de um reator de mistura completa associado a uma coluna de carvão ativado, na remoção de fenóis.

3.4 reatores de leito fluidificado/expandido. *

Nos reatores de leito fluidificado ou expandido, os microrganismos são fixados em um meio suporte que pode ser areia, carvão ativado, antracito, etc. (Shiel, Li apud HENZE, HARREMOES, 1983) (Figura 3.4). De acordo com SPEECE (1983) o meio suporte provê uma grande área de superfície e o biofilme desenvolve-se uniformemente em cada grão. A presença do grão aumenta significativamente a densidade específica e a velocidade de colonização do biofilme imóvel, e assegura eficiente retenção celular dentro do reator.

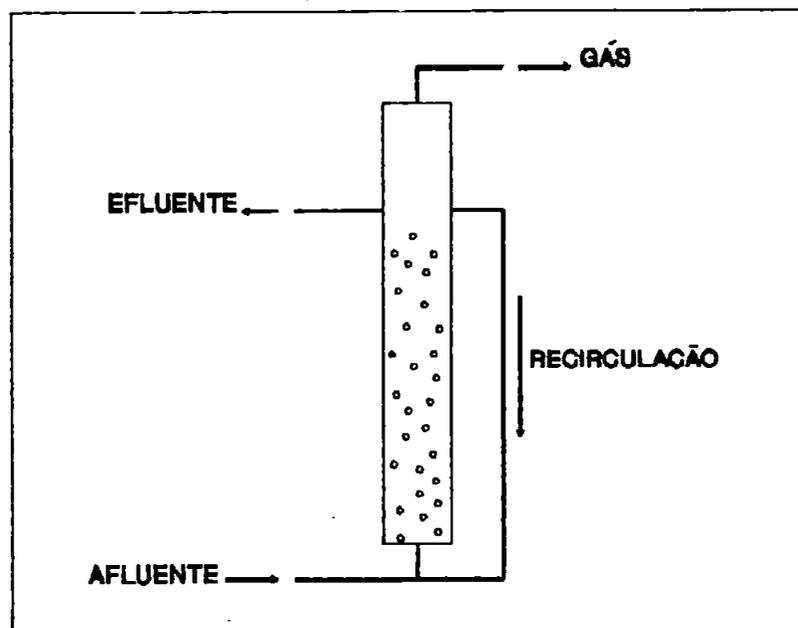


Figura 3.4: Desenho esquemático de reator de leito fluidificado McCARTY (1982).

A eficiência de reatores de leito fluidificado está diretamente associada às características físico-químicas e biológicas da camada de microrganismos que se fixam às partículas do meio suporte influenciando a cinética do processo estabelecida ao longo da espessura deste biofilme (VIEIRA, 1989).

O leito é fluidificado a uma velocidade ascensional de líquido relativamente alta, e demanda geralmente uma razão de recirculação relativamente grande. As partículas não possuem posição fixa no leito, mas movem-se lentamente, cada partícula tendendo a permanecer dentro de um pequeno volume de leito. A expansão é controlada pela velocidade vertical (do fluxo ascendente). A espessura do biofilme é controlada pela estratégia de regeneração do leito, pela área e densidade do meio inerte em combinação com a velocidade vertical do fluxo. O leito expandido difere do fluidificado na velocidade ascensional do líquido em expansão. No reator de leito fluidificado utilizam-se maiores velocidades e a expansão pode alcançar 100%, com partículas do leito entre 0,2 e 1 mm. Já no leito expandido a velocidade é menor para obter expansão de 10 a 20% e as partículas são, as vezes, ligeiramente maiores, de 0,3 a 3 mm e se mantêm em seus lugares relativos dentro do leito (HENZE, HARREMOES, 1983).

Desenvolveram-se trabalhos utilizando-se reatores de leito fluidificado para o tratamento de diferentes efluentes, inclusive para aqueles contendo compostos fenólicos, alguns com leito de carvão ativado, tanto aeróbios (TANG, FAN, 1987; WORDEN, DONALDSON, 1987) como anaeróbios (FOX et al., 1981; KIM et al., 1986; WANG et al., 1986).

Alguns pesquisadores (BOENING, LARSEN, 1982; SWTZEMBAUM, 1983; BULL et al. 1983; HICKEY, OWENS, 1987; SANZ, POLANCO, 1990) de reatores de leito fluidificado citam os seguintes aspectos positivos desse sistema:

- * Alta eficiência de tratamento para resíduos solúveis a baixo tempo de detenção hidráulico;
- * Operação a temperatura ambiente, a elevadas temperaturas como também, a baixas temperaturas (sob o aspecto microbiológico: 10 - 20 °C);
- * Boa adaptação às mudanças de carga orgânica, hidráulica, e suportam melhor cargas tóxicas;
- * Não oferecem perigo de entupimento ou colmatção;
- * Apresentam facilidade de adição e remoção de material ativo;
- * Possuem boa circulação hidráulica;
- * Permitem uma alta concentração de biomassa ativa, mais de 30 g SSV/l
- * Oferecem maior superfície disponível para um dado volume de reator (superfície específica acima de 2000m².m⁻³ Jewell apud THEREZO (1993));
- * Apresentam apenas pequenas perdas pelo arrasto de sólidos pela parte superior do reator.

Possuem como desvantagem, a possível necessidade de recirculação do efluente e os maiores custos com bombeamento. Este aspecto tem merecido estudos visando sua superação, aumentando-se a potencialidade do emprego deste reatores.

O alto grau de retenção da biomassa que é provido pelo meio suporte, que fornece área de superfície da ordem de 300 m²/m³ de leito, permite o tratamento com sucesso de muitas águas residuárias, reduzindo o volume do reator em função de alto tempo de detenção celular e baixo tempo de detenção hidráulico.

3.5 Biofilme

Em ambientes aquáticos ou terrestres o crescimento dos microrganismos depende da disponibilidade de superfície que utilizam de suporte.

O biofilme pode ser entendido como uma massa predominantemente microbiana, que se desenvolve na superfície de um meio suporte, em qualquer ambiente aeróbio, anóxico ou anaeróbio estrito (ATKINSON, 1974). O biofilme propriamente dito e o meio suporte formam um conjunto chamado biopartícula. A formação de biofilmes é importante nos reatores, pois representa a retenção de uma alta concentração de microrganismos.

Podem-se empregar diferentes meios suporte, vidro, PVC, areia, poliéster perfurado, carvão ativado, etc. (MESSING, 1982). O carvão ativado tem sido utilizado como meio suporte em reatores. NG et al. (1987) estudaram o efeito do carvão ativado na digestão anaeróbia de compostos inibidores (fenóis) em reatores de bancada e verificaram que o carvão reduzia ou eliminava o efeito tóxico dos substratos inibidores. O carvão ativado oferece uma alta superfície suporte e, também, ação física adsorvendo substâncias (ANDREWS, TIEN, 1981).

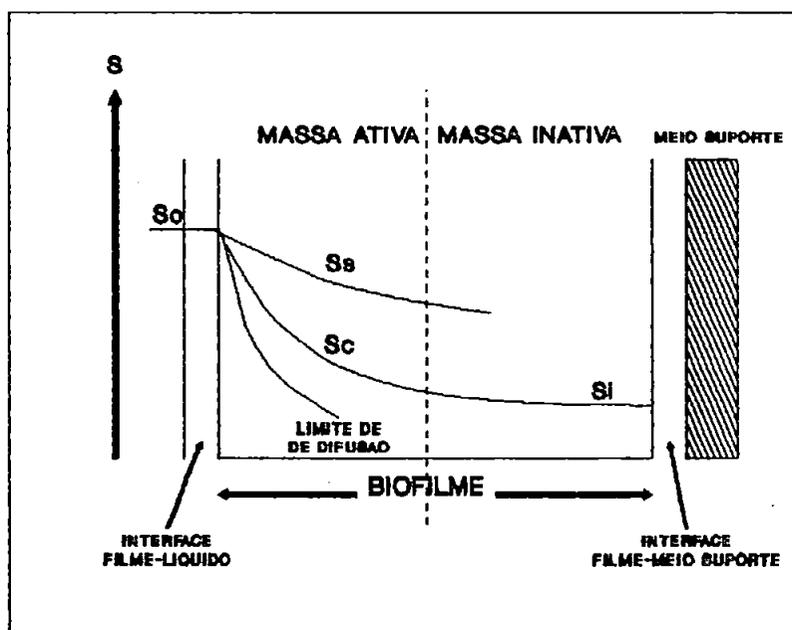
A cobertura de uma superfície sólida por bactérias é um processo seletivo que é afetado pelas condições ambientais, tais como, força iônica, pH, concentração de substrato e de nutrientes, temperatura e propriedades características do material suporte (La Motta et al. apud VIEIRA, 1989).

Segundo Chracklis apud VIEIRA (1989) o processo de fixação se efetua através das seguintes estratégias:

- * adsorção dos compostos orgânicos na superfície do suporte submersa na fase líquida;
- * transporte dos microrganismos a superfície do suporte;
- * fixação dos microrganismos;
- * metabolismo e crescimento dos microrganismos previamente fixos;
- * desgaste do biofilme devido as forças de atrito estabelecidas pelas condições hidráulicas no interior do reator.

A utilização de substrato pelo biofilme é descrita como um processo de difusão molecular com reações bioquímicas simultâneas, em que ocorrem a difusão de substrato da massa líquida ao interior do biofilme e, a transformação do substrato pela ação das bactérias (WILLIAMSON, McCARTY, 1976a).

A Figura 3.5. ilustra a relação entre concentração de substrato e a espessura do biofilme. Admitindo-se, que o biofilme está agregado a uma chapa plana com comprimento e largura de medidas infinitas, a taxa de reação é limitada pelo substrato S .



- S_s é a concentração de substrato na superfície do biofilme;
- S_o é a concentração de substrato fora do biofilme, na massa líquida;
- S_c é a concentração de substrato na matriz celular;
- S_i é a concentração de substrato constante (valor limite).

Figura 3.5: Potencial de substrato (concentração) dentro do biofilme, segundo WILLIAMSON, McCARTY (1976b).

Andrews e Trapasso apud VIEIRA (1989) estudaram a variação da espessura do biofilme em função do tamanho das partículas suporte, incorporando a influência da concentração de substrato presente no sistema avaliado. Admitiram que a espessura do biofilme seria ideal, se fosse maior na entrada do reator, onde é maior a disponibilidade de substrato, e menor na saída, devido a escassez de substrato.

3.6 Carvão ativado

A ativação do carvão é obtida expondo-se carvão a um gás oxidante a altas temperaturas. Este gás aumenta a estrutura porosa, aumentando a superfície relativa e absoluta do carvão original. É considerado carvão em pó os menores que 0,1 mm, acima desse valor é considerado granulado. NG et al. (1988).

Segundo BERGER (1987), durante a última década, as unidades de processo ganharam a aceitação para a remoção de biorefratários e compostos orgânicos tóxicos usando adsorção por carvão ativado granulado.

O carvão ativado é utilizado em Estação de Tratamento de Águas de Abastecimento na remoção de compostos metanoclorados, em filtros de água domésticos, na remoção de odores (filtro de geladeira) e tem sido empregado em conjunto com populações microbianas no tratamento biológico de resíduos.

Quando associado a microrganismos, o carvão ativado os protege da carga de choque através de uma rápida adsorção das substâncias tóxicas dentro de seus poros, que posteriormente são desorvidas lentamente, possibilitando a metabolização a baixa concentração. Este fenômeno é chamado biorregeneração (KIN et al., 1986).

Os compostos adsorvidos desorvem-se até a concentração superficial equivaler a capacidade de adsorção, se esta for

reversível. E a biorregeneração ocorre quando os compostos desorvidos são transportados para o biofilme pelo gradiente de concentração reverso (KIN et al., 1986).

A combinação bem sucedida do carvão ativado e bactérias é devida mais ao fato de serem complementares nos tipos de moléculas que removem e devida a biorregeneração, que ao fato do carvão servir como meio suporte para o crescimento microbiano. Como se sabe em substratos diluídos qualquer superfície estimula o crescimento microbiano.

Em geral, a adsorção é favorecida quando os contaminantes possuem alto peso molecular, tem solubilidade limitada, são não polares e contém grupos funcionais (BERGER, 1987). Compostos aromáticos, geralmente, tem mais afinidade com o carvão que os compostos alifáticos. Mas, os primeiros tendem a ser resistentes a biodegradação. Já os substratos comuns as bactérias (sacarídes, hidróxi e aminoácidos) são fracamente adsorvidos pelo carvão (ANDREWS, TIEN, 1981).

Embora as bactérias sejam muito maiores que os micro poros do carvão ativado, sua atividade (tanto na fase líquida como seu crescimento como biofilme na superfície do carvão) reduz a concentração de compostos orgânicos biodegradáveis na superfície do carvão. Então, as moléculas tendem a se desorverem dos poros e difundirem em direção às bactérias (ANDREWS, TIEN, 1981).

Rizzo apud BERGER (1987) classificou os compostos orgânicos passíveis de adsorção em carvão ativado. São estes: solventes aromáticos (benzeno, tolueno); ácidos aromáticos (ácido benzóico); surfactantes (azul de metileno, tintas textéis); solventes clorados (percloroetileno); combustíveis; aminas aromáticas e alifáticas de alta massa molecular (anilinas) compostos aromáticos clorados e polinucleados (DDT, clorobenzeno, naftaleno) e fenóis.

O leito de carvão ativado expandido/fluidificado possui a vantagem de permitir que os sólidos suspensos maiores que 5 mm passem pela coluna. Mas, possuem a desvantagem de possíveis perdas da zona de transferência e perdas de carvão por arraste.

Nas indústrias que utilizam carvão ativado na remoção física de resíduos fenólicos, o tempo de contato superficial é de 23 a 30 minutos, mas, há referência de tempo de contato de até 800 minutos (BERGER, 1987). Sckhultz e Keinath apud KIN et al. (1986) indicaram que o fenômeno de adsorção e a subsequente biorregeneração foi o principal mecanismo para a remoção de fenol em seus trabalhos.

NG et al. (1988) estudaram se a metanogênese poderia ser aumentada com a adição de carvão ativado granulado no metabolismo anaeróbio de etanol na presença de inibidores, incluindo o fenol. Foi observado que a adição de carvão ativo (500 mg/l a 4000 mg/l) aumentava a produção de biogás. Mas, a eficiência foi maior até a concentração de 1000 mg/l, e os autores concluíram que: 1º) poderia haver outro(s) mecanismo(s), com exceção da adsorção de inibidores, responsável pelo efeito de uma maior produção de biogás. 2º) a adição de carvão ativo pode resultar na adsorção de substratos (i.e. ácidos orgânicos) e nos produtos finais do metabolismo anaeróbio. Deste modo, o carvão apesar de adsorver substratos inibidores, também, adsorveria substratos necessários ao desenvolvimento bacteriano pleno.

Existem diferentes tipos de carvão ativado, por exemplo, WESTERMARK (1975) utilizou 4 diferentes tipos (Filtrisorb 400, WV-G, WV-L e Darco) que variam na densidade aparente, na porosidade, na distribuição do tamanho dos poros. URANO et al. (1991) estudaram a adsorção de compostos organoclorados por diferentes tipos de carvão, cujos volumes totais de poros variavam de 0,63 a 1.7 cm³/g. Podem variar, no pH como os utilizados por NG et al. (1988) (Westvaco Nuchar SA-15) nos estudos da adição deste no tratamento anaeróbio, cujo pH

variava de 3 a 6 e carvão com caráter alcalino, como o utilizado neste trabalho, que possui pH 9,07 como indicado pelo fabricante.

O carvão ativado é capaz de adsorver um amplo espectro de compostos tóxicos a níveis bastante baixos, mas a capacidade de adsorção de fenol deve ser diferente para cada tipo de carvão, assim como, a capacidade de regeneração que varia com o tipo de composto. Segundo ANDREWS, TIEN (1981) estudos na Syracuse University mostraram que a adsorção de fenol em carvão Darco é, apenas, 50% reversível enquanto que o ácido valérico é completamente reversível. Fan et al. (1990) estudando a difusão de fenol em biofilmes formados em carvão ativado, verificaram que o coeficiente de difusão de fenol foi 8 vezes maior em carvão nunca colonizado que naqueles que já serviram como meio suporte. Consideraram que poderia haver a possibilidade de que a remoção do biofilme não foi completa e a possível permanência do biofilme poderia conferir uma adicional resistência a transferência de massa.

A natureza físico-química de um adsorvente pode ter efeitos profundos sobre a velocidade e a capacidade de adsorção (Frukin apud CORSEUIL, LUCA, 1984). Para explicar as relações observadas associadas com a adsorção de materiais em solução pelo carvão, é essencial considerar a estrutura física deste, uma vez que o tamanho e distribuição dos capilares (microporos) e os canais ou intertícios (macroporos) possuem papel importante no processo de adsorção (Weber apud CORSEUIL, LUCA, 1984).

Os fatores que influenciam na adsorção incluem as características físico-químicas do carvão ativado: área superficial, tamanhos dos poros, composição química, etc; e as características físico-químicas do adsorbato: tamanho molecular, composição química, polaridade molecular, etc.

Segundo CONSEUIL, LUCA (1984) algumas características devem ser avaliadas para determinar a possibilidade de uso do carvão ativado em uma aplicação particular, são estas:

- área superficial (m^2/g): quanto maior a área superficial, maior é a adsorção;
- densidade aparente (g/ml): uma medida de regenerabilidade de um carvão;
- densidade real (g/ml): usada para determinar a quantidade de carvão necessária para realizar um dado trabalho;
- tamanho efetivo, diâmetro médio da partícula, coeficiente de uniformidade: usados para determinar as condições hidráulicas de uma coluna adsorvente;
- volume de poros (%): pode ser usado para determinar a adsorbabilidade de um resíduo particular;
- número de abrasão (%): usado para checar os efeitos do uso do carvão;
- número de iodo (mg/g): um parâmetro importante de ser determinado, porque mede a quantidade de microporos e a capacidade do carvão em adsorver substâncias de baixo peso molecular, orgânicas e inorgânicas;
- número de melado, valor e índice de descoloração (mg/l): para a indicação de adsorção de substâncias de alto peso molecular.
- teor de cinzas (%): mostra os resíduos do carvão ativado (após calcinação, Nota da Autora)
- tamanho do poro (Å): usado para obter um carvão que possa adsorver moléculas específicas.

3.6.1 *Algumas considerações sobre a metodologia de caracterização porosimétrica do carvão ativado utilizado*

De acordo com a apostila de aula "Métodos experimentais de análise de materiais" (Laboratório de Materiais, IFQSC-USP) os métodos que determinam a porosimetria de um dado material são fundamentados na teoria abaixo resumida:

As moléculas superficiais de um sólido estão ligadas numa extremidade às moléculas internas do mesmo e têm ligações incompletas na outra extremidade. A fim de satisfazer este desbalanço das forças moleculares e atômicas, as moléculas superficiais atraem gás, vapor ou moléculas de líquido. Este fenômeno é conhecido como adsorção. O fenômeno de adsorção pode ser o resultado de um processo químico ou físico, dependendo do sistema envolvido e da temperatura empregada. A adsorção física (de Van der Waals) é o resultado de uma interação fraca ao contrário da quimisorção que demanda uma alta temperatura para remoção parcial do material adsorvido.

O melhor método para se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. Basicamente as técnicas de adsorção de gás envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície a ser medida. O número de moléculas necessário para formar esta camada pode ser calculado através do volume requerido para formar a camada e como a área ocupada por molécula é conhecida, a área superficial do material do material estudado pode ser determinado. Os tratamentos teóricos para o cálculo da área superficial mais utilizados são o BET e o de Langmuir. No tratamento de Langmuir toma-se a adsorção como um processo químico e assume-se que as moléculas são adsorvidas em uma única monocamada. Na teoria BET, assume-se como conceito básico que as forças ativas na condensação de vapores são as responsáveis pela energias de ligação na adsorção

de multicamadas. Este ultimo método é considerado o mais adequado com o comportamento experimental.

Experimentalmente, a adsorção de uma quantidade conhecida de gás (cuja área é conhecida) é usada na obtenção de isotermas de adsorção (pelo gráfico da quantidade de gás adsorvido em função da razão da pressão de gás aplicada pela pressão de saturação) em uma dada temperatura. Através das isotermas é feito o cálculo da área superficial do material, após as devidas correções.

3.7 Compostos fenólicos

3.7.1 Caracterização

Os compostos fenólicos são, segundo NEUFELD, PALADINO (1985), os mono e poli-hidroxi derivados do anel aromático. São compostos que possuem um ou mais grupamentos OH- ligados diretamente ao anel aromático, e os mais comuns são o hidroxibenzeno (fenol ou ácido fênico), os difenóis, os catecóis, os cresóis e o naftol. São em geral sólidos, pouco solúveis em água, de cheiro forte característico. São tóxicos e têm ação "cáustica" sobre a pele. Apresentam caráter ácido, existindo na natureza na forma de essências em estruturas complexas, mas os fenóis mais simples são produzidos em escala industrial (FELTRE, YOSHINAGA, 1982).

O fenol, também conhecido como ácido carbólico ou ácido fênico, é cristalino, incolor, tóxico, corrosivo, pouco solúvel em água, sólido (ponto de fusão = 40.9°C; ponto de ebulição = 188.7°C). Nome oficial hidróxi-benzeno (C_6H_5OH , OH), e sua densidade é 1.0576 (20°C) (UNEP, 1984).

É mais fraco que os ácidos carboxílicos ($pK = 10$), sendo 100 mil vezes mais fraco que o ácido acético, entretanto, 1

milhão de vezes mais forte que o etanol e a água (STWART, 1969).

O caráter ácido do fenol é devido à estabilização por ressonância do ânion. As fórmulas de ressonância do fenol, com exceção das fórmulas de Kekulé, envolvem separação de cargas, isto é, a carga negativa do ânion fenolato está parcialmente localizada nos átomos de carbono aromático. As três formas com carga negativa nos carbonos do anel contribuem muito menos para o híbrido de ressonância do que a forma com oxigênio aniônico devido à eletronegatividade muito menor de carbono. Porém o caráter fracamente ácido do fenol pode ser atribuído principalmente a este tipo de delocalização de cargas. Além disso o grupo fenila apresenta o efeito indutivo de atrair elétrons. O resultado é que o ânion se estabiliza mais que a molécula neutra (STWARD, 1969; ALLINGER, ALLINGER, 1969) (Figura 3.6).

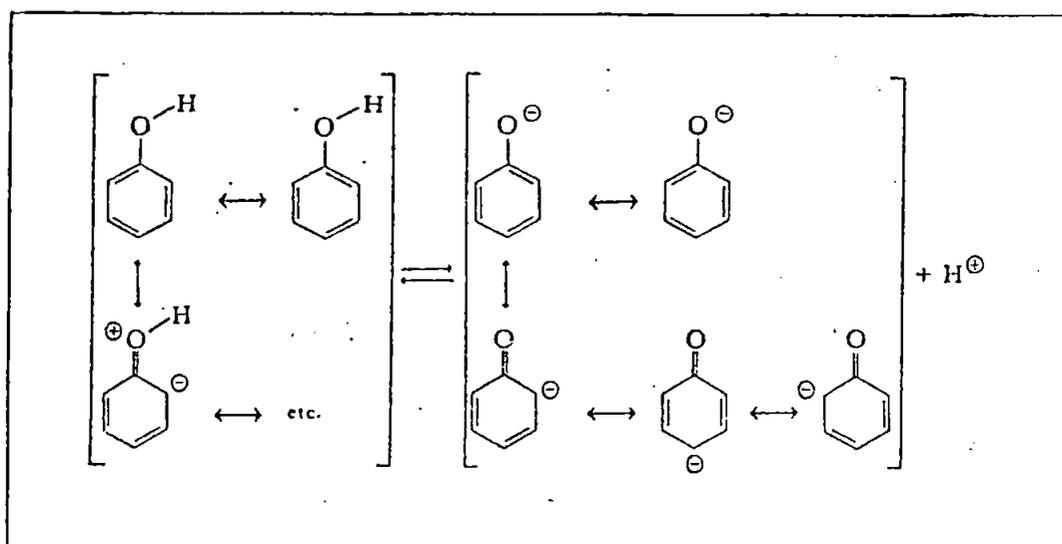


Figura 3.6: Fórmulas de ressonância do fenol (ALLINGER, ALLINGER 1969).

3.7.2 *Origen*

Os fenóis são introduzidos no meio ambiente como produtos sintéticos e naturais. Os sintéticos se originam principalmente da transformação da hulha em coque, de refinarias de óleos, de indústrias de pesticidas, indústrias químicas e farmacêuticas, manufaturas de madeiras e corantes, esgotos de hospitais e clínicas. Os fenóis de origem natural são formados a partir da vegetação aquática e terrestres e liberados no ambiente, principalmente pelas indústrias de polpa e papel.

Antes da 1ª Guerra Mundial quase todo o fenol manufaturado procedia da destilação do carvão. Contudo, já em 1962, menos de 5% do fenol produzido no mundo era desta procedência.

Os processos de fabricação do fenol podem ser divididos em dois grupos (STILLE, 1969; JONES, 1969):

- a) os que dependem da comercialização dos coprodutos;
- b) os que se limitam a produção de fenóis.

No primeiro grupo estão:

- sulfonação: usa benzeno como matéria prima e ácido sulfúrico, produzindo sulfato de sódio, que é escoado para indústria de papel, e fenol;
- hidrólise alcalina do clorobenzeno (método superado);
- peroxidação de cumeno: é o método mais moderno, produz acetona concomitantemente, 1/3 da produção mundial é por esta via (1 milhão t/ ano).

No segundo grupo estão:

- Rasching;
- oxidação do tolueno;
- oxidação de ciclohexano.

3.7.3 Utilização

A utilidade de compostos fenólicos é bastante ampla, como antissépticos, desinfetantes, biocidas e como antioxidantes, em várias aplicações químicas.

O fenol é principalmente usado para síntese de formaldeídos, e outras resinas sintéticas (UNEP, 1984). A Tabela 3.1. mostra o uso de alguns compostos fenólicos de acordo com GUERRART (1991).

Tabela 3.1 Usos de alguns compostos fenólicos

classe do composto	Usos
fenol	53% resinas fenólicas 8% bisfenol A 7% alquilfenóis 7% caprolactam 25% outros
cresóis	limpadores de metais desinfetante
resorcinol	flotação de minério corantes explosivos
hidroquinona	produtos fotográficos
nitrofenóis	tintas, explosivos
clorofenóis	preservantes de alimentos

fonte: GUERRART et al. (1991).

3.7.4. Efeitos sobre o homem e o meio ambiente.

Estudos de modelação em reservatórios de águas mostraram que todos os elementos do regime hidroquímico sofrem mudanças como o resultado da destruição biológica do fenol: diminuição na concentração de oxigênio, alta cromaticidade, variação na oxidabilidade e na alcalinidade e as águas agrirem mais o concreto. Esta desordem cria condições semelhantes

aquelas de reservatórios poluídos e resulta em mudanças que afetam a fitocenoses do crescimento de algas e fitoplâncton típicos de locais poluídos (Nesmeyanova apud UNEP, 1984). Ocorrem, também, mudanças nas bactérias do perifiton. Foi verificado que em concentrações de 500 mg/l as bactéria tiveram crescimento intenso, porém, homogêneo (Lapteva apud UNEP, 1984). De uma maneira geral, o comportamento da flora e fauna vai depender da concentração do fenol, que pode ser estimulante para uma dada espécie e tóxica para outra. Pode estimular a produção de oxigênio estimulando a fotossíntese como ocorre com *Chlorella vulgaris* a baixa concentração (Lukina apud UNEP, 1984) ou inibir (com 10 mg/l) a fotossíntese de diatomáceas e cianofíceas. Concentrações na faixa de 700 mg/l a 1400 mg/l causaram inibição total a fotossíntese (Kostyaeva apud UNEP, 1984).

Muitos trabalhos vêm objetivando determinar o limite de concentração de fenóis e seus homólogos em cursos d'água, uma vez que estes causam danos a fauna e a flora. Geralmente se considera que o limite máximo de toxicidade para peixes é de 1 a 10 mg/l (METCALF & EDDY, 1985). Segundo BRAYLE (1979), concentrações variáveis de 50 a 100 ug/l de fenóis podem produzir cheiro e sabor. Mas, se a água for clorada, bastam 5ug/l.

O fenol pode agir como um poluente que deteriora as qualidade organolépticas das águas (UNEP, 1984). Segundo GUERRART et al. (1991), de um modo geral os fenóis se decompõem rapidamente no ambiente aquático através de ação microbiana (principalmente *Pseudomonas* spp). Outros mecanismos incluem acumulação e metabolização por animais aquáticos, além da decomposição por radiação solar. Entretanto, deve-se considerar que o autor se referia a baixas concentrações de fenol.

Segundo ABREU (1985) no âmbito estadual, no Estado de São Paulo, o Decreto 8468 de 8/9/76 dispõem sobre o controle da poluição no meio ambiente (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 Padrões de qualidade de água e emissão vigentes no Brasil, relativos a fenol.

Padrões de qualidade da água:	
classe 1	virtualmente ausente
classe 2	0,001 mg/l
classe 3	0,001 mg/l
classe 4	até 1 mg/l
Padrões de emissão:	
Rios	0,5 mg/l
Rede	5,0 mg/l

Fonte: ABREU (1985).

O fenol é tóxico ao homem na concentração de 13 mg/kg corporal e 10 gramas no organismo é fatal. Após penetrar no organismo o fenol é transformado em sua maior parte antes de sua eliminação. O produto principal de transformação é o ácido fenilsulfúrico (C₆H₅.O.SO₃H) que é eliminado através da urina na forma de fenilsulfatos alcalinos, se forma igualmente pirocatecol e hidroquinona. Esta transformação se efetua essencialmente a nível de fígado. A urina atinge, então um tom escuro e pode tornar-se negra. O fenol é volátil e a concentração máxima tolerada no ar é de 5 ppm (FELLEMBERG, 1980) ou 19 mg/m³ (VILLALON, MONCLUIA, 1974).

3.7.5 Caninhos bioquímicos da degradação anaeróbia do fenol

Segundo EVANS (1977) os processos de degradação anaeróbia de compostos aromáticos na biosfera podem ocorrer por fotometabolismo (ARTHIORHODACEAE), via redução do nitrato (*Pseudomonas* sp. e *Moraxella* sp.) e por fermentação metanogênica (um consortium), no qual o núcleo benzeno é primeiramente reduzido e, então, clivado por hidrólise para produzir ácidos alifáticos utilizados no crescimento celular. Este processo pode ser utilizado pelas comunidades microbianas para catabolizar os poluentes com estruturas aromáticas produzidos pelo homem.

O esquema mostrado na Figura 3.7 mostra os caminhos bioquímicos da degradação anaeróbia de fenol. Este é degradado a ácido benzoico e ciclohexanol, e aí está o passo chave da degradação anaeróbia do fenol, a hidrogenação da estrutura aromática com a formação de alguns produtos alicíclicos como subprodutos intermediários (Chmielowski apud NEUFELD, 1980).

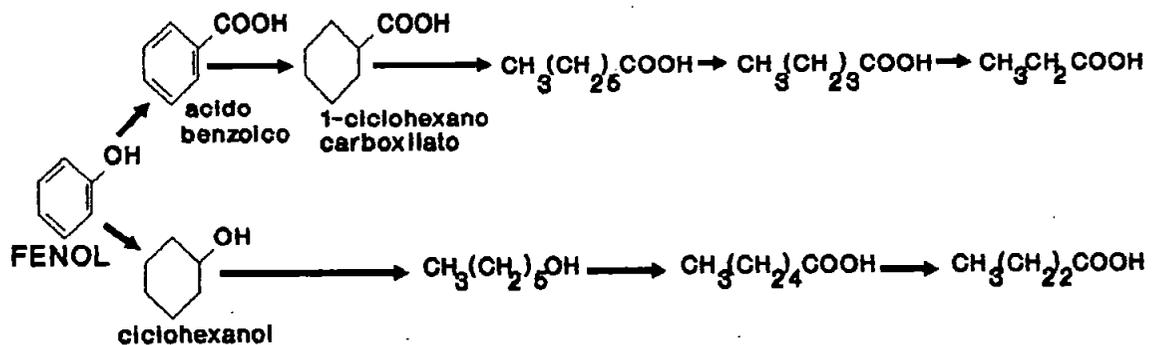


Figura 3.7: Caminhos bioquímicos da degradação anaeróbia do fenol segundo NEUFELD (1980).

3.7.6. Algumas considerações sobre os métodos de determinação de fenóis.

NEUFELD, PALADINO (1985) compararam a eficiência do método colorimétrico com o método por cromatografia gás-líquido para analisar fenóis. Utilizaram os seguintes procedimentos:

usando 15 diferentes fenóis, nas concentrações padrão de 1,25 mg/l e determinaram estas concentrações individualmente e em misturas, pelo método da 4-aminoantipirina a pH 7,9 e 10 e por cromatografia gás-líquido pelo método da injeção direta. Abaixo alguns resultados obtidos (Tabela 3.2).

Tabela 3.3 Comparação de resultados de determinação de fenóis pelos métodos colorimétrico e cromatográfico.

Composto	Método		cromatografia
	4-aminoantipirina		
	pH		
	7,9	10,0	
fenol	1,25	1,25	1,25
o-cresol	1,02	0,91	1,15
m-cresol	0,94	0,89	1,25
p-cresol	0,05	0,07	1,25

Fonte: NEUFELD, PALADINO (1985)

O método cromatográfico além de identificar individualmente uma mistura de compostos fenólicos é mais eficiente na determinação quantitativa. Entretanto, o método colorimétrico, ao menos nestas concentrações, é tão eficiente quanto o cromatográfico quando apenas se objetiva determinar a concentração de fenol simples (ácido fênico).

3.8 Tratamento de resíduos fenólicos.

A extração de fenóis para posterior reutilização depende da concentração destes no efluente e do seu valor econômico. Podem ser utilizados tratamentos térmicos por solventes específicos, por troca iônica, por adsorção ou por uma combinação destes processos (HALL, NELLIST, 1989).

Segundo SUIDAN et al. (1981), para se obter uma melhor eficiência de tratamento do despejo pode-se associar algum tipo

de tratamento biológico. O processo de lodos ativados é o mais utilizado, com eficiência de remoção de fenóis de até 99%; lagoas de estabilização, lagoas aeradas, filtros biológicos e irrigação também, são usados. A restrição principal dos processos aeróbios reside nas necessidades de longos períodos de aeração, consumo elevado de energia, e a instabilidade do processo às mudanças de composição e carga.

NAMKOONG et al. (1989) estudaram o efeito da adição de fenóis no solo, verificaram um aumento significativo da atividade microbiana no solo, constatado através do aumento da quantidade de ATP no solo, relacionado com a remoção de fenol, cuja taxa alcançou em média, 59,3 mg/kg.dia.

SHIEH, RICHARDS (1988) estudaram a cinética de tratamento de fenóis (fenol, cresóis e catecol) em lodos ativados anoxi e verificaram que o modelo cinético foi semelhante ao de lodos ativados convencional.

A degradação anaeróbia de compostos fenólicos tem sido estudada em reatores de bancada, filtros anaeróbios, reatores de mistura completa e reatores de leito fluidificado e expandido, em escala de laboratório ou em unidades piloto.

Segundo NEUFELD (1980), Chimielowski, em 1964, foi quem primeiro descreveu a digestão anaeróbia de fenol, catecol e resorcinol. Até 1973 os caminhos bioquímicos da degradação do fenol foram estabelecidos, baseados nos trabalhos de Chimielowski, em 1965, Keith, em 1973 e William e Evans, em 1973. O significado da adaptação e do enriquecimento das culturas foi enfatizado por Healy, Yong apud SUIDAM et al. (1988).

SUIDAN et al. (1981) utilizaram filtro de carvão ativado para degradar fenóis: catecol e o-cresol nas concentrações de 200 a 1000 mg/l, em dois bioreatores, operando a 35 °C e verificaram que, inicialmente, nos primeiros 140 dias, a remoção foi via adsorção no carvão ativado. O catecol foi

degradado depois a metano, mas o o-cresol não, apesar de não inibir a metanogênese a partir de outros carbono nutrientes. Observaram, também, a biorregeneração do carvão ativado.

Segundo WANG et al. (1986), Suidan e Khan utilizaram, com sucesso, reator de leito fluidificado de carvão ativado no tratamento de fenóis.

A cinética de degradação do fenol foi inicialmente estudada por NElfELD et al. (1980), mas, os resultados obtidos nos trabalhos mais recentes contradizem os seus quanto a taxa de utilização específica máxima (686 mg/l).

No trabalho de SUIDAM et al. (1988), a estabilidade do sistema é analisada sob o ponto de vista da cinética de inibição, tendo sido encontrado os seguintes coeficientes cinéticos:

- * $k=0,0277 \text{ h}^{-1}$, (taxa máxima de utilização específica de substrato) ocorre com a concentração de fenol de 3,3 mg/l;
- * $K_s=0,03 \text{ mg/l}$, (coeficiente de velocidade média);
- * $K_i=363 \text{ mg/l}$, (constante de inibição);
- * $Y=0,16 \text{ mg SSV/mg de Fenol}$, (coeficiente de produção celular);
- * $b=0,0008 \text{ h}^{-1}$, (decaimento bacteriano).

BLUM et al. (1986) aplicaram testes que avaliam a toxicidade e o potencial de biodegradabilidade a metano de vários compostos fenólicos utilizando pequenos reatores de bancada a 35 °C. Esses autores verificaram que 91% de 1000 mg/l de fenol; 83% de 500 mg/l de resorcinol; 100% de 500 mg/l de catecol, foram degradados à metano e CO₂. Foram utilizados filtros anaeróbios com 18 horas de tempo de detenção hidráulico e obtiveram eficiência de 99% de remoção de fenol.

FEDORAK, HRUDEY (1986) trataram fenóis em um sistema de cultura semi-contínua de 50 ml com resíduo de mineração de carvão

que continha fenol, p-cresol e m-cresol, em um período de 188 dias, nas concentrações de 150 a e 300 mg/dia, a tempos de detenção hidráulico de 12,5, 6,7 e 25 dias.

FEDORAK, HRUDEY (1987) estudaram a inibição da degradação anaeróbia por fenóis e resíduos de coqueria. Verificaram que a adição de carvão ativado em recipientes de 158 ml na concentração de 2500 mg/l promoveu a metanogênese a partir de 410 mg/l de fenóis, apesar desta ser menor que a prevista para a conversão completa dos compostos fenólicos adicionados.

WANG et al. 1986, operaram um reator anaeróbio de leito expandido com tempo de detenção hidráulico da ordem de 1,0 dia, por um período de 588 dias durante o qual foram utilizados, para quatro condições de equilíbrio dinâmico, nas concentrações de fenol: 358mg/l, 716mg/l, 1432mg/l, 2864 mg/l, com remoção de DQO de 99,9%, 92%, 93% e 80%, respectivamente. Foram usados como leito carvão ativado granular, à temperatura de 35°C. Os autores concluíram que este tipo de reator permite remoção de fenol próxima a 100%, quando a carga aplicada a uma dada superfície estiver na faixa entre 0,028 e 0,23 mg DQO/cm².dia.

WANG et al. (1991) estudaram a inibição da metanogênese por fenóis (fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona, 2-clorofenol, 3-clorofenol, 4-clorofenol, 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol) pelo ensaio de toxicidade anaeróbia de Owen que mede o efeito adverso de uma substância qualquer na metanogênese predominante, isto é, a produção de metano via utilização do acetato. Concluíram que a metanogênese foi progressivamente inibida de acordo com o aumento da concentração dos fenóis adicionados que variou de 25 mg/l a 10000 mg/l. A concentração que inibiu 50% da atividade metanogênica via acetato foi de 1250 mg/l fenol, 2250 mg/l catecol, 2900mg/l hidroquinona, 2750 mg/l resorcinol, 150 mg/l 2-clorofenol, 250 mg/l 3-clorofenol, 550 mg/l 4-clorofenol, 15mg/l 2-nitrofenol, 10 mg/l 3-nitrofenol, 10 mg/l 4-nitrofenol.

3.9 O tratamento de substratos inibidores.

KARHADKAR, et al. (1989) afirmaram que o tratamento biológico de substratos inibidores apresentam uma variedade de dificuldades no projeto e operação de processos de tratamento. As dificuldades, geralmente, começam a partir da existência de dois estados estacionários de operação, um estável e outro instável, para a remoção de substrato e crescimento de biomassa. Para se obter sucesso, o sistema deve ser projetado para manter o reator dentro de uma faixa de estado estacionário.

GRADY Jr (1990) afirma que apesar da disposição de sistemas de tratamento biológico para degradar resíduos tóxicos e, de muita informação geral ser disponível, há pouco conhecimento quanto a cinética que possa ser usada por engenheiros na tomada de decisões sobre as alternativas do processo. Afirma, contudo, que informações sobre a cinética do processo pode ser obtida a partir de estudos de biodegradação, nos quais os compostos tóxicos de interesse servem como fonte única de substrato para o crescimento microbiano.

3.10 Experimentos fatoriais.

Existem métodos estatísticos que permitem avaliar o efeito de diferentes fatores combinados em um mesmo experimento, facilitando o trabalho por reduzir o número de experimentos, e por realiza-los concomitantemente.

Neste trabalho foram utilizadas técnicas de planejamento fatorial nos ensaios de adsorção de fenol pelo carvão ativado para se verificar a ação de diversos fatores (variáveis), como pH, granulometria, etc. avaliando o efeito de cada fator isolado e a possibilidade de antagonismo ou sinergismo entre estes.

Muitos experimentos requerem o estudo dos efeitos de dois ou mais fatores e a interação entre estes. O planejamento fatorial é, em geral, eficiente para alcançar estes objetivos. No planejamento fatorial, o efeito de um número de diferentes fatores são investigados simultaneamente. Um dado tratamento consiste de dados combinados que podem ser formados a partir dos diferentes fatores (COCHRAN, COX, 1957).

Chama-se fator cada tratamento básico e, o número de possíveis formas de um fator é chamado nível (COX, 1958). O planejamento fatorial possui muitas vantagens, permite verificar o efeito de um dado fator sob diferentes níveis, assim como verificar a existência ou não de interação significativa (estatisticamente) entre os fatores nos seus diferentes níveis. Isto é, um experimento pode verificar os efeitos de vários fatores ao mesmo tempo, avaliando a interação entre os fatores, e constatando, ainda, se diferentes níveis de um dado fator interagem com os diferentes níveis de outros fatores (MONTGOMERY, 1976). Exemplificando: desejando-se saber o efeito do pH e temperatura sobre o consumo de um dado substrato, a temperatura e o pH são fatores (variáveis) e pode apresentar dois, três... n_j, níveis, como, pH 6, 7, etc; temperatura 22 °C, 47 °C, etc.

O experimento fatorial é completo quando inclui todas as combinações possíveis, de todos os fatores e níveis senão é dito incompleto ou fracionado.

Para se alcançar os resultados de um experimento fatorial, um pesquisador seleciona um número fixo de níveis para cada um dos fatores e então obtém os possíveis tratamentos com todas as possíveis combinações. Se há l_1 para a primeira variável, l_2 para a segunda, ... e l_k para a k variável, um arranjo completo de $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$ tratamentos é chamado de planejamento fatorial. Exemplificando: se um dado experimento, conter 4 variáveis: pH, tempo de reação, temperatura e concentração de

substrato em dois níveis, nos níveis 6 e 9 para o pH ; tempo de reação 2 e 7 horas; temperatura de 20 e 40 °C e concentração de substrato 1 e 11 mg/l, obtém-se o fatorial 2^4 que é igual a 16 tratamentos (BOX et al. 1978). Este experimento pode ter *confundimentos* e ser fracionado de modo a reduzir o número de tratamentos, o que facilita os procedimentos de obtenção de resultados. Exemplificando: o fatorial 2^4 pode ser reduzido a 2^{4-1} , o que resulta em 8 tratamentos.

Por convenção, adota-se a seguinte notação: os fatores são identificados por letras minúsculas e os níveis por sinais de menos (-) e mais (+) Supondo um fatorial 2^3 significa dois níveis para cada um dos 3 fatores (Tabela 3.4).

É a partir dos resultados obtidos (respostas dos tratamentos) que se obtém os efeitos principais e os efeitos de interação entre os fatores por análise de variância.

Tabela 3.4 Planejamento fatorial completo 2^3

tratamento no.	condição		
	fator a	fator b	fator c
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

4. METODOLOGIA

4.1. Experimentos propostos

Este trabalho envolveu o estudo de remoção de fenol em reator de leito fluidificado de carvão ativado. Entretanto, além do desenvolvimento e operação da unidade experimental (reator de leito fluidificado), alguns ensaios adicionais foram realizados, para se obter melhores informações sobre o processo de digestão anaeróbia no tratamento de fenol e o uso de carvão ativado. Deste modo, o trabalho proposto envolveu:

- * Caracterização porosimétrica do carvão ativado utilizado como meio suporte no reator de leito fluidificado e em um reator de bancada.
- * Ensaio para verificação de adsorção seletiva de nutrientes (minerais e metais traços) pelo carvão ativado utilizado nos reatores de leito fluidificado e de bancada.
- * Ensaio para verificação de adsorção de metano pelo carvão utilizado nos reatores.
- * Ensaio para verificação do efeito da adsorção de fenol em função da concentração de carvão ativado.
- * Ensaio fatorial fracionado e confundido para verificação do efeito de diversas variáveis, tais como, pH, temperatura, granulometria, nutrientes, etc. sobre a adsorção de fenol pelo carvão ativado.
- * Ensaio de toxicidade de diferentes concentrações de fenol sobre a atividade das bactérias metanogênicas utilizando lodo de mesma procedência daquele utilizado no reator de leito fluidificado e nos reatores de bancada.

- * Ensaio de toxicidade do fenol em dois tipos de lodo. Lodo proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, São Paulo-SP e lodo proveniente de reator UASB em escala de laboratório alimentado com esterco suíno.

- * Acompanhamento de dois reatores convencionais de bancada com alimentação de batelada; um com e outro sem carvão ativado, utilizando fenol como fonte de carbono e os mesmos nutrientes aplicados ao reator de leito fluidificado, e inóculo de mesma procedência.

- * Avaliação do desempenho do reator anaeróbio de leito fluidificado de carvão ativado, através do acompanhamento dos parâmetros de controle.

- * Ensaio de atividade das biopartículas formadas no reator de leito fluidificado de carvão ativado.

4.2. Características do fenol utilizado

O fenol utilizado, de qualidade p.a., apresenta cor cristalina, dissolve-se facilmente à temperatura ambiente na concentração de 5 g em 100 ml de água até valor próximo do ponto de saturação (6,7 g/100 ml, a 16°C). Por este motivo a solução foi sempre preparada nas concentrações de 1 g/l como padrão ou 5 g/100 ml para alimentação. Por ser altamente tóxica, a preparação da diluição deste, requereu equipamento de segurança (mascara de proteção contra gases e luvas).

Apesar da necessidade de diluição para a determinação da concentração de fenol, uma vez que este, em concentrações acima de 5 mg/l, que introduz desvios nos resultados, os valores de concentração de DQO obtidos, tanto pelo método colorimétrico, como pelo método titulométrico, foram compatíveis com as estimativas obtidas a partir da determinação da demanda teórica de oxigênio.

Considerando que a concentração de DQO teórica é de 83 % da demanda teórica de oxigênio (ThOD) e cerca de 70% desta corresponde a concentração DQO obtida nos testes colorimétricos de DQO, para o fenol:

ThOD = 340 g/l por mol de fenol

DQO teórica = 282,6 g/l por mol de fenol

DQO estimada para testes rápidos = 238,3 g/l por mol de fenol.

Pelos procedimentos analíticos, 1 mg de fenol apresenta em média a concentração de DQO de 2,42 mg/l

Desta forma:

94g (massa molecular do fenol), correspondem a 238g DQO

então:

1 mg de fenol = 2,53 mg DQO.

Isto indica que o fenol nas concentrações utilizadas não interfere na metodologia de determinação de DQO.

4.3 Características do carvão ativado utilizado

O carvão ativado utilizado foi doado pela Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda., Urussanga, SC, é do tipo TV 190-G, granulometria 80x30 mesh, área específica maior que 1000 m²/g, densidade aparente 0,35, número de Iodo 928 mg/g, cinzas 4,38%, abrasão 83,5%, umidade 3,8% e pH 9,07 conforme indicação do fabricante. O carvão foi macerado e passado em peneiras (retido entre 2,38 e 1,00 mm), para alcançar o tamanho requerido para os meios suporte de reatores de leito fluidificado (HENZE, HARREMOES, 1983) e sofreu tratamento como indicado por WANG et

al. (1986): foi lavado com água deionizada e seco a 110°C, por 48h.

Foi utilizado o mesmo carvão ativado nos ensaios de adsorção, no reator de bancada e no reator de leito fluidificado. Apenas nas análises porosimétricas é que foi usado, também, carvão como recebido do produtor.

Para verificar a basicidade do carvão, foram adicionados 20 ml de carvão ativado em 80 ml de água destilada. Após agitação por 10 minutos essa suspensão apresentava pH próximo à 9,4. Foi-se adicionando H₂SO₄ 0,021 N até ≈ 30 ml e o indicador do medidor de não se movia, mostrando sua capacidade de adsorver e/ou neutralizar ácidos.

4.4. Características do despejo sintético

Na preparação de despejo líquido do reator de leito fluidificado e dos reatores de bancada utilizou-se fenol como fonte de carbono, solução de nutrientes e solução de metais traços baseando-se no trabalho de WANG et al. (1986). Todas as soluções nutrientes como as soluções de cátions metálicos foram preparadas a partir de soluções estoques e diluídas em água bruta para utilização de 1 a 2 dias (Tabela 4.1).

4.5. Características do inóculo utilizado nos reatores de bancada e de leito fluidificado e nos ensaios de toxicidade

Ensaio de toxicidade

No Ensaio de toxicidade I foi utilizado como inóculo, lodo em digestão proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, SP.

Tabela 4.1. Composição da água residuária sintética (mg/g DQO aplicado).

Componentes	Quantidade (mg)
<u>Solução nutriente</u>	
KH ₂ PO ₄	125,85
Na ₂ HPO ₄ .H ₂ O	95,65
(NH ₄) ₂ SO ₄	61,01
(NH ₄)Cl	120,00
CaCl ₂ .2H ₂ O	67,98
MgCl ₂ .6H ₂ O	93,72
<u>Solução de metais</u>	
FeCl.6H ₂ O	9,35
MnCl.2H ₂ O	10,85
CoCl ₂ .2H ₂ O	7,90
NaB ₄ O ₇ .10H ₂ O	4,40
Na ₃ citrato	44,20
(NH ₄) ₈ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	8,00
ZnCl ₂	10,27
CaCl ₂ .2H ₂ O	10,20

Fonte: WANG et al. (1986), modificado.

No Ensaio de Toxicidade II foram utilizados dois tipos de lodo: lodo em digestão da Estação de Tratamento de Esgoto de Baruerí, SP; e lodo proveniente de reator UASB, em escala de laboratório, alimentado com esterco suíno.

Reator de leito fluidificado

Inicialmente adicionou-se 1,5 l de lodo proveniente do biodigestor, tipo indiano, da Fazenda do Urso, São Carlos, SP, junto com conteúdo ruminal proveniente de animais abatidos no abatedouro do Município de Ibaté, SP, na proporção de 3:1, respectivamente. Este material inoculante apresentou concentração média de SSV de 2,37 g/l, DQO de 1,28 g/l, alcalinidade total de 383 mg CaCO₃/l e pH 7,2. Devido a uma falha de instalação, ocorreram vazamentos com perda total do lodo adicionado e, decidiu-se, então, adicionar 1,5 l de lodo de esgoto em digestão proveniente da E.T.E. de Baruerí, SP. Este lodo apresentou as seguintes características: concentração média de SSV de 21,22 g/l, DQO (centrifugada e filtrada) de 461 mg/l, alcalinidade

total 3193 mg CaCO₃/l, acidez de 152 mg ácido acético/l, fosfatos totais de 71,42 mg/l, nitrogênio total (NTK) 431,2 mg/l e pH 7.9. Entretanto, ocorreu a clarificação deste lodo adicionado, então, providenciou-se a adição de novo lodo (21), de mesma procedência, que apresentou as seguintes características: concentração de SSV de 20,78 g /l, concentração de DQO (centrifugada e filtrada) de 483 mg/l, alcalinidade total de 3003 mg CaCO₃/l e acidez de 162 mg ácido acético/l. Este último foi, também, utilizado nos reatores de bancada.

4.6 Métodos analíticos

Concentração de fenol

A determinação da concentração de fenol segue o método colorimétrico 4-aminoantipirina proposto pelas Normas Técnicas da Companhia de Tecnologia e Saneamento Básico (CETESB), NT-07, a pH 10,0, sem destilação prévia (CETESB, 1990).

O método da 4-aminoantipirina foi inicialmente proposto por Emerson, em 1943, como um novo método colorimétrico para a determinação quantitativa de fenóis, no qual, o oxidante alcalino em uma solução de pH suficientemente alto favorece o vermelho de antipirina (ETINGER et al., 1975).

O método da 4-aminoantipirina foi modificado devido as condições laboratoriais. O método propõe a utilização de um volume de amostra (1000 ml) maior que o usualmente disponível no trabalho experimental, ao qual é adicionado ácido fosfórico e sulfato de cobre, tanto para a preservação da amostra como, também para eliminação de interferentes, e subseqüente processo de destilação.

Como não foi possível a utilização de um destilador, foi realizado um teste para se verificar a interferência dos nutrientes e metais traços adicionados no resíduo sintético,

assim como, a interferência da água não tratada usada na alimentação de todos os reatores, e a utilização de volumes menores, uma vez que o método requer apenas 100 ml do volume inicial de amostra.

Foram preparadas a partir de uma solução padrão de 1g/l duas concentrações conhecidas de fenol, 1 ml/l e 5 ml/l nas seguintes condições:

- com água destilada (padrão)
- com água destilada com nutrientes e metais traço
- com água bruta
- com água bruta, nutrientes e metais traço.

Os resultados obtidos nos procedimentos analíticos indicaram que não ocorreram interferências.

As determinações da DQO, de sólidos suspensos totais fixos e voláteis, de nitrogênio total e amoniacal, de fósforo total, de alcalinidade, de acidez, e as medidas de pH seguem o STANDARD methods for the examination of water and wastewater (1984).

Medida de pH

Utilizou-se o método potenciométrico, como, também, papel indicador de pH universal (Merck).

Alcalinidade e acidez

Utilizou-se o método potenciométrico, de titulação direta.

Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

O método utilizado se baseia na oxidação da matéria orgânica por uma mistura em ebulição de dicromato de potássio e

ácido sulfúrico. Método colorimétrico.

Temperatura

Inicialmente as medidas de temperatura ambiente e da temperatura do reator de leito fluidificado foram feitas com termômetros comuns. Após a Fase III do reator de leito fluidificado a temperatura ambiente foi medida em termômetro de máxima e mínima.

Para os reatores de bancada foi utilizado um termômetro comum (temperatura ambiente).

Sólidos Suspensos totais fixos e voláteis

Utilizou-se a metodologia gravimétrica padronizada, filtração em membrana e resíduos totais e fixos determinados a 103° C e 550°C, respectivamente.

Para lodos utilizou-se a metodologia do Instituto Paulista de Tecnologia (IPT), em que 20 ml de amostra foram centrifugados a 4000 rpm durante 20 minutos e os resíduos, descartado o sobrenadante, foram secos em estufa (103°C) e calcinados em mufla (550°C) para determinação de SST e SSF respectivamente.

Nitrogênio total

Utilizou-se o método de determinação de nitrogênio na forma de amônia.

Nitrogênio amoniacal

Utilizou-se o método de Nesslerização com destilação prévia.

Fosfatos

Utilizou-se o método colorimétrico do ácido ascórbico.

Volume de gases

A determinação do volume de gases foi efetuada por deslocamento de líquido nos reatores de bancada e no reator de leito fluidificado, utilizando NaOH (4%) e solução salina acidificada (NaSO₄, 25% ; H₂SO₄, 5%) respectivamente. Para os ensaios de toxicidade e atividade específica utilizou-se um manômetro de mercúrio, em que o volume de gás correspondia ao volume succionado necessário para igualar a pressão interna do frasco com a do ambiente.

4.7 Determinação da composição dos gases produzidos

A determinação do volume de metano e dióxido de carbono produzidos foi feita utilizando cromatógrafo a gás marca GOW MAC equipado com detector de condutividade térmica. Os parâmetros do instrumento e as condições de operação estão na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros do instrumento e condições de operação do cromatógrafo para determinação dos gases produzidos.

=====	
<u>Coluna:</u>	
Poropak Q	
2,0 m de comprimento	
1/4" de diâmetro	
<u>Temperatura:</u>	
Detector	70 °C
Vaporizador	70 °C
Coluna	70 °C
Gás de arraste:	
Hidrogênio SS	24 ml/min.
<u>Corrente:</u> 150 mA	
=====	

A área dos picos dos gases detectados foi corrigida por fatores de correção obtidos pelo método resposta térmica relativa (RTR) (Ciola apud BALDOCHI 1990). Divide-se a área obtida pela RTR que é constante para cada tipo de gás. "Ar" = 41, CH₄ = 36 e CO₂ = 48.

A área corrigida é dada por:

$$\text{Área corrigida} = \text{área do gás obtida no cromatograma} / \text{RTR}$$

a porcentagem em volume é dada por:

$$\% \text{ volume} = \text{área corrigida} / \Sigma \text{ das áreas corrigidas} * 100$$

4.7.1 Conversão do volume de gases para as condições padrão de temperatura e pressão.

O volume do gás produzido e o conteúdo de metano nele presente foram corrigidos às condições normais de temperatura e pressão (cntp) a temperatura de 0°C, a pressão atmosférica de 1 atm pela equação geral dos gases. O fator de correção de pressão parcial de gases em função da altitude é dado por SCHAFFER (1984), tendo sido considerado a altitude onde se situa o laboratório indicada pela Escola de Engenharia de São Carlos, USP.

4.7.2 Cálculo da produção estimada de metano.

Nos ensaios de toxicidade e no ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado, as análises da composição dos gases foram realizadas em alguns dias durante o período de incubação. A partir da composição percentual dos gases nos frascos após as medidas dos gases produzidos (pressão interna do frasco igual a pressão externa do meio), foram feitos gráficos no sentido de verificar a diminuição gradativa (percentual) da atmosfera de N₂ e a produção de metano e CO₂. Isto foi feito na tentativa de detectar a ocorrência de troca gasosa,

principalmente, entre o frasco reator e a atmosfera presente no manômetro de mercúrio durante as medidas de gases ou devido a vazamentos pela tampa de borracha em uso contínuo.

Pelo percentual de metano presente nos frascos em dias isolados, estimou-se a produção percentual de metano durante todo o período de incubação. Isto foi feito através de ajuste de curva pelo método interativo, com valor inicial (tempo zero) conhecido ($Y_0 = 0$), ajustando para uma curva que possui uma assíntota horizontal. Para isto utilizou-se o Programa CAJUS desenvolvido pelo Prof. Dr. Edson Pereira dos Santos, Instituto Oceanográfico-USP.

A estimativa da produção volumétrica acumulada de metano em função do tempo foi obtida a partir da curva do percentual de metano produzido em função do tempo (dada pelo ajustamento) e pelo volume dos gases totais acumulados produzidos ao longo do tempo.

A produção máxima de metano foi obtida através do coeficiente angular da curva de metano acumulado, por método numérico. A partir desse coeficiente angular foi calculada a atividade específica máxima, através do seguinte sequencia de cálculo:

- conversão de coeficiente angular de ml/d para g/d;
- divisão do coeficiente angular (g/d) pelo SSV do lodo (g/l);
- transformação do valor obtido para ml (ml CH₄/g SSV.d⁻¹).

4.8 Determinação da espessura do biofilme

Para a determinação da espessura do biofilme aderido às partículas suporte, segue-se o método proposto por SENDER apud MARAGNO (1988), modificado.

Utilizou-se para esta determinação uma lupa com projetor de perfis (amplificador) CITOVAL 2, Jena, Carls Zeiss com aumento de 50 vezes. Amostras são retiradas ao longo da camada do leito, com a finalidade de serem constatadas variações na distribuição granulométrica e/ou diferença de espessura média de biofilme.

A imagem projetada de cada biopartícula íntegra de uma amostra era desenhada, a mesma biopartícula era submetida a imersão em "água sanitária" para remoção do biofilme, e após sucessivas lavagens desenhava-se o meio suporte através do mesmo procedimento adotado para as biopartículas. A área interna da imagem da biopartícula foi obtida através de planímetro.

A diferença entre diâmetro equivalente a biopartícula e ao meio suporte foi considerada como sendo a espessura do biofilme de cada amostra analisada e assim estimado o tamanho médio de biofilme em função da altura do leito, região superior (S), região do fundo (F) e a intermediária (M).

4.9 Determinação da velocidade de sedimentação das biopartículas do reator.

Em uma coluna de vidro transparente de 115 cm de altura e 3,6 cm de diâmetro interno, foi adicionada água destilada a temperatura ambiente de 28°C. Nesta coluna foram colocados carvão (o mesmo utilizado no reator) e biopartículas formadas durante o processo para determinar a velocidade de sedimentação deste, medindo-se o tempo de queda a 30 cm do fundo, considerando-se, apenas, os 20 cm iniciais. Assumiu-se a velocidade como constante nessa faixa. Não foi possível remoção do biofilme das biopartículas sem alterar a granulometria deste. Por isto não foi feita a determinação da velocidade de sedimentação para as partículas com biofilme removido.

4.10 Experimentos

4.10.1. Caracterização porosimétrica do carvão ativado utilizado.

Foram realizadas análises de porosimetria, utilizando os métodos de porosimetria de mercúrio e gasosa (BET). As amostras de carvão (original e tratada) foram submetidas a aquecimento de 200°C por 1200 minutos, para remoção de água e de impurezas prováveis. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Materiais do Departamento de Física IFQSC, USP.

O equipamento utilizado para a medida da área superficial foi o analisador de BET AccuSorb 2100E da Micromeritics, do Laboratório de Materiais - IFQSC - USP, operado pelo Técnico Marcos José Semenzato. A Figura 4.1 mostra esquema simplificado do aparato instrumental para a medida de área superficial, em que a quantidade de gás em qualquer seção do sistema é uma função PV/T (P : pressão; V : volume e T : temperatura). O gás é admitido em quantidades incrementais. Primeiramente, o gás é distribuído na tubulação do sistema (com as válvulas de comunicação entre os tubos de amostra e sistema de tubulação fechadas) de volume V_a e temperatura T_a , onde sua pressão P_1 é medida. Então, a válvula de comunicação é aberta e o gás se expande no novo espaço e uma nova pressão de equilíbrio P_2 é obtida. Desta forma o gás fica parcialmente distribuído na tubulação do aparelho à temperatura deste, na tubulação que interconecta a tubulação principal de distribuição e o tubo de amostra à temperatura intermediária T_3 , no espaço dentro do tubo de amostra não ocupado por estar à baixa temperatura e parcialmente adsorvido na amostra que está à baixa temperatura T_s (N_2 líquido). V_s , V_1 e V_a são respectivamente, o volume do espaço livre sobre a amostra, o volume da tubulação de interconecção e o volume de gás adsorvido.

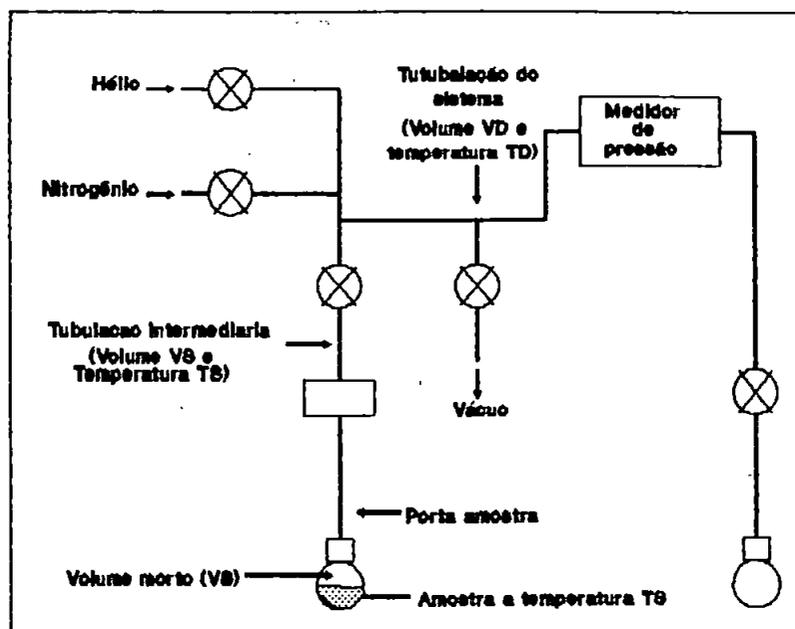


Figura 4.1. Esquema simplificado do sistema instrumental utilizado na caracterização porosimétrica do carvão ativado.

4.10.2. Ensaio de adsorção do carvão ativado

Diferentes tipos de carvão são usados nos estudos sobre utilização destes no tratamento biológico de resíduos tóxicos, variam na granulometria e nas características físicas e químicas. Os mecanismos de adsorção segundo BERGER (1987) podem variar com a temperatura, o pH, e o tipo de composto. Por isso, desenvolveu-se estudos para observação das condições de adsorção do carvão utilizado nos reatores de bancada e de leito fluidificado.

4.10.2.1. Ensaio de adsorção I

Foi realizado ensaio para verificar a possibilidade de adsorção seletiva de nutrientes pelo carvão ativado utilizado nos reatores de bancada e de leito fluidificado. Foi preparado 1 litro de solução nutriente composta dos mesmos nutrientes utilizados nos reatores de leito fluidificado e de bancada, em diferentes concentrações considerando-se uma possível faixa de adsorção, como indicado na Tabela 4.3. Apenas alguns dos sais e metais traço foram analisados devido a impossibilidade de desenvolvimento de procedimentos analíticos específicos, para a determinação de cada um dos elementos incluídos na solução, no Laboratório em que desenvolveu-se a pesquisa. Em 0,5 l dessa solução foram adicionados 10 gramas de carvão ativado, agitou-se manualmente por 40 minutos, filtrou-se em papel de filtro e procedeu-se as análises. O restante, 0,5 l de solução, foi utilizada como controle.

Tabela 4.3. Composição da solução nutriente utilizada no Ensaio de adsorção I*.

minerais/metals**	concentração (mg/l)
Nitrogênio(NTK)	159,0
NH ₃	107,6
P(total)	181,5
Fe***	220,0
Mn***	14,0
Zn***	12,5

* Foram analisados alguns "elementos" não adicionados, mas, passíveis de eliminação pelo carvão ativado, cobre e cromo.

** Nitrogênio adicionado na forma de sais de amônio (NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ e molibdato de amônio).

*** Adicionados na forma de cloretos e determinados por espectrometria de absorção atômica.

4.10.2.2. Ensaio de adsorção II

Ensaio para verificar a adsorção de metano pelo carvão ativado utilizado. Em frascos de antibióticos de 30 ml (Figura 4.2) foi adicionado carvão ativado (1,5 g e 3 g). Os frascos, após a adição de carvão, foram totalmente preenchidos com água destilada, vedados e submetidos a um fluxo de gás metano que substituía a água. Após dez dias sob agitação manual diária foram então, procedidas as análises cromatográficas do gás presente nos frascos. Todos os tratamentos foram feitos em duplicatas, incluindo-se um controle, sem adição de carvão ativado.

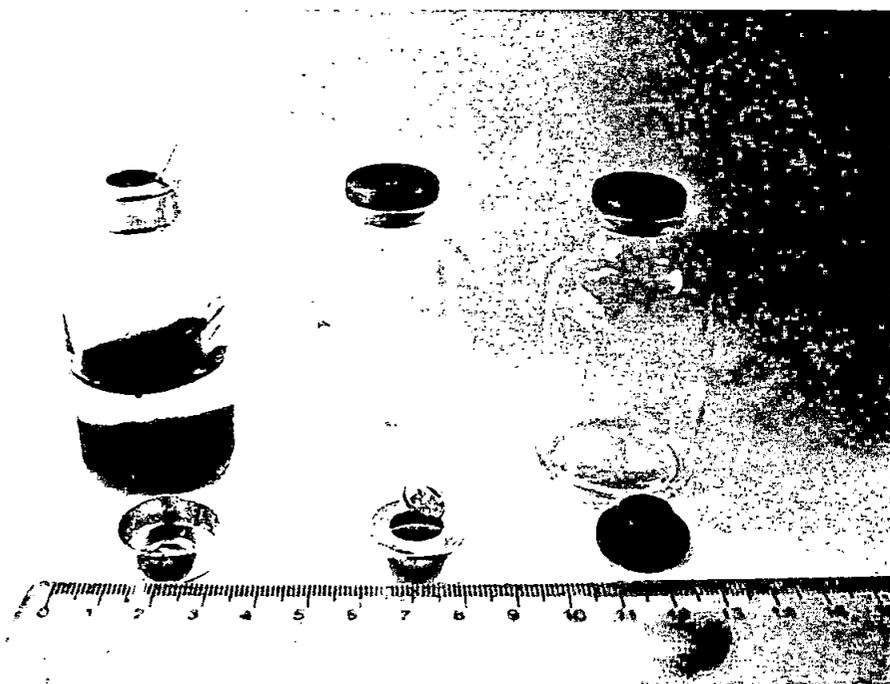


Figura 4.2. Fotografia dos frascos utilizados no Ensaio de adsorção II, III e IV; no Ensaio de toxicidade I e II e no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado

4.10.2.3. Ensaio de adsorção III

Foi realizado ensaio para determinar o percentual de adsorção de fenol pelo carvão ativado.

Condições de ensaio:

Utilizou-se uma solução de fenol e água destilada na concentração de 38,3 g/l, e carvão ativado do mesmo tipo e tamanho usado no reator de leito fluidificado e nos reatores de bancada (retido entre peneira de 1,00 mm e 2,38 mm).

Em frascos de 30 ml foram adicionados 10 ml de solução (383 mg de fenol) e carvão ativo nas quantidades de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 g. Estes frascos, em duplicata, fechados com rolha de borracha, foram submetidos a agitação manual por 30 minutos. Este tempo foi escolhido porque segundo BERGER (1987), em escala industrial o tempo de contato superficial entre o carvão e resíduos fenólicos para a remoção destes é de 20 a 30 minutos em média, a depender da velocidade de escoamento do resíduo. Após este período, foram retiradas amostras da solução líquida e avaliada a concentração de fenol não adsorvido no carvão ativo.

4.10.2.4 Ensaio de adsorção IV

Para verificar o efeito da concentração de carvão ativado, do pH de uma solução de fenol, da temperatura, da granulometria do carvão ativado, do tipo de água (água bruta contendo macronutrientes e micronutrientes, os mesmos utilizados nos reatores de leito fluidificado e de bancada) e do tempo de contato do carvão com a solução de fenol sobre a adsorção de uma solução de fenol pelo carvão ativado, foi realizado este ensaios de adsorção, similar ao Ensaio de adsorção III. Para isto desenvolveu-se um experimento fatorial fracionado e confundido (2⁶⁻¹), como indicado por BOX et al. (1978) descrito na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Definição dos fatores com seus respectivos níveis nas condições experimentais do Ensaio de adsorção IV.

fatores	variáveis	nível	
		baixo(-)	alto(+)
a	concentração de carvão(g)	0,5	2,5
b	temperatura(°C)	16,0	37,0
c	pH	4,9	7,5
d	granulometria	pó	grão*
e	tipo de água	destilada	bruta**
f	tempo (minutos)	10-20	60

* granulometria usada no reator de leito fluidificado e de bancada.

** água não tratada com nutrientes utilizados no reator de leito fluidificado, nas concentrações indicadas na Tabela 4.1 para 2 g DQO/l.

O objetivo deste experimento é verificar o efeito das variáveis acima descritas sobre a adsorção de fenol na concentração de 47,1 g/l. Os fatores foram fracionados e confundidos, de modo a reduzir o número de tratamentos facilitando os procedimentos de obtenção de resultados.

O pH do fenol foi ajustado para 7,5 com NaOH 32%

Utilizando o programa computacional STATGRAPH, foram desenvolvidas as combinações e sugerida a aleatorização do experimento de acordo com a disposição presente na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Planejamento fatorial desenvolvido para o Ensaio de adsorção IV.

=====

Número de Fatores: 6 Tratamentos: 16
 Confundimentos*: +/- e = abc; +/- f = bcd

<u>Tratamento</u>	<u>a</u> <u>b</u> <u>c</u> <u>d</u> <u>e</u> <u>f</u>	<u>seqüência</u> <u>experimental</u>
1	- - - - -	6
2	+ - - - + -	11
3	- + - - + +	1
4	+ + - - - +	5
5	- - + - + +	14
6	+ - + - - +	15
7	- + + - - -	9
8	+ + + - + -	3
9	- - - + - +	4
10	+ - - + + +	12
11	- + - + + -	7
12	+ + - + - -	13
13	- - + + + -	2
14	+ - + + - -	10
15	- + + + - +	8
16	+ + + + + +	16

=====

* de acordo com BOX et al.(1978). O método de Yates foi utilizado para obtenção dos estimadores dos efeitos (BOX et al. 1978).

4.10.3. Ensaio de toxicidade anaeróbia

OWEN et al. (1979) desenvolveram ensaio para a determinação da toxicidade para organismos anaeróbios como o efeito adverso de uma substância na metanogênese predominante, isto é, aquela que converte ácido acético a metano. Uma certa quantidade conhecida de acetato e propionato é submetida a digestão anaeróbia e verifica-se o efeito de uma substância qualquer adicionada, na inibição, ou não, da digestão dos mesmos.

Foi empregada uma metodologia mais simples que utiliza os mesmos princípios desenvolvidos por Owen. Utilizou-se frascos de 30 ml, fechados hermeticamente com rolhas de borracha vedadas por aros metálicos (Figura 4.2), em que foram adicionados fenol em cristais em quantidades crescentes, 10 ml de água destilada e 10 gramas de lodo anaeróbio proveniente da Estação de Tratamento

de Esgoto de Baruerí, SP. Além destes tratamentos incluiu-se controle de lodo, para verificar a contribuição deste na produção de gases; e controle "positivo", contendo apenas lodo e solução de ácidos, para verificar a utilização destes, sem a interferência de fenol. As soluções e os frascos-reatores foram tratados anaeróbiaamente submetendo-os a um fluxo de N₂ gasoso durante 5 minutos.

Foram realizados dois ensaios de toxicidade do fenol sobre a atividade específica das bactérias metanogênicas. No primeiro, Ensaio de Toxicidade I, avaliou-se o efeito tóxico do fenol sobre o lodo de mesma origem daquele utilizado no reator de leito fluidificado, para verificar a ação de diferentes concentrações de fenol sobre a degradação de acetato, de propionato e butirato. Foi, também, verificado o efeito da adição de nutrientes.

Entretanto, o lodo utilizado estava guardado sob refrigeração há dez meses e, demandou tempo de 2 dias para o início da produção de gases. Foi, então, realizado o segundo ensaio de toxicidade do fenol, Ensaio de toxicidade II, centrando maior atenção nas concentrações de fenol que no ensaio precedente (Ensaio de toxicidade I) foram mais críticas e ao mesmo tempo realizando um teste comparativo, com lodo proveniente de um reator UASB, em escala de laboratório, primariamente inoculado com lodo de tratamento de resíduos de cervejaria e alimentado com esterco suíno. No ensaio de toxicidade II foi utilizado apenas acetato para verificar o efeito do fenol sobre a degradação deste.

4.10.3.1. Ensaio de toxicidade I

Como o fenol é de difícil solubilização, foi necessário adicionar fenol em cristais para atingir a concentração requerida entretanto, este é, também, higroscópico e apresentava-se bastante hidratado. Deste modo, procedeu-se

análises quantitativas para verificação da quantidade de fenol contido nos cristais (0,0057 g e 0,0636 g), estimando a concentração de fenol nos frascos reatores (Tabela 4.6.).

Tabela 4.6. Fenol adicionado e concentração estimada no Ensaio de toxicidade I

TRATAMENTO no.	FENOL adicionado(mg)	FENOL estimado(mg)	CONCENTRAÇÃO (mg/l)
1a	6,7	4,2	210
1b	7,1	4,4	220
2a	8,7	5,5	275
2b	9,0	5,6	280
3a	12,6	7,9	395
3b	13,0	8,1	405
4a	21,4	13,4	670
4b	22,1	13,8	690
4c	24,6	15,4	770
5a	44,2	27,7	1385
5b	46,6	29,2	1460

Nos frascos reatores (tratamentos e controle de ácidos) foram adicionados acetato de sódio, propionato de sódio e butirato de sódio nas concentrações correspondentes a 20 mM, 10 mM e 10 mM, respectivamente.

Pela metodologia originalmente proposta, nenhum meio nutriente é adicionado. Entretanto, a inibição na faixa mais alta de concentrações de substrato pode advir da carência de sais minerais e metais traço. Por este motivo, a partir do 54º dia foram adicionados 1/5 de solução nutriente necessária, como indicado na metodologia de atividade específica de PENNA (1990). Esperou-se 2 dias, e observou-se se ocorria uma maior produção de gases, em todos os frascos. Então, foram adicionados 2/5 no 57º dia e quatro dias depois mais 2/5.

Ao final do tempo de incubação, verificou-se o pH final e procedeu-se a determinação da concentração de fenol do sobrenadante centrifugado (4000 rpm; 20 minutos.) de todo o

conteúdo de cada frasco reator elevado a 100 ml, uma vez que o método de determinação de fenol, em sua forma usual, requer este volume.

4.10.3.2. Ensaio de toxicidade II

Foi utilizada a mesma metodologia do ensaio de toxicidade I, utilizando apenas acetato de sódio na concentração correspondente a 20 mM.

A concentração de sólidos suspensos voláteis do lodo adicionado e ao final do tempo de incubação foi estabelecida em função do volume de lodo (gramas por litro) e por massa (gramas por quilo), uma vez que o lodo adicionado foi também quantificado pela massa, mas, o método usual é por volume.

Não foi possível a adição de quantidades iguais de fenol nos frascos reatores que continham lodo proveniente da Estação de Esgoto de Baruerí, aqui chamados de LB e daqueles que continham lodo proveniente do reator UASB, aqui chamado de LP. Entretanto, procurou-se adicionar quantidades em valores mais próximos possíveis. Pares para comparação da produção de gases produzidos: Lb1-Lp1, Lb2-Lp2, Lb4 e Lb5-Lp3, Lb6-Lp4, Lb11-LP7 (Tabela 4.7.).

Ao final do tempo de incubação foi determinado o pH e a concentração de SSV em g/kg de lodo adicionado, para posterior conversão para g/l, dada pela concentração inicial de SSV.

Tabela 4.7. Fenol adicionado e concentração estimada no ensaio de toxicidade II.

LODO: LB		
TRATAMENTO	FENOL adicionado (mg)	CONCENTRAÇÃO estimado (mg/l)
Lb1	11,2	350
Lb2	13,6	426
Lb3	14,9	467
Lb4	17,9	561
Lb5	19,1	599
Lb6	20,5	643
Lb7	21,2	664
Lb8	23,7	743
Lb9	37,3	1169
Lb10	43,8	1373
Lb11	48,7	1526
Lb12	72,7	2279
Lb13	80,2	2514
LODO: LP		
TRATAMENTO	FENOL adicionado (mg)	CONCENTRAÇÃO estimado (mg/l)
Lp1	11,1	348
Lp2	13,5	423
Lp3	18,4	577
Lp4	20,2	633
Lp5	26,6	834
Lp6	35,6	1116
Lp7	48,1	1508

4.10.4. Reatores convencionais de bancada

Com o propósito de avaliar o efeito do carvão ativado na degradação anaeróbia de fenol, utilizou-se dois reatores de bancada, um sem e outro com carvão ativado (reator R1 e reator R2, respectivamente). Os reatores propriamente ditos foram Erlenmeyers de 1000 ml, associados a um gasômetro de deslocamento de líquido (NaOH 4%), submetidos a temperatura ambiente. A Figura 4.3 ilustra os sistemas descritos.



Figura 4.3. Fotografia dos reatores de bancada utilizados no Ensaio R1R2.

Cada alimentação foi considerada uma fase experimental, de modo a verificar o comportamento dos reatores a sucessivas cargas de fenol. Ao final de cada fase o sobrenadante foi caracterizado fisico-quimicamente (pH, alcalinidade, acidez, concentração de DQO bruta e centrifugada, concentração de fenol) Deste modo dividiu-se o experimento em Fase R1R2a, R1R2b, R1R2c e R1R2d. Ao final da última fase foi determinado, também, a concentração de Nitrogênio total (NTK) e amônia; fósforo total e sólidos suspensos voláteis. O lodo foi caracterizado (concentração de DQO centrifugada e SST e SSV).

Foram adicionados inicialmente o mesmo carvão ativado utilizado no reator de leito fluidificado e o inóculo de mesma procedência, assim dispostos:

reator R1: 0,5 l de inóculo;

reator R2: 0,4 l de inóculo e 0,1 l de carvão ativado.

Após dois dias sem nenhuma produção de gás, deu-se início a Fase R1R2a. Adicionou-se aos reatores, então, 0,5 l de solução contendo: 1 ml de fenol 5% (≈ 50 mg), solução de nutrientes da solução de metais traços nas condições necessárias como indicado na tabela 4.1. (mesma solução nutriente utilizada no reator de leito fluidificado). A Fase R1R2a teve duração de 46 dias.

A Fase R1R2b iniciou-se após o término da Fase R1R2a. Com a retirada do sobrenadante, realimentou-se os reatores com 0,5 l de solução contendo: 10 ml de fenol 5%, solução de nutrientes e solução de metais traços nas concentrações necessárias conforme tabela 4.1. A duração da fase R1R2b foi de 36 dias.

Na Fase R1R2c realimentou-se os reatores nas mesmas condições da fase R1R2b, adicionando 10 ml de fenol 5%. A duração da Fase R1R2c foi de 61 dias.

Na Fase R1R2d após o término da Fase R1R2c, realimentou-se os reatores nas seguintes condições, por litro de reator: 20 ml de solução de fenol 5%, solução de nutrientes e solução de metais traços, 1 g de bicarbonato de sódio. Os reatores foram monitorados por 88 dias e o sobrenadante analisado no 91º dia.

4.10.5. Reator de leito fluidificado

4.10.5.1. Descrição geral da instalação piloto

A instalação piloto constava de um reator propriamente dito, caixa de retorno, bomba de diafragma com duas entradas e saídas, câmara de amortecimento, gasômetro, caixa para mistura e condicionamento do despejo afluente e caixa d'água para preparação do despejo sintético utilizado. O sistema de circulação era feito com mangueiras de borracha especial e resistente (para gasolina). A Figura 4.4 mostra o fluxograma do sistema de instalação. A Figura 4.5 mostra o esquema da unidade piloto de reator anaeróbico de leito fluidificado de carvão ativado.

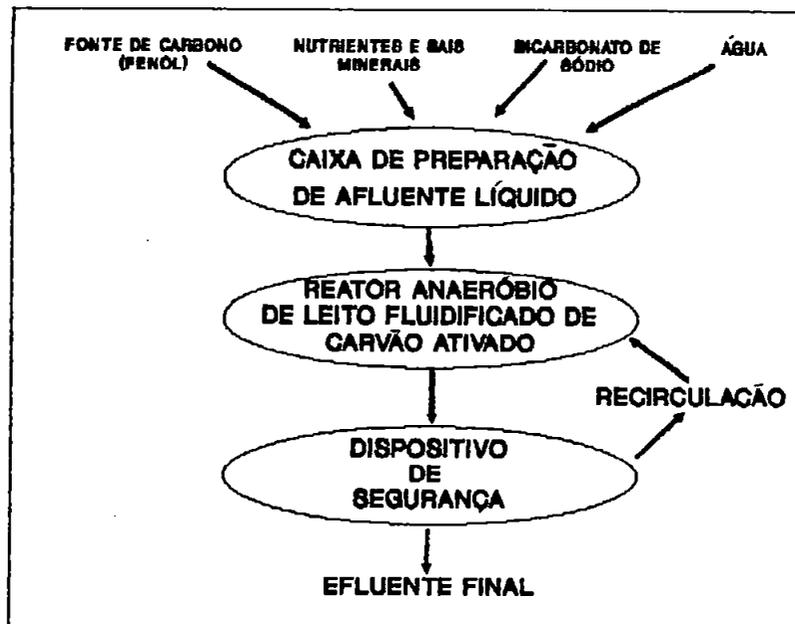


Figura 4.4 Fluxograma do sistema de tratamento.

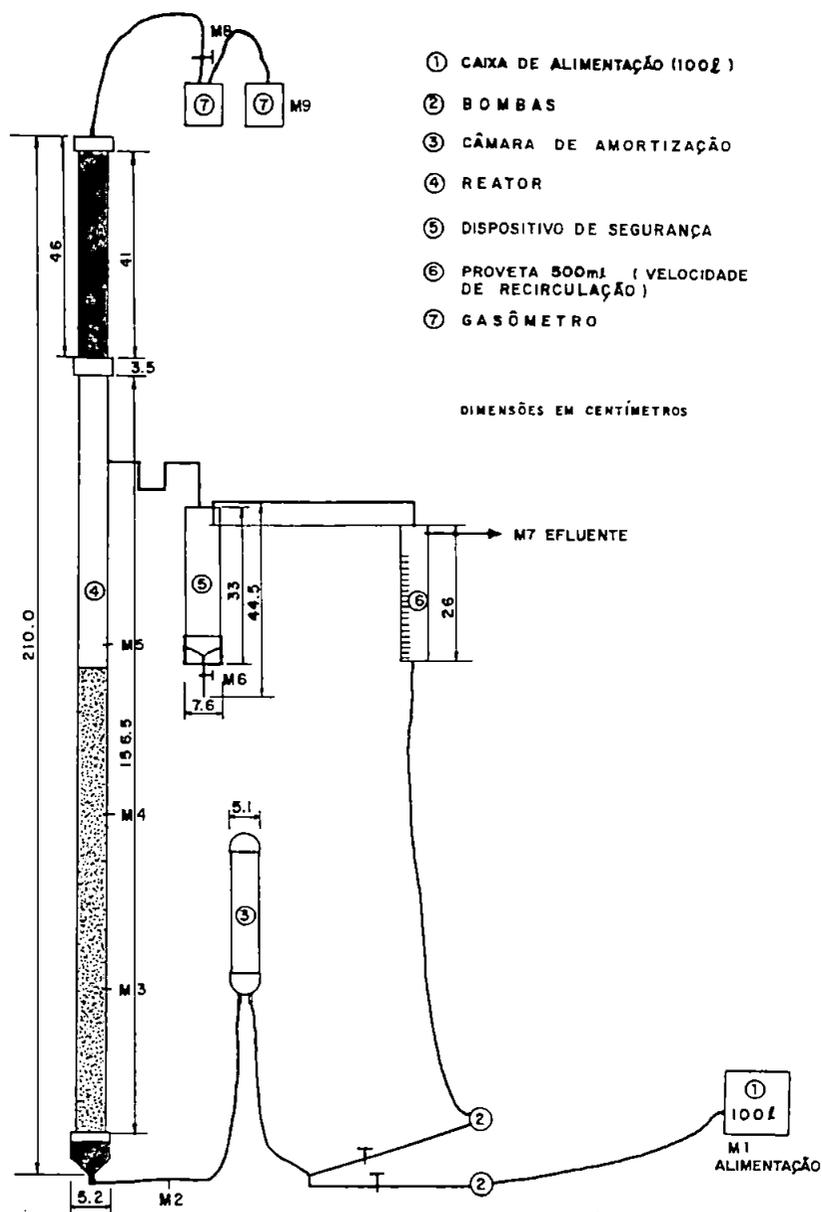


Figura 4.5 Esquema da unidade piloto de reator anaeróbico de leito fluidificado de carvão ativado.

4.10.5.2. O reator

O reator foi construído empregando um tubo de pvc com 164 cm de comprimento e 49 mm de diâmetro interno, em que duas "janelas" de acrílico transparente foram confeccionadas para permitir a visualização interna, possuindo decantador com 46 cm e 49 mm de diâmetro interno.

4.10.5.3. Dispositivo de Segurança

O dispositivo de segurança consta de um tubo de pvc de 32 cm de comprimento e 7,5 mm de diâmetro interno, cuja base é afunilada provida de registro, que é mantido fechado. Este dispositivo serve para evitar perda de biopartículas por arraste, devido a aumento repentino de vazão.

4.10.5.4. O gasômetro

Utilizou-se um gasômetro de deslocamento de solução salina acidificada (Na_2SO_4 , 25% e H_2SO_4 , 5%), como indicado por VIEIRA, SOUZA (1981). Constituiu-se de dois frascos de 2,0 l, o primeiro fechado com rolhas de borracha com três orifícios transpassados por tubos de vidro: um conectado ao reator, um segundo ligado ao segundo frasco e um terceiro para coleta de gases produzidos. A medida que os gases eram produzidos, a solução salina se deslocava para o segundo frasco (Figura 4.5). A partir da Fase IV a solução salina se deslocava diretamente para uma proveta.

4.10.5.5. A câmara de amortecimento

Foi confeccionada uma câmara de amortecimento, no próprio laboratório, para aliviar o impacto do escoamento

pulsante do resíduo afluente ou recirculado, permitindo fluxo suave e contínuo recirculando pela bomba dosadora. Consiste basicamente de uma pequena câmara de ar instalada dentro de um tubo de pvc com uma entrada e uma saída, hermeticamente fechada. Tanto o material efluente como o recirculante entram por um ponto em comum, e saem da câmara por um outro ponto em comum.

4.10.5.6. Material suporte

O material suporte escolhido foi o carvão ativado. Foram adicionados 1,9 l de carvão ativado ao reator e, após a hidratação, este ocupava 2,1 l (107 cm) do reator.

4.10.5.7. Camada suporte

A camada suporte foi prevista para melhorar a distribuição do fluxo no leito. É constituída de pedriscos, dispostas em camadas conforme especificação disposta na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Distribuição granulométrica dos materiais constituintes da camada suporte.

Espessura da camada (cm)	Material granular retido entre as peneiras (mm)
1,0	5,55 - 4,76
2,5	2,38 - 1,68
2,5	1,68 - 1,19

4.10.5.8. Parâmetros de operação do reator anaeróbio de leito fluidificado.

Tempo de detenção hidráulico (θ_h)

$$\theta_h = V / Q$$

em que,

θ_h : tempo de detenção hidráulico do reator, d;

V: volume total do reator, l;

Q: vazão de alimentação do afluente, l.dia⁻¹.

Carga orgânica volumétrica (B_v)

$$B_{vdqo} = Q \cdot S_{odqo} / V$$

$$B_{vfen} = Q \cdot S_{ofen} / V$$

em que,

B_{vdqo} : carga orgânica volumétrica, kg DQO .m⁻³.dia⁻¹

B_{vfen} : carga orgânica volumétrica, kg Fenol .m⁻³.dia⁻¹

S_{odqo} : concentração de DQO afluente, kg.m⁻³.

S_{ofen} : concentração de Fenol afluente, kg.m⁻³.

Carga orgânica aplicada (F_a)

$$F_{adqo} = Q \cdot S_{odqo}$$

$$F_{afen} = Q \cdot S_{ofen}$$

em que,

F_{adqo} : carga orgânica aplicada, g DQO . dia⁻¹

F_{afen} : carga orgânica aplicada, g Fenol . dia⁻¹

Carga orgânica removida (Fr)

$$Fr_{DQO} = Q \cdot (S_{0DQO} - S_{DQO})$$

$$Fr_{Fen} = Q \cdot (S_{0Fen} - S_{Fen})$$

em que,

Fr_{DQO} : carga orgânica removida, g DQO. dia⁻¹

Fr_{Fen} : carga orgânica removida, g Fenol . dia⁻¹

S_{DQO} : concentração de DQO efluente, g.m⁻³

S_{Fen} : concentração de Fenol efluente, g.m⁻³

Eficiência de remoção DQO e fenol

$$E_{DQO} = (S_{0DQO} - S_{DQO}) / S_{0DQO}$$

$$E_{Fen} = (S_{0Fen} - S_{Fen}) / S_{0Fen}$$

em que,

E_{DQO} : Índice de eficiência de remoção de DQO

E_{Fen} : Índice de eficiência de remoção de Fenol

4.10.5.9. Procedimentos de coleta das amostras

Avaliou-se o desempenho da unidade piloto, a partir de de oito pontos de coleta, cinco relativos ao reator, dois a partir da caixa de segurança e um na caixa de material afluente (Figura 4.3), identificados da seguinte forma:

- * M1 : afluente.
- * M2 : entrada do reator (recirculação e afluente).
- * M3 : interior do reator, a 35 cm do fundo.
- * M4 : interior do reator, a 70 cm do fundo.
- * M5 : saída do reator, a 140 cm do fundo.
- * M6 : saída inferior da caixa de segurança.
- * M7 : efluente.

- * M8 : medidas do volume de gases produzidos
- * M9 : coleta de gases para análises cromatográficas.

Os parâmetros avaliados e a freqüência de análises são discriminados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Freqüência aproximada das análises físico-químicas realizadas durante a operação do reator.

Parâmetro	Freqüência
Temperatura	diariamente
pH	diariamente
Alcalinidade total	1 a 2 vezes por semana
Acidos voláteis	1 a 2 vezes por semana
DQO	1 a 2 vezes por semana
SST, SSF, SSV	quinzenalmente
Fenol	1 a 2 vezes por semana
N total	esporadicamente
N amoniacal	esporadicamente
Fosfatos	esporadicamente

4.10.5.10. Fases de operação do reator de leito fluidificado

- Fase I: 1^a-5^a semana, 34 dias, θ_h 6 dias.
- Fase II: após 14 dias de interrupção, 8^a-18^a semana 76 dias θ_h 0,06-0,16 dias.
- Fase III: após retorno de lodo, 19^a-22^a semana, 28 dias, adição de glicose e acetato de amônia.
- Fase IV: 23^a-34^a semana, 83 dias, θ_h 0,05-0,12 dias.
- Fase V: 35^a-37^a semana aumento da carga de fenol aplicada (aproximadamente 1 g/l de fenol).

Fase VI: 38^a-42^a semana, na 37^a semana o reator foi submetido a aplicação de fenol acima do suportado (aproximadamente 2 g/l) no sentido de provocar choque e observar as condições de recuperação. A partir da metade da 38^a semana o reator, após choque, não foi mais alimentado, ocorrendo apenas a recirculação do material em digestão.

4.10.6. Ensaio de atividade específica das biopartículas do reator de leito fluidificado

Na determinação da atividade específica das bactérias fixadas nas partículas do leito do reator anaeróbio de leito fluidificado de carvão ativado, empregou-se metodologia que utiliza frascos de 30 ml e o volume de gases medidos através de seringas (manômetro de mercúrio), e sua composição determinada por cromatografia gasosa. A atividade do lodo ao final do tempo de operação do reator foi testada para acetato e para diferentes concentrações de fenol (Tabela 4.10.).

Tabela 4.10. Condições experimentais do Ensaio de atividade específica.

TRATAMENTO	fenol adicionado (mg)	fenol estimado (mg/l)
1	10,2	320
2	16,2	508
3	25,9	812
4	46,4	1454

O ensaio de atividade das biopartícula do reator de leito fluidificado ao final do tempo de operação, foi feito dividindo-se o leito em superior (S), meio (M) e fundo (F), em relação a altura deste.

Procurou-se verificar a resposta das biopartículas do reator à degradação anaeróbia de acetato e à diferentes concentrações de fenol depois de 16 dias em repouso após o encerramento da operação deste. Isto foi feito por que o reator já instabilizado sofreu contaminação com ar na última semana de operação.

As biopartículas de reator foram homogeneizadas para a degradação de fenol. Para degradação de acetato em concentração correspondente a 20 mM separou-se de forma distinta as biopartículas do fundo (F), do meio (M) e da parte superior do leito (S).

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização porosimétrica do carvão ativado.

Inicialmente foi realizada análise porosimétrica de mercúrio cujos resultados estão na Tabela 5.1. Os resultados da porosimetria de mercúrio indicaram a existência de poros ainda menores que as alcançadas por esta metodologia, então, procedeu-se análise porosimétrica gasosa. Os resultados da porosimetria gasosa estão na Tabela. 5.1. Foram feitas duas análises: uma com carvão peneirado, lavado com água deionizada e seco em estufa à 103 °C e outra de carvão ativado como proveniente do produtor.

Tabela 5.1. Características porosimétricas do carvão ativado.

<u>Porosimetria de mercúrio</u>		
	alta pressão (24787,03 psi)	baixa pressão (25,66 psi)
volume total de intrusão (ml/g)	0,5947	0,2279
área total dos poros (m ² /g)	23,868	0,048
diâmetro médio de poro(volume)(um)	2,4749	26,0871
diâmetro medio do poro(area)(um)	0,0098	9,3779
diâmetro médio do poro(4V/A)(um)	0,0997	19,0889
densidade (g/l)	0.6627	-
densidade aparente (g/l)	1,0937	-
porosidade (%)	39,41	-
volume preenchido (%)	37	14

<u>Porosimetria gasosa</u>		
	carvão lavado	carvão virgem
área superficial total(m ² /g)	656,15	711.72

A Figura 5.1 mostra a micrografia eletrônica de varredura de um grão de carvão ativado do tipo utilizado neste trabalho após 24 horas de secagem em estufa 103 °C e banho de ouro a vácuo.

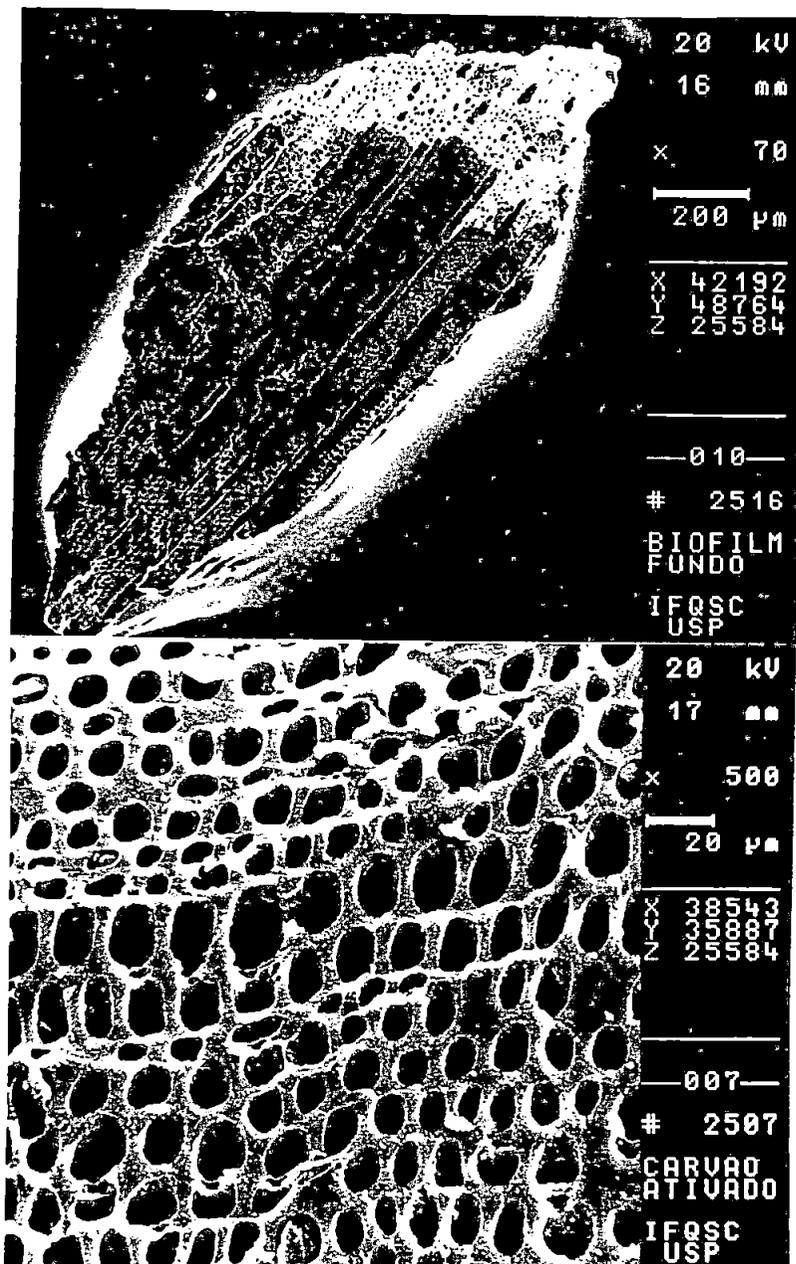


Figura 5.1. Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado utilizado nos ensaios de adsorção e nos reatores de leito fluidificado e de bancada.

O gráfico da distribuição dos poros está no Anexo 1. O gráfico da isoterma de pressão está no Anexo 2. Por esses gráficos pode-se observar que o tamanho dos poros variam de 300 um (diâmetro maior, baixa pressão de mercúrio) a menos de 10 Å de diâmetro. Pela isoterma de pressão microporos de estrutura uniforme.

5.2 Ensaio de adsorção de fenol pelo carvão ativado

5.2.1 Ensaio de adsorção I

A Tabela 5.2 mostra os resultados do ensaio de adsorção I.

Tabela 5.2. Percentual de adsorção de sais minerais e metais traço pelo carvão ativado no Ensaio de adsorção I.

Sais minerais/metals traço	% de adsorção
Nitrogênio(NTK)	N.A.*
Amônia	N.A.
Fosfato (Ptotal)	N.A.
Ferro	30
Zinco	12
Manganes**	
Cobre***	

* N.A. indica não adsorvido.

** O teor de Mn foi 22% maior na solução que continha carvão ativado.

*** Foi detectado Cobre (0,17 mg/l) na solução que continha carvão, elemento não adicionado nem detectado na solução sem carvão ativado. Repetiu-se a análise uma semana depois e determinou-se 0,05 mg/l.

Foram feitas determinações de cromo, que não foi detectado nem na solução controle, nem a submetida ao carvão ativado.

5.2.2 Ensaio de adsorção II

A Tabela 5.3 mostra os resultados do ensaio de adsorção de metano pelo carvão ativado utilizado nos reatores de leito fluidificado e de bancada.

Tabela 5.3. Adsorção de metano pelo carvão ativado, no Ensaio de Adsorção II; p1, p2: réplicas de controles sem carvão.

Carvão	ar (%)	metano (%)
quantidade		
1,5 g	11,75	88,10
3,0 g	14,61	85,39
n (número de amostras)	4	4
media	13,2	86,75
desvio padrão	1,43	1,36
coef. dispersão	0,08	0,02
-----	-----	-----
controle p1 (sem carvão)	2,8	97,1
controle p2 (sem carvão)	13,9	86,1
n (número de amostras)	2	2
média	8,4	91,6
desvio padrão	5,6	5,5
coef. dispersão	0,6	0,06

O teor máximo de metano previsto no frasco controle é de 98%, uma vez que este é o conteúdo de metano indicado pelo fabricante no gás adicionado nos frascos. Os valores da composição de gases das réplicas do controle foram discrepantes devido, provavelmente, a vazamentos no frasco com percentual menor de metano.

5.2.3 Ensaio de adsorção III

Na figura 5.2 estão os resultados do Ensaio de adsorção III que mostram a porcentagem de fenol (383 mg) adsorvido em função da quantidade de carvão adicionado, após 30 minutos de contato. Verifica-se um aumento de cerca de 6% a cada 0,5 g de

carvão adicionado na faixa entre 0,5 a 2 gramas. De 2 a 2,5 gramas o percentual de aumento cai para 4%.

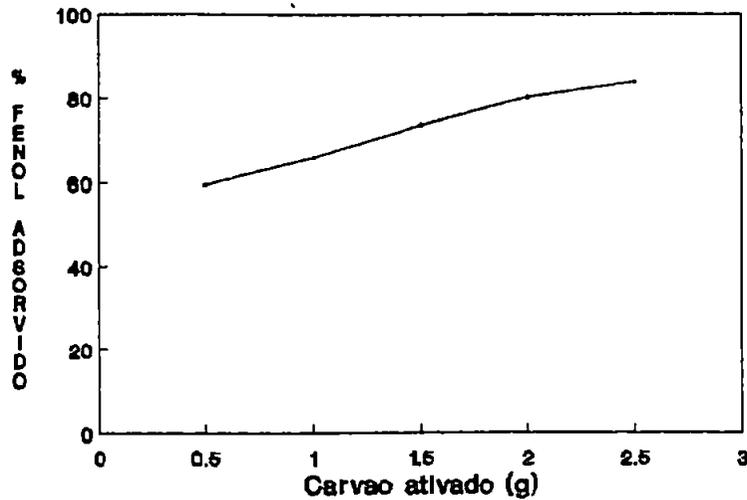


Figura 5.2: Representação gráfica dos resultados do Ensaio de adsorção III, que mostram a variação do percentual de adsorção de fenol em função da quantidade de carvão ativado utilizado nos reatores de leito fluidificado e de bancada.

5.2.4 Ensaio de adsorção IV

As análises estatísticas dos resultados obtidos foram realizadas pelo Prof.Dr Carlos Alberto Ribeiro Diniz e pelas estagiárias Daniela Brassolatti e Maria Regina M. Mena.

A resposta dos tratamentos foi obtida pela concentração de fenol adsorvido pelo carvão ativado, expresso em percentagem, considerando como 100% a concentração original. Os resultados de adsorção obtidos são mostrados na Tabela 5.4 em função dos tratamentos.

Tabela 5.4 Adsorção de fenol pelo carvão ativado no Ensaio de adsorção IV, em função dos tratamentos (vide Tabelas 4.4. e 4.5.).

Tratamentos	% de fenol adsorvido	Tratamentos	%fenol adsorvido
1	61,1	9	62,9
2	74,5	10	84,3
3	64,9	11	59,2
4	70,7	12	65,0
5	66,6	13	65,3
6	91,7	14	68,0
7	57,6	15	62,3
8	82,3	16	84,6

* para concentração inicial de 47,1 g/l de fenol.

A Figura 5.3 mostra a curva normal probabilística dos efeitos (respostas). Esta apresenta a probabilidade de ocorrência dos efeitos em porcentagem.

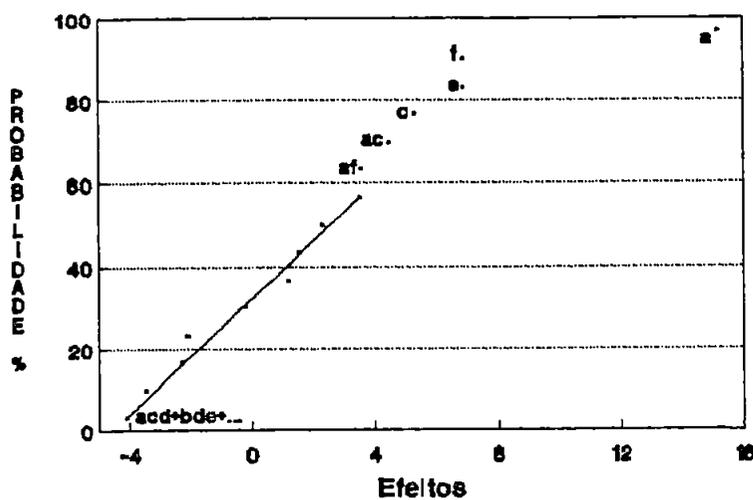


Figura 5.3. Representação gráfica da curva normal probabilística de ocorrência dos efeitos (vide Tabelas 4.4. e 4.5. e Anexo 4).

Estimativa da variância dos efeitos:

O ensaio foi realizado sem duplicatas, portanto não foi possível estimar a variância de forma direta, que foi obtida a partir da suposição de que algumas interações tem efeito desprezível:

Para se estimar a variância considerou-se neste experimento que a combinação de algumas interações (tratamento 7, 11, 12 e 14) foram negligíveis (Tabela 5.5).

A estimativa da variância dos efeitos ($\hat{\sigma}^2$) e dada por:

$$\hat{\sigma}^2 = [(1,125)^2 + (1,5)^2 + (-4,1)^2 + (2,275)^2]/4$$

$$\hat{\sigma}^2 = 6,375$$

A variância estimada de um efeito ($\hat{\sigma}_{ef}^2$) é dado por:

$$(\hat{\sigma}_{ef}^2) = 4\hat{\sigma} / n = 1,594.$$

O desvio padrão de um efeito é igual a 1,263. Este é multiplicado pelo t de Student ($t_{15;0,0025} = 2,13$). A partir da estimativa do desvio padrão e do valor +/- do t de Student, pode-se construir os intervalos de confiança associados aos efeitos conforme descrito a Tabela 5.5. Diz-se que o efeito não foi significativo quando o valor zero está contido no seu respectivo intervalo de confiança. Os intervalos de confiança que quase cobrem o valor zero merecem atenção especial (tratamentos 3, 6 e 16).

Tabela 5.5. Tratamentos, Interações, valor do efeito, significância e intervalo de confiança dos resultados obtidos no Ensaio de adsorção IV (vide Anexo 3).

Tratamento	E+I*	Valor do efeito**	Signifi- cância	Intervalo de Confiança
1	I	70,063	-	
2	a+bce+def	15,150	sim	(12,459; 17,841)
3	b+ace+cdf	-3,475	não	(-6,166; -0,784)
4	ab+ce+bd	-0,500	não	(-3,191; 2,191)
5	c+abe+bd	4,475	sim	(1,784; 7,166)
6	ac+be+abd	3,550	?	(0,859; 6,241)
7	bc+ae+df	2,275	não	(-0,416; 4,966)
8	e+abc+ad	5,300	sim	(2,609; 7,991)
9	d+bcf+ae	-2,225	não	(-4,916; 0,466)
10	ad+ef	-2,100	não	(-4,791; 0,510)
11	bd+cf	1,125	não	(-1,566; 3,816)
12	abd+ce+acf+bef	1,500	não	(-1,191; 4,191)
13	cd+bf	-2,750	não	(-4,966; 0,416)
14	acd+bde+abf+cef	-4,100	não	(-6,791; -1,409)
15	f+bcd+abe	6875	sim	(4,184; 9,566)
16	af+de	3,500	?	(0,809; 6,191)

* E+I: efeito principal e interações

** obtido pelo método de Yates

Através da análise dos intervalos de confiança dados na Tabela 5.5, verifica-se que os efeitos considerados significantes foram os efeitos principais: a, f, e e c, concentração de carvão, tempo, tipo de água e pH respectivamente.

O efeito da temperatura (b) e o efeito da granulometria do carvão (d) não foram considerados significantes (Tabela 5.5).

As interações ac, concentração de carvão ativado e pH (tratamento 6) e af, concentração de carvão ativado e tempo (tratamento 16), estão na faixa limite e a interpretação cabe mais a análise crítica do pesquisador que a análise estatística. No tratamento 3 (efeito principal b) a probabilidade de ocorrência é muito baixa.

Neste trabalho admite-se que a interação af (concentração de carvão ativado e tempo de contato) e conseqüentemente a interação ac (concentração de carvão e pH)

possivelmente ocorre, apesar da dúvida na análise estatística. O efeito das demais interações foram considerados não significantes.

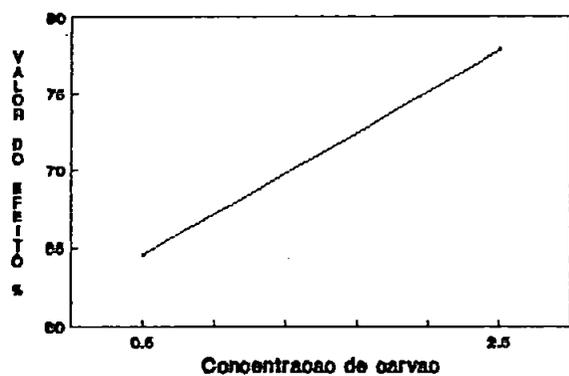
Através da Figura 5.4a observa-se que a adsorção de fenol aumenta em cerca de 15% quando a quantidade de carvão ativado aumenta de 0,5 g para 2,5 g.

A Figura 5.4b mostra que quando se aumenta o tempo de contato de 10-20 minutos para 60 minutos a porcentagem de adsorção aumenta em cerca de 6,8%.

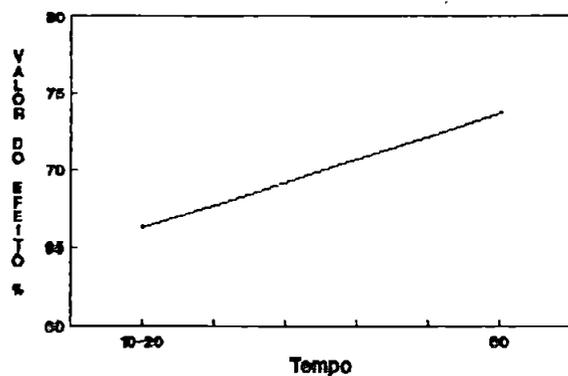
A solução de fenol que usou apenas água destilada aumentou a adsorção de fenol em torno de 5,3% (Figura 5.4c).

Quando o pH da solução de fenol aumenta de 4,9 para 7,5 a porcentagem de adsorção de fenol aumenta em cerca de 4,5%. (Figura 5.4d).

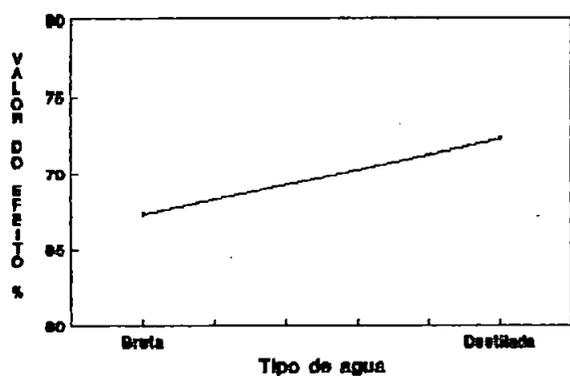
Pela Figura 5.4e verifica-se a possível interação da concentração de carvão ativado e pH (ac) se fosse admitida a significância.



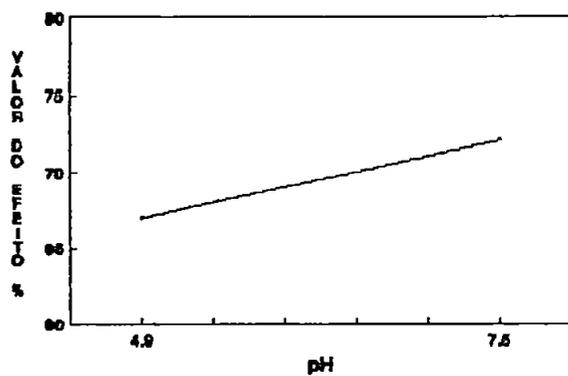
a



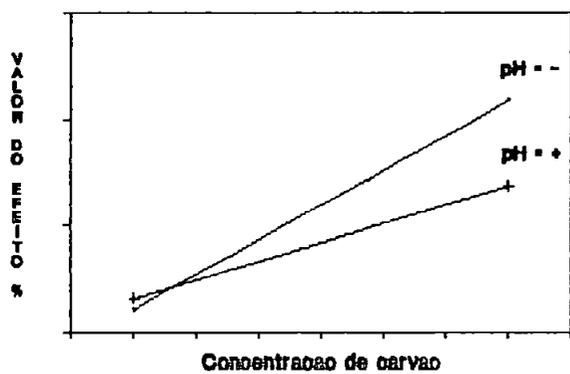
b



c



d



e

Figura 5.4. Representação gráfica do valor do efeito: a) efeito principal concentração de carvão; b) efeito principal tempo; c) efeito principal tipo de água; d) efeito principal pH; e) efeito interação concentração de carvão e pH.

Ajuste do modelo:

A especificação de um modelo estatístico para adsorção de fenol pode ser construído considerando os efeitos significantes dos fatores. A adsorção de fenol parece ser adequadamente explicada em termos de efeitos lineares em concentração de carvão (a), pH (c), interação de ambos (ac), tipo de água (e) e tempo (f). Se fosse considerado o efeito das interações ac e af estas contribuiriam muito pouco no ajuste do modelo.

Na construção do modelo trabalhou-se com variáveis codificadas e não com as medidas numéricas obtidas, como pode ser visto no Anexo 3.

A equação de regressão linear ajustada em x_1 (a), x_3 (c), x_5 (e) e x_6 (f) usando as 16 observações é dada por:

$$Y_{\text{ajust}} = 70,1 + 7,57x_1 + 2,24x_3 + 2,65x_5 + 3,44x_6.$$

Erro padrão para x_1 , x_3 , x_5 e x_6 foi igual a 1,32.

A análise de regressão está no Anexo 4.

Foi verificado ausência de vício nos resultados obtidos.

O tratamento 6 apresentou resultado com grande erro residual.

Pela análise de resíduos verificou-se que as suposições de homocedasticidade (variâncias aproximadamente iguais) e normalidade dos resíduos (erros) foram satisfeitas.

5.3 Ensaio de toxicidade anaeróbia do fenol.

5.3.1 *Ensaio de toxicidade I.*

Ao final do tempo de incubação, 72 dias foi determinado o pH de cada frasco e verificada a concentração de fenol. O pH ao final do tempo de incubação dos tratamentos e dos controles de acetato variaram de 7,0 a 7,2. Os controles de lodo indicaram pH entre 6,7 e 6,8.

Nos tratamentos 1a, 1b, 2a, 2b, 3a e 3b, que continham inicialmente fenol na concentração de 210 mg/l, 220 mg/l, 275 mg/l, 280 mg/l, 395 mg/l e 405 mg/l, respectivamente não foi detectado fenol. Os tratamentos 4a, 4b, 4c, 5a e 5b, que inicialmente continham fenol na concentração de, 670 mg/l, 690 mg/l, 770 mg/l, 1385 mg/l e 1460 mg/l, respectivamente, apresentaram fenol ao final do período de incubação. A concentração de fenol não foi quantificada por que a diluição utilizada ou levou os resultados abaixo do nível de detecção ou acima da faixa indicada pela metodologia (\approx 5mg fenol/l).

A Tabela 5.6 mostra a produção acumulada de gases do lodo (média), do controle de ácidos (média) e dos tratamentos no 5º dia, 10º dia, 23º dia, 36º dia, 49º dia e ao final do ensaio no 72º dia.

Na Tabela 5.7 é mostrada a composição dos gases contidos nos frascos reatores, controles de lodo e ácidos (média) e dos tratamentos no 10º, 23º, 49º e 72º dia. Não foi possível realizar análises cromatográficas antes do 10º dia, apesar de necessário, uma vez que essa é a faixa de tempo de maior consumo de acetato.

Tabela 5.6. Produção acumulada de gases (ml, cntp) do Ensaio de toxicidade I (vide Tabela 4.6.).

TRATAMENTO	DIA						CONCENTRAÇÃO
	5º	10º	23º	36º	49º	72º	fenol (mg/l)
L	0,8	2,0	6,8	10,3	12,6	17,6	0
C	6,3	18,1	31,9	36,4	38,3	43,2	0
1a	4,7	14,5	32,0	37,4	43,2	47,1	210 (6,0)*
1b	9,2	26,9	38,1	49,2	51,3	55,3	220 (6,3)
2a	5,0	13,9	29,2	35,1	45,2	49,6	275 (7,9)
2b	4,4	15,8	33,4	38,6	48,4	51,8	280 (8,0)
3a	2,8	8,8	34,3	38,5	39,8	56,5	395 (11,3)
3b	4,9	11,4	33,1	37,5	40,1	57,3	405 (11,6)
4a	3,6	6,2	26,4	30,5	33,9	38,9	670 (19,2)
4b	3,2	6,6	18,7	23,4	25,5	28,8	690 (19,7)
4c	2,0	4,7	12,2	25,3	25,9	27,8	770 (22,0)
5a	0,0	0,2	1,0	5,0	10,0	10,7	1385 (39,6)
5b	0,1	0,4	1,6	6,5	11,6	13,1	1460 (41,7)

* Os valores entre parênteses correspondem ao volume de gases totais esperados (teórico) na degradação do fenol adicionado nos frascos, diminuída a produção devido aos ácidos e a matéria orgânica. Obtidos pela equação de Buswell. (1 M fenol \rightarrow 2,5 M CO₂ + 3,5 M CH₄). 58,3% é metano.

Tabela 5.7. Composição percentual dos gases produzidos no Ensaio de toxicidade I.

TRATAMENTO	DIA											
	10º			23º			49º			72º		
	atm*	CH ₄	CO ₂	atm	CH ₄	CO ₂	atm	CH ₄	CO ₂	atm	CH ₄	CO ₂
L	77	18	5	53	33	13	36	46	18	30	54	16
C	30	62	8	20	65	15	20	64	17	14	64	22
1a	40	53	7	26	62	13	14	64	22	16	63	20
1b	19	71	9	17	69	14	19	60	21	12	57	31
2a	39	54	8	20	67	13	8	65	27	9	67	24
2b	36	57	8	19	70	11	18	60	22	8	68	24
3a	47	47	6	19	70	11	12	71	17	14	61	25
3b	35	58	7	22	66	12	20	63	17	12	56	32
4a	43	51	6	23	67	10	18	67	16	15	62	23
4b	61	34	5	28	60	12	23	63	14	11	58	31
4c	69	26	4	38	49	14	20	65	15	21	64	14
5a	86	10	4	-	-	-	42	39	18	45	46	9
5b	90	6	4	84	10	6	45	47	8	44	47	9

atm: significa atmosfera gasosa de N₂ que o frasco reator foi submetido. Pelo método cromatográfico utilizado corresponde a mistura gasosa N₂ e O₂.

* os resultados expressos em porcentagem, considerando que a análise cromatográfica considera que a mistura destes corresponde a 100%.

A Figura 5.5 apresenta de forma tridimensional a representação gráfica da produção acumulada de gases em função do tempo e do tratamento (média dos tratamentos de mesma numeração incluindo os resultados médios dos controles). Por este gráfico pode-se observar o efeito da adição de fenol na produção de gases (sinérgico ou antagônico) devido a fermentação da matéria orgânica presente no lodo, a digestão dos ácidos e a degradação de fenol, no tempo.

A Figura 5.6 mostra as representações gráficas da composição percentual de gases produzidos, no 10º, 23º, 49º e 72º dia, para a média dos resultados obtidos no controle de lodo (L) e, para a média dos resultados obtidos no controle de ácidos (C); e para os tratamentos 1b, 2b, 3a e 3b. Nestes gráficos é possível observar a produção de metano e dióxido de carbono e a respectiva diminuição da atmosfera de nitrogênio. Pode-se verificar se ocorreu contaminação, se a atmosfera aumentar, visto que a análise cromatográfica não separa N₂ do ar. Outra forma de verificar contaminação é observar diminuição de metano sem acréscimo de CO₂, mesmo que a atmosfera não aumente (tenha havido consumo de contaminante), ver tratamento 3a.

A Figura 5.7 mostra as representações gráfica da composição percentual de gases produzidos, no 10º, 23º, 49º e 72º dia, para os tratamentos 4a, 4b e 4c e 5c. Observa-se que quanto maior a concentração de fenol adicionada mais tempo demanda para a produção de metano ocorrer.

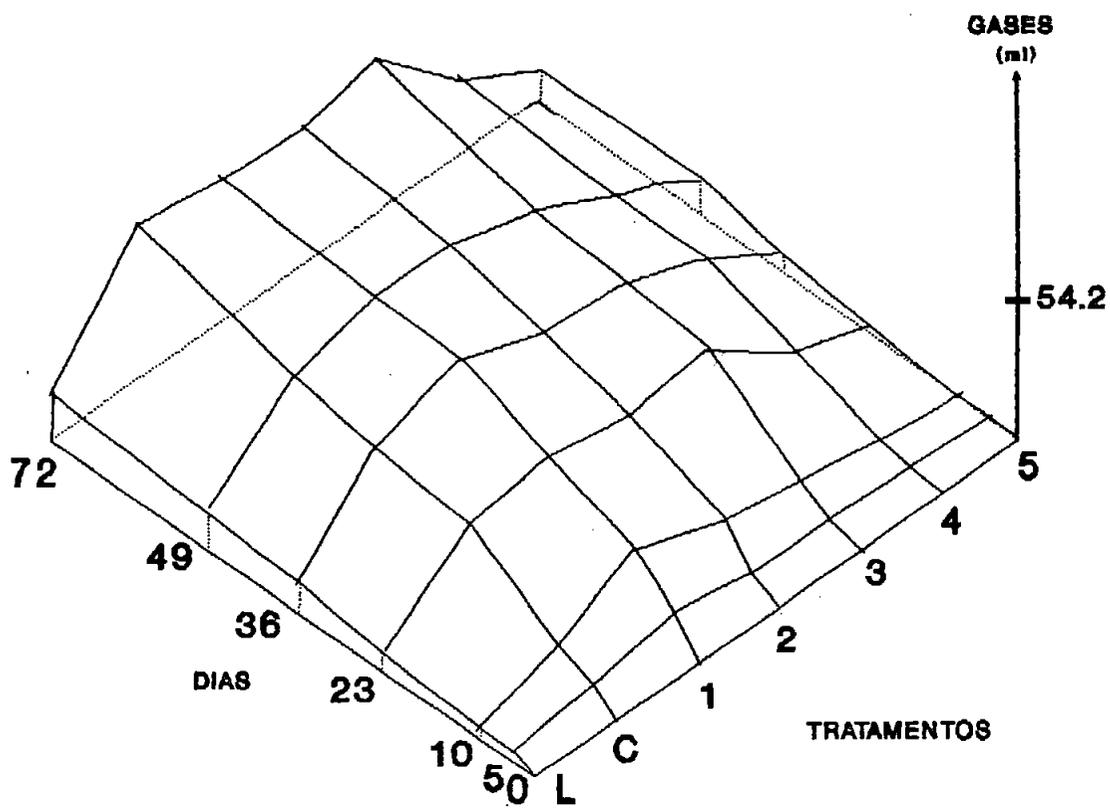


Figura 5.5. Representação gráfica da produção de gases acumulada (cntp) em função do tempo e em função do tratamento (média entre os tratamentos de mesma numeração), incluído o controle de lodo (L) e o controle de ácidos (C) no Ensaio de toxicidade I.

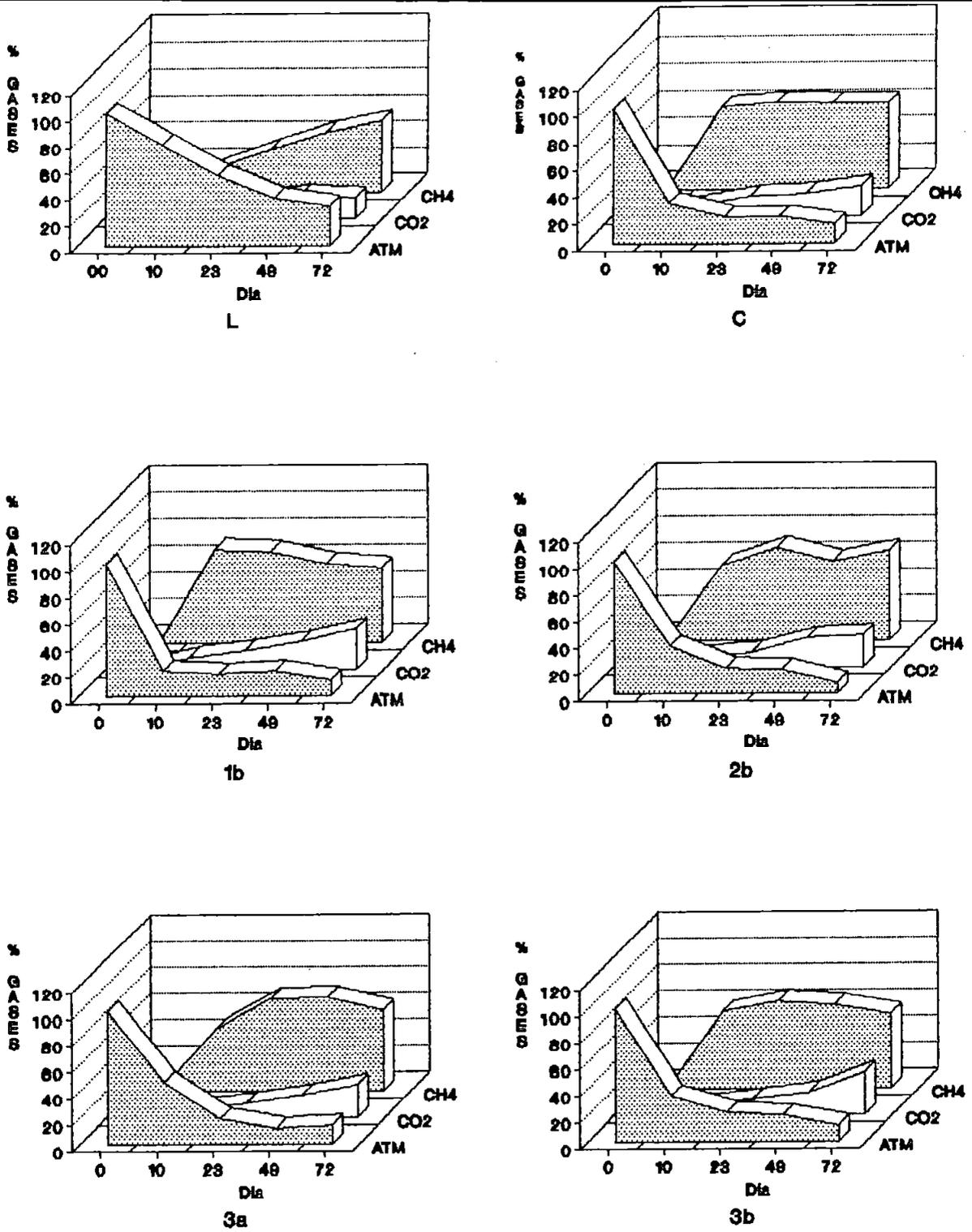


Figura 5.6. Representações gráficas da composição percentual de gases produzidos, no 10º, 23º, 49º e 72º dia, para a média dos resultados obtidos no controle de lodo (L) e, para a média dos resultados obtidos no controle de ácidos (C); e para os tratamentos 1b, 2b, 3a e 3b. Ensaio de toxicidade I.

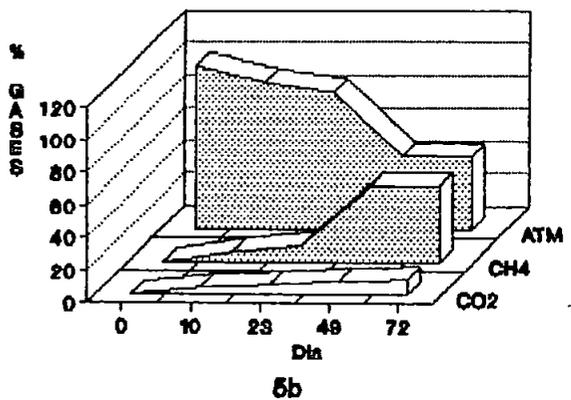
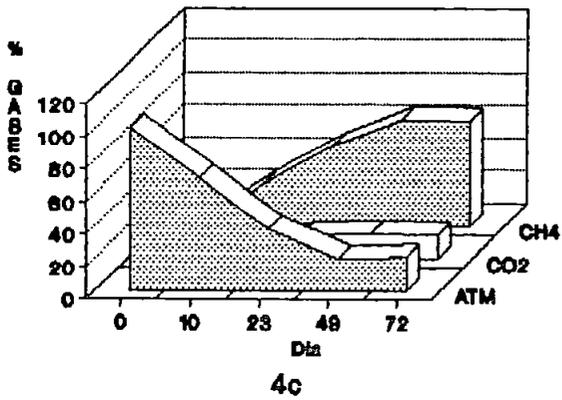
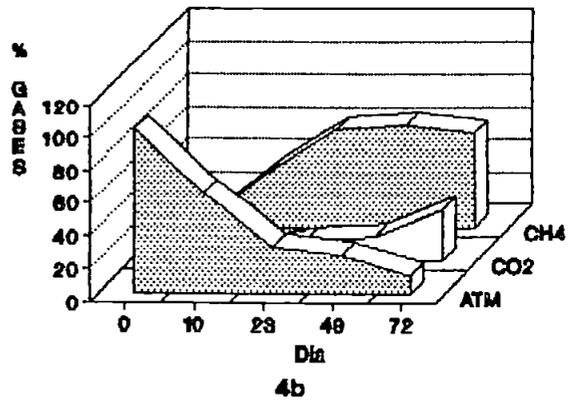
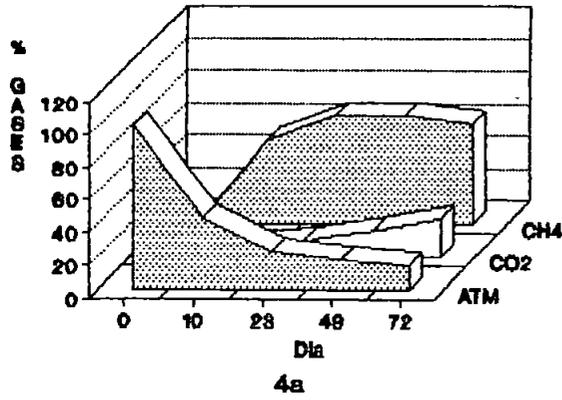


Figura 5.7. Representações gráficas da composição percentual de gases produzidos, no 10º, 23º, 49º e 72º dia, médias dos resultados obtidos para os tratamentos 4a, 4b, 4c e 5b. Ensaio de toxicidade I.

A curva ajustada do percentual de metano (Figura 5.8) foi utilizada para estimar a produção volumétrica de metano em função do tempo, para o controle de ácidos (C). Pelo coeficiente de correlação obtido e pela assíntota estimada considera-se a o ajustamento coerente.

Na Figura 5.9 observa-se a produção volumétrica de metano estimada em função do tempo, para o controle (C). A partir desta foi calculado, por método numérico, a atividade específica máxima estimada do lodo utilizado, para a mistura de ácidos (acético, propiônico e butírico), expresso em ml CH₄/g SSV, admitindo a concentração inicial de SSV inalterável.

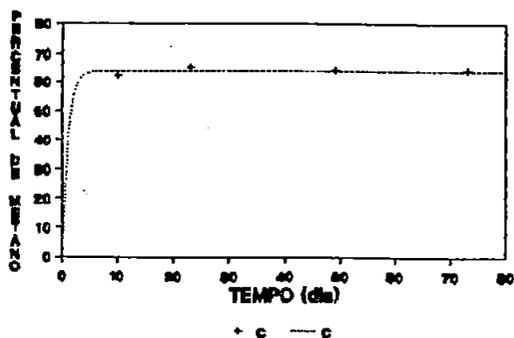
As tabelas com todos os resultados da produção acumulada de gases no tempo, corrigido para as cntp, estão no Anexo 7.

A produção de gases e metano teórica para o controle de ácidos, diminuída a produção devida a degradação da matéria orgânica presente no lodo, é de 49,12 ml e 27,92 ml, respectivamente. Foram usados para esses cálculos a equação de Buswell (SHELTON, TIEDJE, 1984).

Os frascos reatores foram inicialmente submetidos a atmosfera de N₂ gasoso. Conforme os gases vão sendo produzidos a atmosfera (atm) tenderia a se reduzir, qualquer acréscimo verificado foi provavelmente contaminação pelo ar.

A atividade específica máxima obtida no tratamento C (controle de acetato) foi de 0,11 ml CH₄/g SSV.dia⁻¹, no 9º dia.

A atividade específica máxima para o tratamento 1a, 3b e 4c foram respectivamente 0,12 ml CH₄/ g SSV .dia⁻¹, no 9º dia, 0,07 ml CH₄/ g SSV .dia⁻¹, no 14 º dia e 0,03 ml CH₄/ g SSV .dia⁻¹ no 31º dia.



$$Y = a(1 - e^{-(b \cdot X)})$$

	a	b	r ²
	63.75076	1.00000	0.999

Figura 5.8. Curva de ajuste do percentual de metano produzido no tempo para o controle de ácidos (C) do Ensaio de toxicidade I.

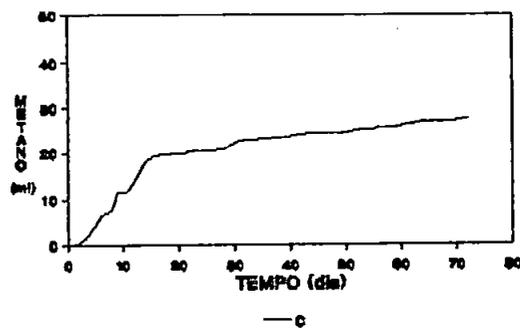
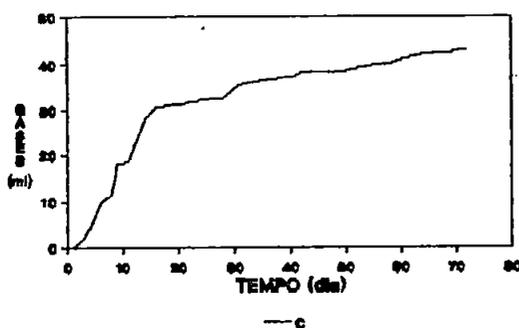


Figura 5.9. Representações gráficas da produção de gases e da produção volumétrica de metano estimada do controle de ácidos (C) do Ensaio de toxicidade I.

5.3.2 Ensaio de toxicidade II

5.3.2.1 Resultados relativos ao lodo de Barueri (LB).

A Tabela 5.8 mostra a produção acumulada de gases do controle de lodo, do controle de ácidos e dos tratamentos no 4º dia, 5º dia, 10º dia, 20º dia, 31º dia, e ao final do ensaio no 38º dia.

Tabela 5.8. Produção acumulada de gases (ml, cntp) (LB) no Ensaio de toxicidade I.

TRATAMENTO	DIA						CONCENTRAÇÃO
	4º	5º	10º	20º	31º	38º	fenol*
LbL	4,3	5,4	10,0	16,1	23,9	25,7	0
LbC	13,9	16,2	20,3	26,4	31,7	33,1	0
Lb1	15,6	18,4	22,1	28,7	44,4	46,9	350 (10,0)
Lb2	7,5	19,1	22,9	31,2	47,0	48,5	426 (12,2)
Lb3	13,3	14,7	17,9	24,8	41,6	42,9	467 (12,4)
Lb4	15,2	16,6	20,2	25,5	34,2	45,5	561 (16,0)
Lb5	11,4	13,2	18,2	26,1	35,1	49,2	599 (17,1)
Lb6	10,4	11,7	14,0	17,2	20,9	21,9	643 (18,3)
Lb7	12,0	13,3	16,9	22,2	26,4	27,1	664 (19,0)
Lb8	8,8	11,4	13,6	18,9	21,7	22,0	743 (21,2)
Lb9	6,8	9,6	13,5	15,6	19,3	19,3	1169 (33,4)
Lb10	3,2	3,8	5,4	6,2	9,0	9,0	1373 (39,3)
Lb11	2,2	2,2	2,7	3,3	4,0	4,0	1526 (43,6)
Lb12	1,7	1,7	1,7	1,9	2,5	2,5	2279 (65,2)
Lb13	0,4	0,4	0,4	0,8	1,1	1,1	2514 (71,9)

* Os valores entre parênteses correspondem a produção de gases totais esperadas, destes 58,3% deve ser metano de acordo com a equação de Buswell.

A composição dos gases contidos nos frascos reatores no 4º dia, 31º e 38º dia é apresentada na Tabela 5.9. Verifica-se que somente a partir do tratamento Lb10 (1373 mg fenol/l) é que o percentual de metano na mistura gasosa diminui abaixo de 50%

Na Figura 5.10 têm-se de forma tridimensional, a representação gráfica da produção de gases acumulados em função do tempo e dos tratamentos.

Tabela 5.9. Composição percentual dos gases produzidos* (LB) no Ensaio de toxicidade II.

TRATAMENTO	DIA								
	4º			31º			38º		
	atm	CH4	CO2	atm	CH4	CO2	atm	CH4	CO2
L	66	23	11	20	57	23	15	61	24
C	40	48	12	13	63	24	9	66	25
1	36	52	12	9	60	31	8	58	34
2	37	50	13	9	60	31	7	62	31
3	42	47	11	10	60	30	6	63	31
4	38	50	12	11	64	25	6	65	29
5	35	48	17	7	64	29	3	64	33
6	48	44	8	21	60	19	14	64	22
7	36	52	12	16	62	22	12	66	22
8	49	40	11	21	60	19	17	63	20
9	54	32	14	25	55	20	21	59	20
10	69	21	11	42	40	18	40	42	19
11	81	10	9	64	19	17	61	22	17
12	86	4	10	74	8	18	73	8	19
13	85	6	9	80	6	14	78	7	15

* os resultados expressos em porcentagem, considerando que a análise cromatográfica considera que a mistura destes corresponde a 100%.

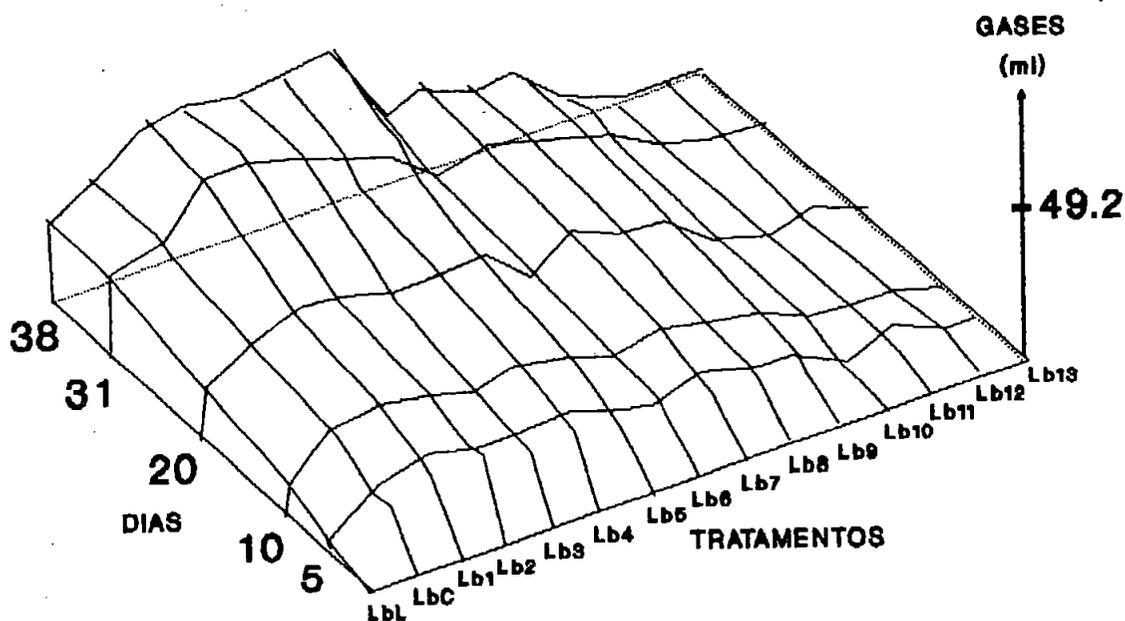


Figura 5.10 Representação gráfica da produção de gases acumulada (cntp) em função do tempo e em função dos tratamentos, incluído os controle de lodo (LbL) e de acetato (LbC) do Ensaio de toxicidade II (LB).

A Figura 5.11 mostra a composição percentual de gases produzidos, no 4º, 31º e 38º, para os controles LbL e LbC e para os tratamentos Lb1, Lb2, Lb5 e Lb 6. A composição percentual dos gases produzidos no 4º, 31º e 38º, para os tratamentos Lb7, Lb9, Lb10, Lb11, Lb12 e Lb13, são mostrados na Figura 5.12. Para melhor visualização dos resultados foi invertida a ordem de apresentação dos resultados para Lb10, Lb11, Lb12 e Lb13.

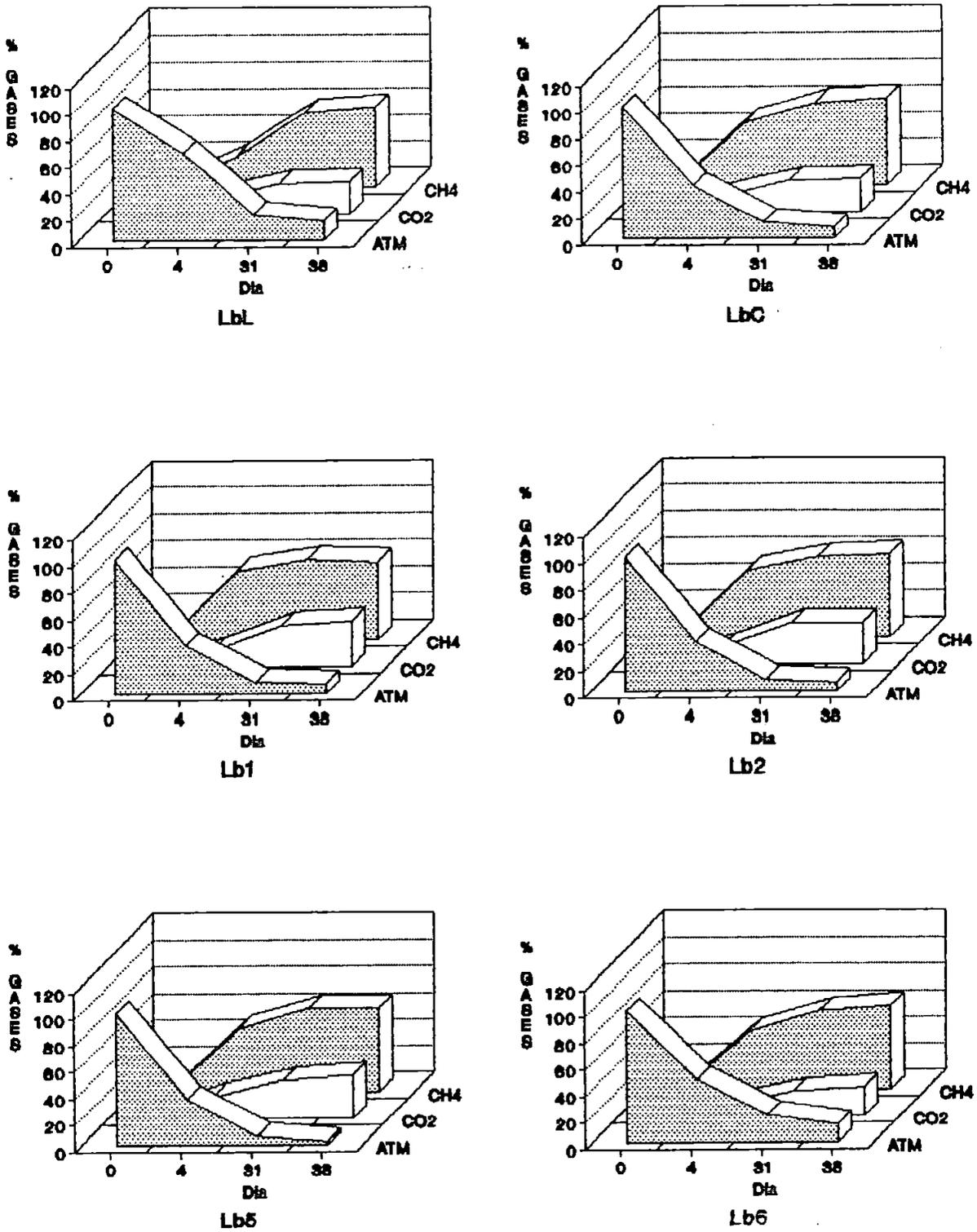


Figura 5.11. Representações gráficas da composição percentual de gases produzidos, no 4º, 31º e 38º dia, para a média dos resultados obtidos no controle de lodo (LbL) e no controle de acetato (LbC), e para os tratamentos Lb1, Lb2, Lb5 e Lb6 do Ensaio de toxicidade II (LB).

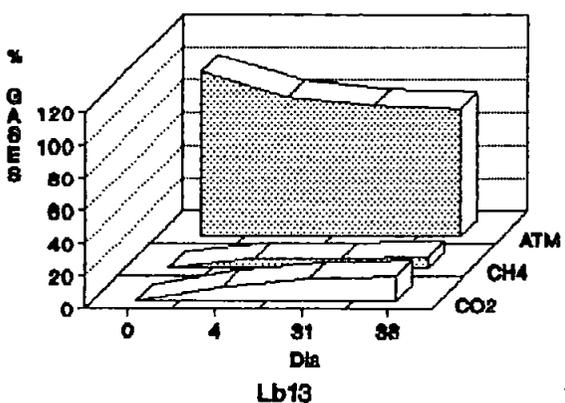
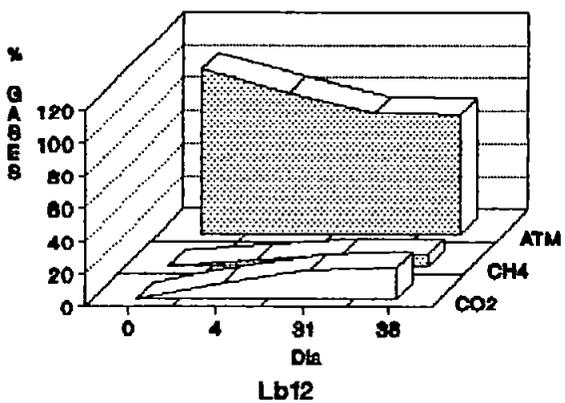
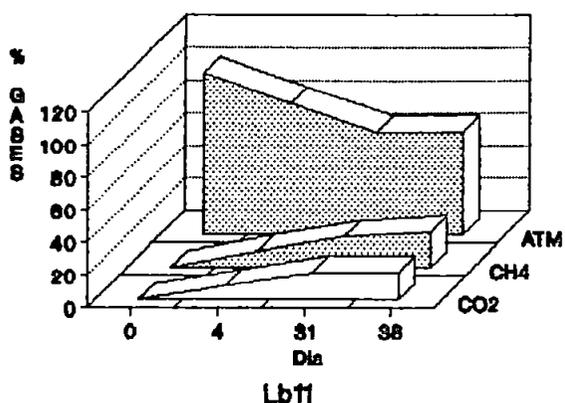
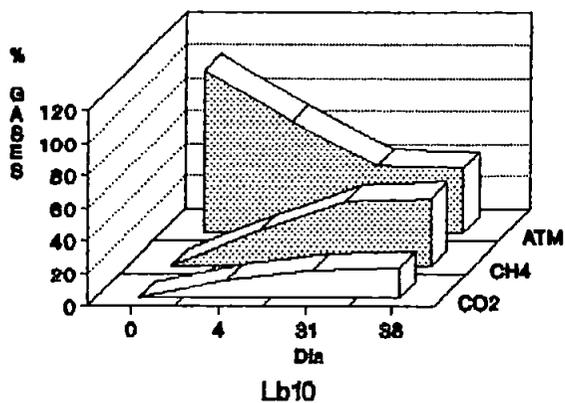
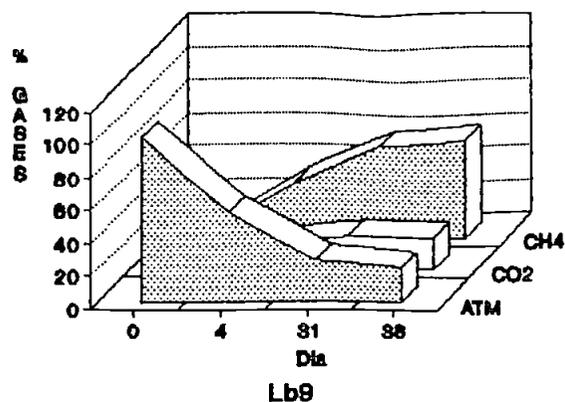
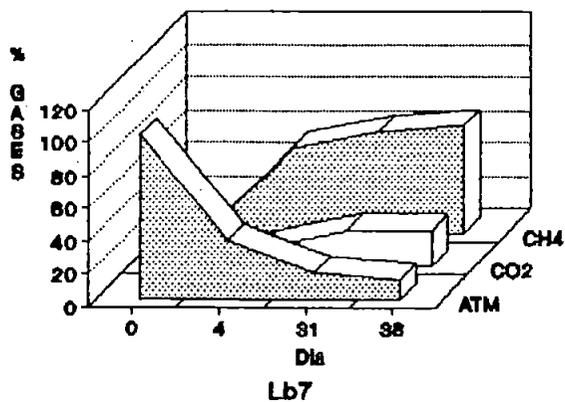
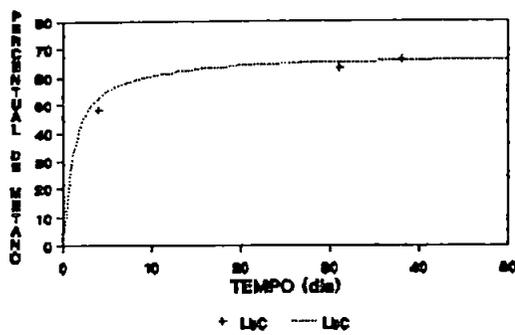


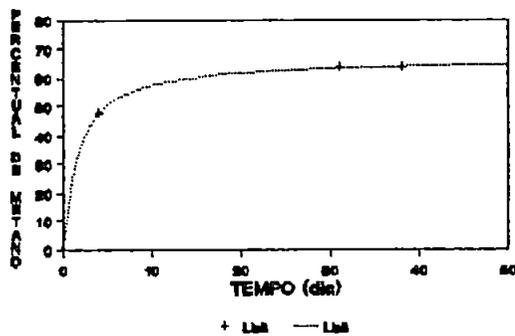
Figura 5.12. Representações gráficas da composição percentual de gases produzidos, no 4º, 31º e 38º dia, para a média dos resultados obtidos para os tratamentos Lb7, Lb9, Lb10, Lb11, Lb12 e Lb13 no Ensaio de toxicidade II (LB).

A curva ajustada do percentual de metano que foi utilizada para estimar a produção volumétrica de metano em função do tempo, está na Figura 5.13.



$$Y = a \left(1 - \frac{1}{1 + b \cdot X} \right)$$

a	b	r ²
67.63295	0.8604242	0.999



$$Y = a \left(1 - \frac{1}{1 + b \cdot X} \right)$$

a	b	r ²
66.94697	0.6146917	0.999

Figura 5.13. Curva de ajuste do percentual de metano produzido no tempo, para o controle de acetato (LbC) e para o tratamento Lb5. Ensaio de toxicidade II (LB).

Pela Figura 5.14 observa-se a produção volumétrica de metano estimada em função do tempo, para o tratamento Lb5 e para

o controle LbC. A partir desta, foi calculada (método numérico) a atividade específica máxima estimada do lodo utilizado para o consumo de acetato e para Lb5 (acetato e 599 mg fenol/l), que apresentou o melhor resultado final em produção acumulada de gases com a maior percentagem de metano, expresso em ml CH₄/g SSV. Para os cálculos foi considerada a média de SSV inicial e final. Pode-se observar diauxia (Lb5) na curva de produção de gases e de produção de metano, que deve ser, provavelmente, devido a adaptação bacteriana ao fenol adicionado.

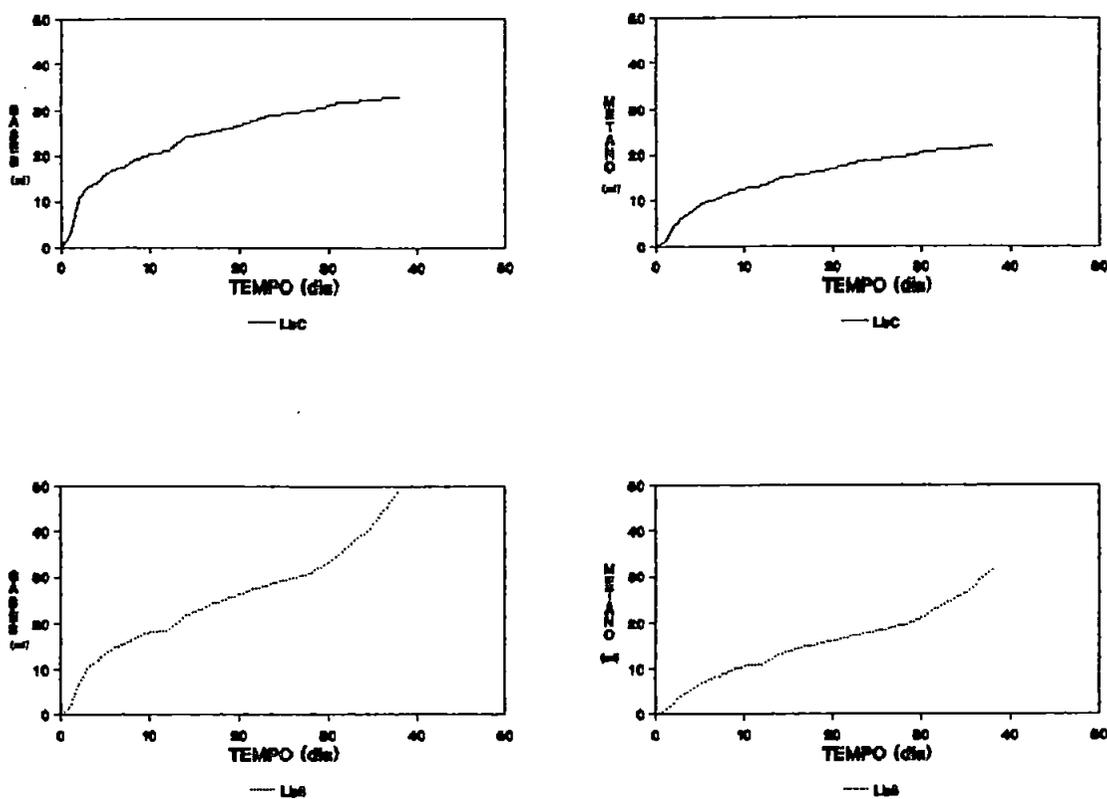


Figura 5.14. Representações gráficas da produção de gases e da produção volumétrica de metano do controle acetato (LbC) e no tratamento Lb5 do Ensaio de toxicidade II (LB).

A produção de gases totais e metano prevista para o acetato é de 17,76 ml e 8,88 ml, respectivamente.

A atividade específica máxima obtida no tratamento LbC foi de 0,12 ml CH₄/ g SSV.dia⁻¹.

A atividade específica máxima obtida para o tratamento Lb5 foi de 0,06 ml CH₄/ g SSV.dia⁻¹.

5.3.2.2 Resultados relativos ao lodo LP.

Na Tabela 5.10 tem-se os dados da produção acumulada de gases do lodo, do controle de ácidos e dos tratamentos no 4º dia, 5º dia, 10º dia, 20º dia, 31º dia, e ao final do ensaio no 38º dia. Observa-se que até o 10º dia nenhum tratamento alcançou a produção de gases do controle de acetato, mas a partir do 20º dia até o tratamento Lp5 (834 mg fenol/l) ocorreram produções de gases acima do alcançado pelo controle de acetato.

Tabela 5.10. Produção acumulada de gases totais (ml, cntp) (LP).
Ensaio de toxicidade II.

TRATAMENTO	DIA						CONCENTRAÇÃO
	4º	5º	10º	20º	31º	38º	fenol*
				(ml)			
LpL	10,9	14,5	19,6	25,8	31,3	32,2	0
LpC	19,2	22,2	30,0	38,1	43,4	45,1	0
Lp1	17,3	20,0	27,4	39,8	46,4	48,6	348 (9,95)
Lp2	16,5	18,2	23,7	40,0	45,5	47,5	423 (12,0)
Lp3	17,9	21,2	26,4	48,2	55,3	57,7	577 (16,5)
Lp4	17,5	19,5	24,1	44,1	52,8	53,9	633 (18,1)
Lp5	15,9	18,5	22,9	39,7	55,0	56,4	834 (23,8)
Lp6	13,7	15,7	20,6	27,6	34,6	37,0	1116 (31,9)
Lp7	11,6	14,6	16,5	18,2	19,9	19,9	1508 (43,1)

* em mg/l. Concentração de fenol estimada.

A Tabela 5.11 mostra a composição dos gases contidos nos frascos reatores no 4º dia, 31º, 38º dia. A produção percentual de metano do controle de acetato (LpC) foi semelhante a do controle de lodo (LpL), porém, abaixo da produção percentual verificada nos tratamentos, que apresentaram volumes de gases acumulados menores até este dia de incubação.

Tabela 5.11. Composição percentual dos gases produzidos (LP)*. Ensaio de toxicidade II.

TRATAMENTO	DIA								
	4º			31º			38º		
	atm	CH4	CO2	atm	CH4	CO2	atm	CH4	CO2
L	42	44	14	14	61	25	12	63	25
C	37	45	18	11	65	24	10	66	24
p1	33	54	13	9	63	28	6	65	29
p2	36	52	12	9	62	29	-	-	-
p3	30	58	12	6	62	32	6	63	31
p4	33	55	12	7	60	33	6	62	32
p5	32	56	12	7	59	34	6	61	33
p6	34	54	12	11	64	25	11	64	25
p7	43	48	8	25	60	15	26	59	15

* expressos em porcentagem, considerando que a análise cromatográfica considera que a mistura destes corresponde a 100%.

A Figura 5.15 apresenta de forma tridimensional a representação gráfica da produção de gases acumulada em função do tempo e do tratamento.

A Figura 5.16 e 5.17 mostram a composição percentual de gases produzidos, no 4º, 31º e 38º dia, nos controles e tratamentos LpL e LpC, Lp1 e Lp3 e nos tratamentos Lp4, Lp5, Lp6 e Lp7, respectivamente. Apesar da baixa produção de gases totais acumulados nos tratamentos Lp6 e Lp7, as proporções de metano e CO2 foram relativamente próximas às obtidas nos outros tratamentos.

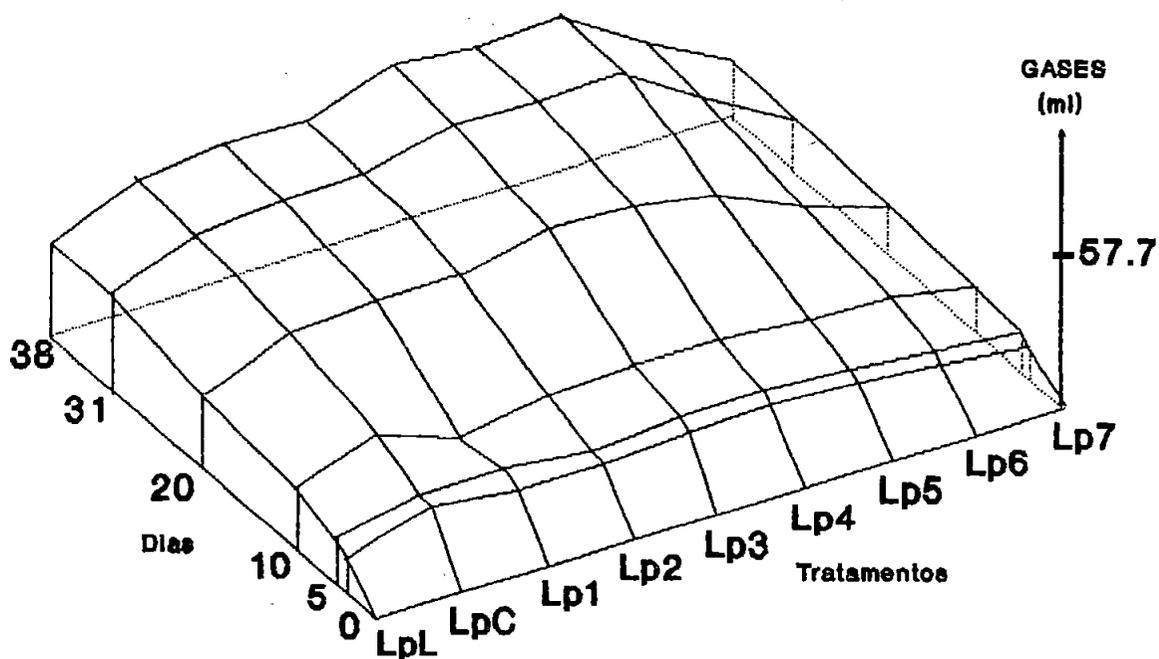


Figura 5.15. Representação gráfica de variação da produção de gases acumulada (cntp) em função do tempo e do tratamento, incluído o controle de lodo e o controle de ácidos no ensaio de toxicidade II (LP).

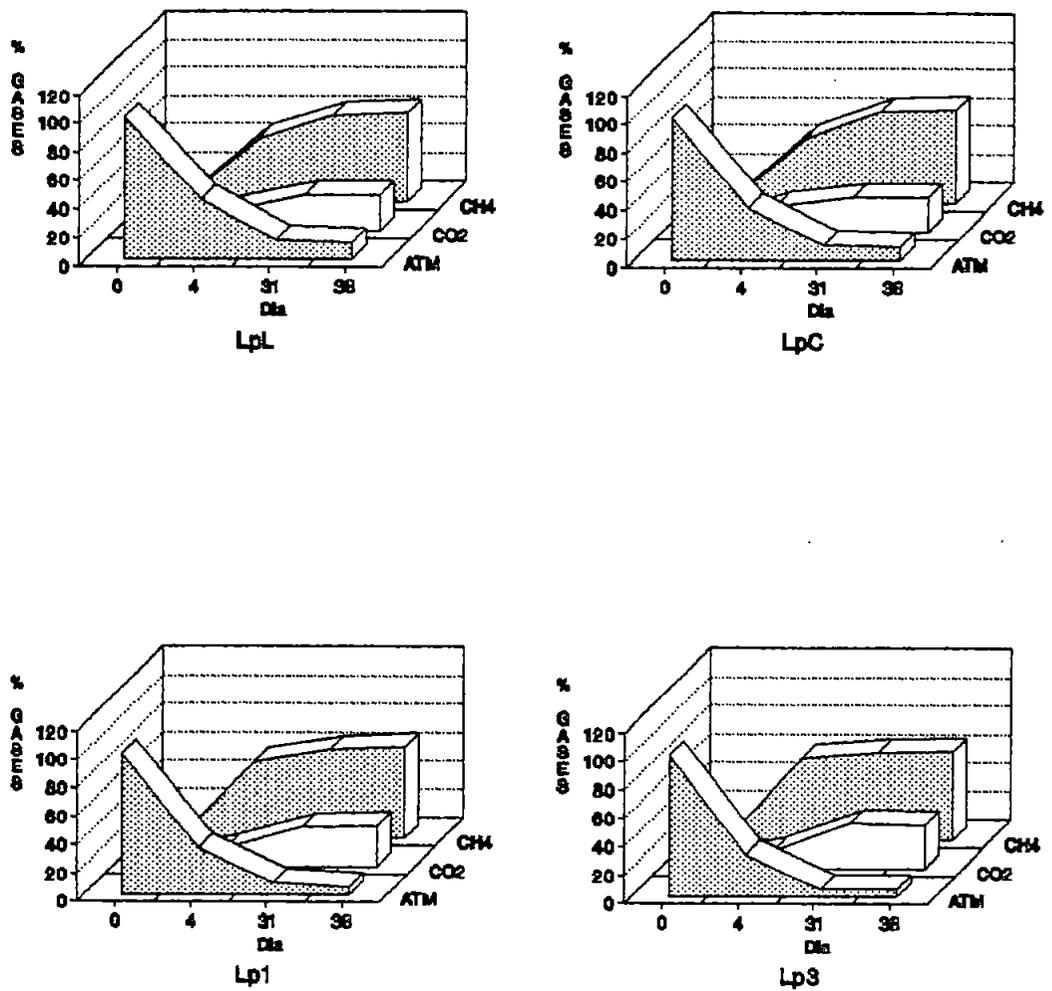


Figura 5.16. Representações gráficas da composição percentual de gases produzidos, no 4º, 31º e 38º dia, para a média dos resultados obtidos no controle de lodo (LpL) e no controle de acetato (LpC) e para os tratamentos (Lp1 e Lp3) no ensaio de toxicidade II (LP).

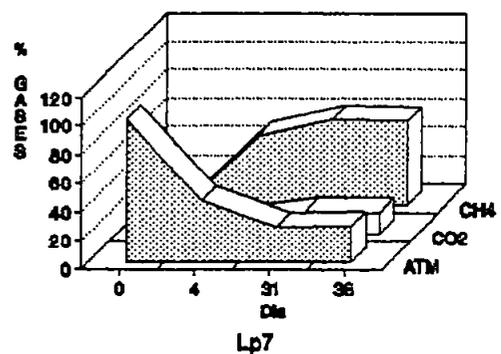
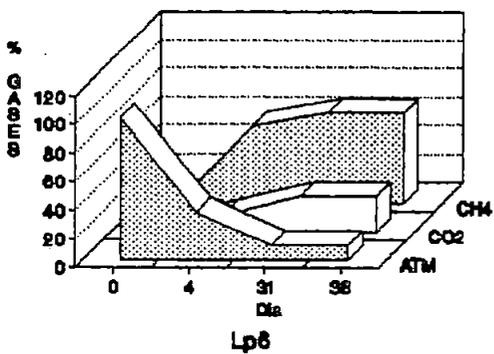
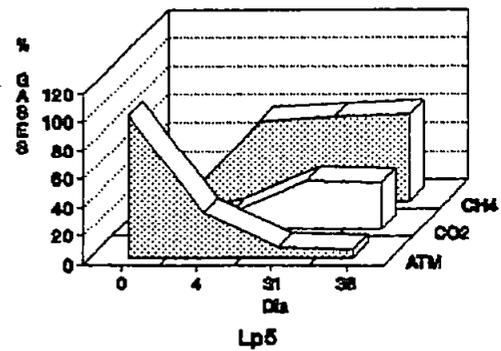
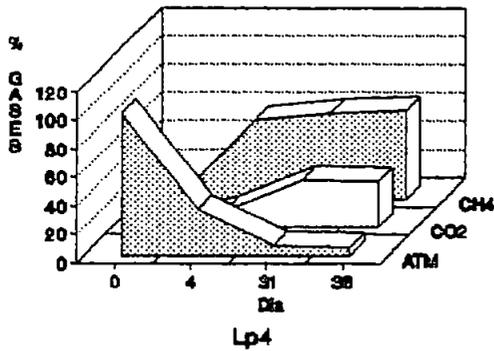
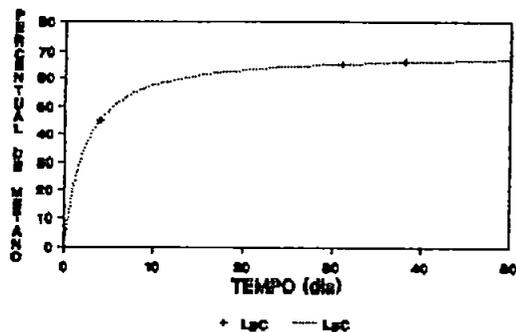


Figura 5.17. Representações gráficas da composição percentual de gases produzidos, no 4º, 31º e 38º dia, para a média dos resultados obtidos para os tratamentos (Lp4, Lp5, Lp6 e Lp7) no ensaio de toxicidade II (LP).

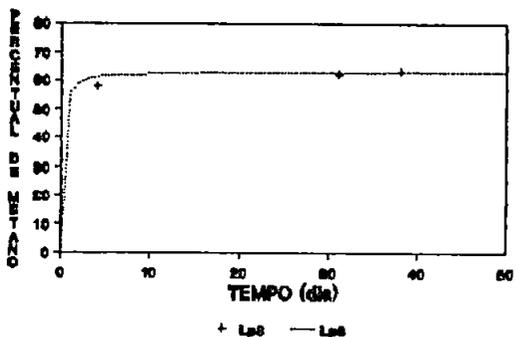
A Figura 5.18 mostra as curvas ajustadas do percentual de metano, que foram utilizadas para estimar a produção volumétrica de metano em função do tempo para o controle de acetato (LpC) e para o tratamento Lp5.

A Figura 5.19 apresenta as curvas de variação da produção volumétrica de metano, estimada em função do tempo, para o tratamento Lp3 e para o controle de acetato (LpC). A partir desta foi calculado a atividade específica máxima estimada do lodo utilizado, para o controle de acetato (LpC) e para o tratamento Lp3 que apresentou o melhor resultado em produção de gases com a maior porcentagem de metano, expresso em ml CH₄/g SSV.



$$Y = a \left(1 - \frac{1}{1 + b \cdot X} \right)$$

a	b	r ²
69.71619	0.45974	0.999



$$Y = a \left(1 - \frac{1}{1 + b \cdot X} \right)$$

a	b	r ²
63.16004	7.619736	0.999

Figura 5.18. Curvas de ajuste do percentual de metano produzido no tempo (LP) no controle de acetato e no tratamento Lp5. Ensaio de toxicidade II.

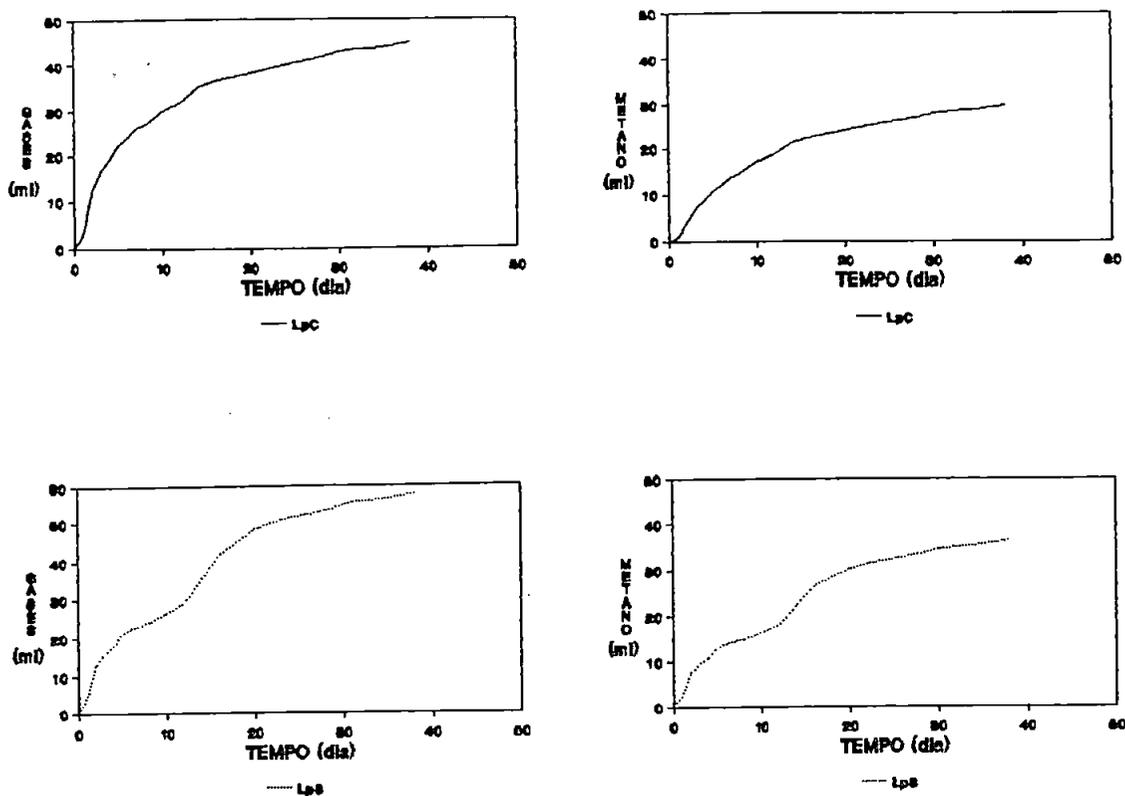


Figura 5.19. Representações gráficas da produção de gases e da produção volumétrica de metano estimada do tratamento Lp3 e do controle de acetato (LpC). Ensaio de toxicidade II

A atividade específica máxima obtida foi de 0,12 ml $\text{CH}_4/\text{g SSV} \cdot \text{dia}^{-1}$ no tratamento LpC.

Nos tratamentos Lp3, Lp5, Lp6 e Lp7, as atividades específicas máximas obtidas foram respectivamente de 0,19, 0,19, 0,14 e 0,09 ml $\text{CH}_4/\text{g SSV} \cdot \text{dia}^{-1}$.

A Tabela 5.12 mostra a concentração de SSV de todos os tratamentos e controles ao final do tempo de incubação (LB e LP).

Tabela 5.12. Valore de SSV final do Ensaio de toxicidade II

Tratamento	SSV (g/kg)	Tratamento	SSV (g/kg)
	LB		LP
LbL1	19,75	LpL1	21,12
LbL2	21,66	LpL2	23,11
LbC1	23,91	LpC1	33,16
LbC2	23,65	LpC2	-
Lb1	23,49	Lp1	-
Lb2	22,68	Lp2	22,24
Lb3	21,28	Lp3	30,18
Lb4	23,38	Lp4	15,48
Lb5	27,58	Lp5	25,77
Lb6	19,27	Lp6	27,20
Lb7	23,41	Lp7	20,56
Lb8	16,66		
Lb9	22,87		
Lb10	21,83		
Lb11	21,65		
Lb12	21,80		
Lb13	20,23		

SSV (g/l) lodo de Barueri inicial: 24,56

SSV (g/kg) lodo de Barueri inicial: 24,68

SSV (g/l) lodo de reator UASB (LP) inicial: 27,43

SSV (g/kg) lodo de reator UASB (LP): 31,31

LbL1, LbL2, LpL1, LpL2: réplicas de controle de lodo

LbC1, LbC2, LpC1, LpC2: réplicas de controle de acetato

A Figura 5.20 mostra os gráficos *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, e *f* que demonstram comparativamente a produção de gases no 4º e 38º dia dos tratamentos que continham lodo LB e lodo LP.

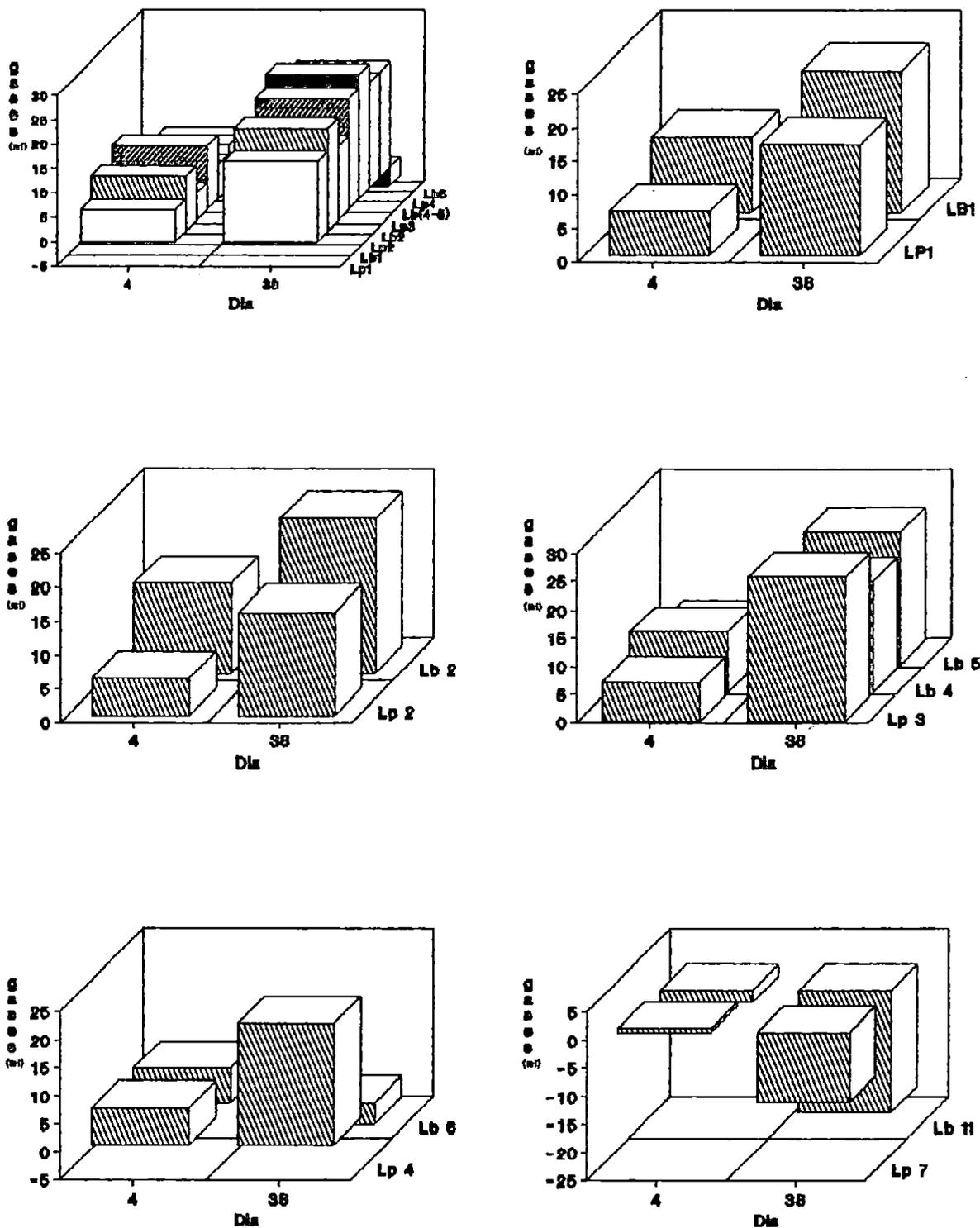


Figura 5.20. Comparação entre a produção líquidas de gases (descontada a produção devida à degradação da matéria orgânica presente no lodo) entre os tratamentos dos lodos LP e LB. Ensaio de toxicidade II.

5.4 Reatores convencionais de bancada

Pelo acompanhamento dos reatores de bancada, um sem carvão ativado (R1) e outro com carvão ativado (R2) pode-se avaliar o efeito do carvão ativado tanto sobre a degradação anaeróbia do fenol como também, sobre o sistema de digestão empregado, em função da concentração de fenol aplicada no início de cada fase.

A produção de gás, devido ao sistema de medição empregado, sem controle de temperatura, pode ter em termos quantitativos erros nos seus valores absolutos, entretanto, para os objetivos do experimento, os resultados obtidos foram satisfatórios.

O reator que continha carvão ativado apresentou lodo e sobrenadante com características visuais distintas do reator que não continha carvão ativado.

5.4.1 Fase R1R2a

Os resultados obtidos neste experimento inicial foram comprometidos devido a vazamentos, entretanto não pode-se desconsiderá-lo, dado que, os experimentos (Fases) são sequenciais e o fenol adsorvido no carvão do reator R2 deve ser considerado, em função da concentração de fenol aplicada ao início de cada fase.

Ao final do experimento o sobrenadante de cada reator apresentou as características mostradas na tabela 5.13.

Tabela 5.13. Características do sobrenadante dos reatores R1 e R2 ao final da Fase R1R2a.

parâmetro	reator R1	reator R2
pH	7,1	7,35
Alcalinidade (mg/l)	785,7	1182,2
Acidez (mg/l)	200,5	184,6
DQO (mg/l)	191	115
Fenol (mg/l)	0,0	0,0

5.4.2 Fase R1R2b

Os gráficos da Figura 5.21 Fase b mostram a variação de produção de gás metano acumulado nesta fase. Verifica-se que o volume de gás produzido é substancialmente maior no reator R1.

As condições do sobrenadante ao final da Fase R1R2b são mostradas na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Características do sobrenadante dos reatores R1 e R2 ao final da Fase R1R2b.

parâmetro*	reator R1	reator R2
pH	6,85	6,95
alcalinidade	62,50	106,25
acidez	117,78	73,21
fenol	0,38**	0,29**

* em mg/l, exceto pH;

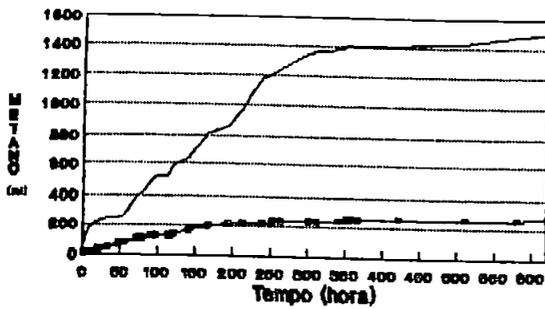
** Pela metodologia o limite de detecção é 1 mg/l.

O sobrenadante do reator R1 apresentava coloração cinza claro e o do reator R2 bastante amarelado.

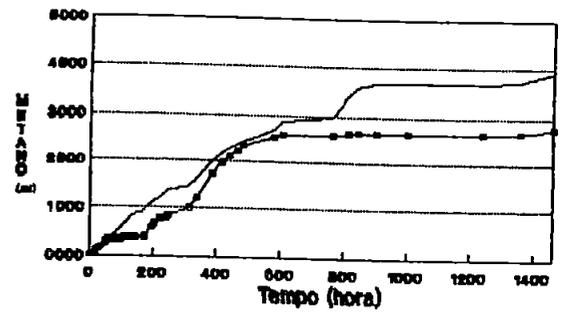
5.4.3 Fase R1R2c

Na Figura 5.21 Fase c observa-se a representação gráfica da produção acumulada de metano na Fase R1R2 c. Ainda

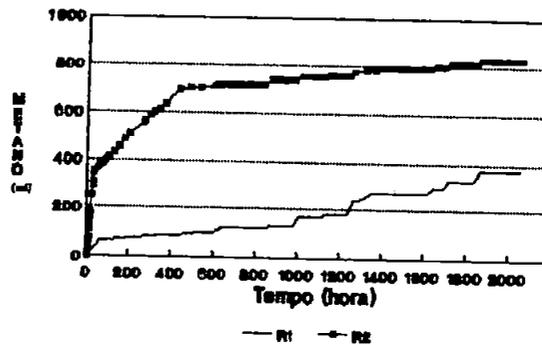
nesta fase, verifica-se que o reator (R2) que contém carvão, não alcança a produção do reator sem carvão (R1), apesar de acompanhar até ≈ 600 horas, quando a produção de R2 praticamente cessa.



Fase b



Fase c



Fase d

Figura 5.21. Representação gráfica da produção de gas metano acumulado nas Fases R1R2b (b), R1R2c (c) e R1R2d (d).

Alguns dados de caracterização do sobrenadante, ao final do experimento R1R2c, são dispostos na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Características do sobrenadante dos reatores R1 e R2 ao final da fase R1R2c.

	R1	R2
pH	6,8	6,8
alcalinidade	255,8	684,5
acidez	82,8	261,0
DQO	197	452
DQO centrifugada	79	108
fenol	0,0	0,0

5.4.4 Fase R1R2d

A Figura 5.21 Fase d apresentam gráficos que mostram a variação da produção acumulada de gás metano. Observa-se que nesta fase, em que foi adicionado maior concentração de fenol (≈ 1 g/l) o reator R2 suportou melhor a carga que o reator R1.

A Tabela 5.16 registra as condições físico químicas do sobrenadante e do lodo ao final da faseo R1R2d.

A Figura 5.22 mostra uma biopartícula formada no reator R2, removida ao final da Fase R1R2d.

Tabela 5.16. Características do sobrenadante dos reatores R1 e R2 ao final da fase R1R2d.

<u>Característica do sobrenadante:</u>		
parâmetro	R1	R2
pH*	10,5	9,5
DQO(mg/l)	3087	578
DQO c* (mg/l)	2593	455
fenol (mg/l)	324,1	ND
SST (mg/l)	298	207
SSV (mg/l)	98	66
NTK (mg/l)	367,0	43,40
Amônia.*(mg/l)	218,6	25,55
P total (mg/l)	360,3	17,2
<u>Características do lodo:</u>		
parâmetro	R1	R2
DQOc* (mg/l)	5999	557
SST** (g/l)	46	---
SSV** (g/l)	25	---

- * ocorreu introdução de NaOH 4% ao final da Fase R1R2 d;
 ** DQOc: DQO centrifugada;
 *** SST: SSV (metodologia do IPT).

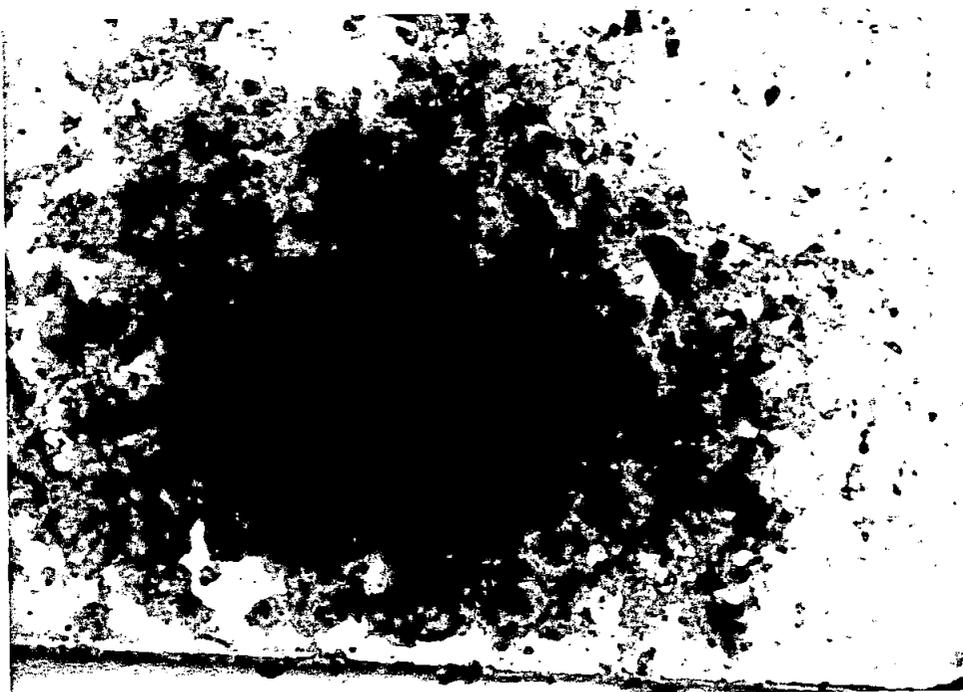


Figura 5.22 Biopartícula formada no reator R2, ao final da Fase R1R2d.

5.5 Reator de leito fluidificado

5.5.1 Condições de monitoramento do sistema

O reator de leito fluidificado apresentou problemas de controle de vazão, principalmente na alimentação. Interrupções breves, de algumas horas foram frequentes e devido as mais variadas causas como entupimentos na linha de alimentação ou recirculação, queda ou interrupção de energia elétrica, vazamentos, necessidades de reparos, arrastes de partículas. No entanto, uma vez regularizada as condições de operação, dava-se continuidade ao monitoramento do sistema.

O acompanhamento das condições de operação do reator foram feitos de acordo com os procedimentos analíticos descritos anteriormente, a saber: concentração de fenol, DQO bruta e centrifugada, alcalinidade e acidez, sólidos suspensos voláteis, nitrogênio e fósforo; medidas de pH, volume e composição de gases produzidos.

Apresenta-se os resultados que avaliam os desempenhos do reator, pela evolução dos parâmetros unidos os pontos referentes a média semanal dos resultados obtidos.

5.5.2. Parâmetros estudados.

5.5.2.1 Temperatura

Inicialmente, monitorou-se a temperatura ambiente e a temperatura da fase líquida do reator medida na proveta de medição da vazão de recirculação, próximo às 13 horas, e tomou-se como máximas, pois não foi disponível um termômetro de máxima e mínima. Somente a partir do 133º dia (20ª semana) é que se

iniciaram as medidas de temperatura ambiente máxima e mínima. Até a 23ª semana de operação continuou-se a medir a temperatura ambiente pelo método anterior para verificar as possíveis diferenças.

A Figura 5.23 mostra gráficos de evolução da temperatura, ambiente e da fase líquida do reator, assim como, as temperaturas do ar, máximas e mínimas registradas.

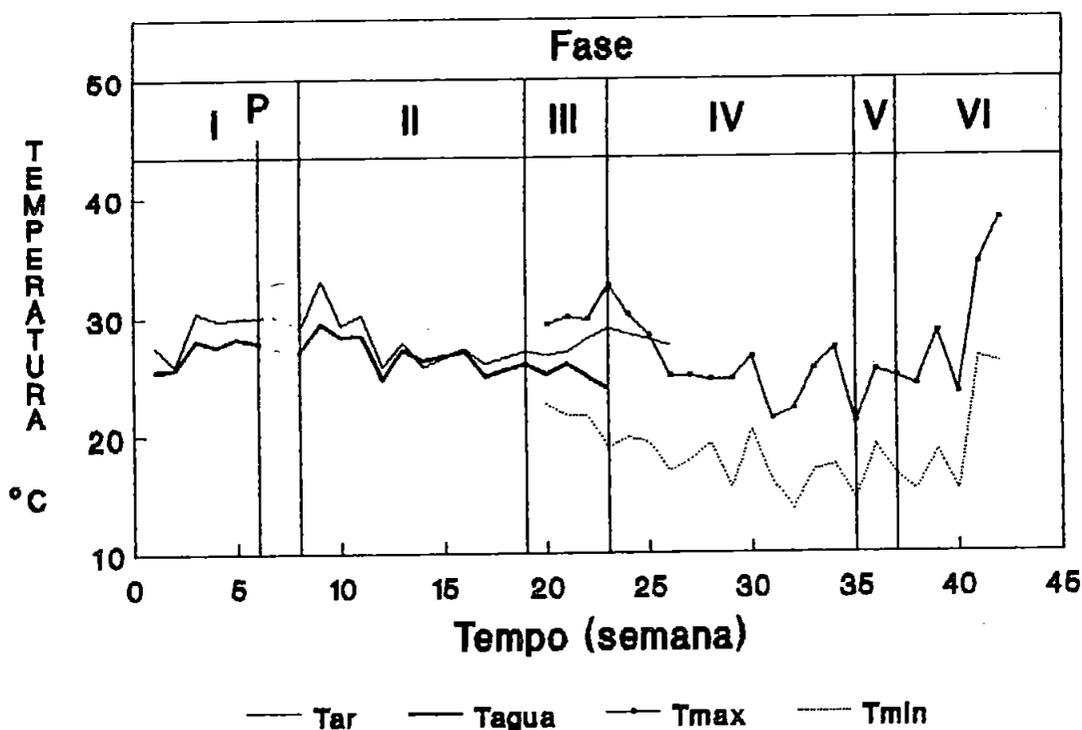


Figura 5.23. Evolução do parâmetro temperatura no ambiente e no reator de leito fluidificado. P: interrupção de operação.

5.5.2.2 pH, alcalinidade

pH

As condições de pH dos resíduos afluente, efluente e em recirculação são mostradas na Figura 5.24. Observa-se que a amplitude de variação foi pequena dentro da faixa considerada como ótima para o desenvolvimento do processo. A adição de bicarbonato de sódio foi somente providenciada quando o pH tendia ficar abaixo de 6,5 e este procedimento manteve as condições de pH necessárias.

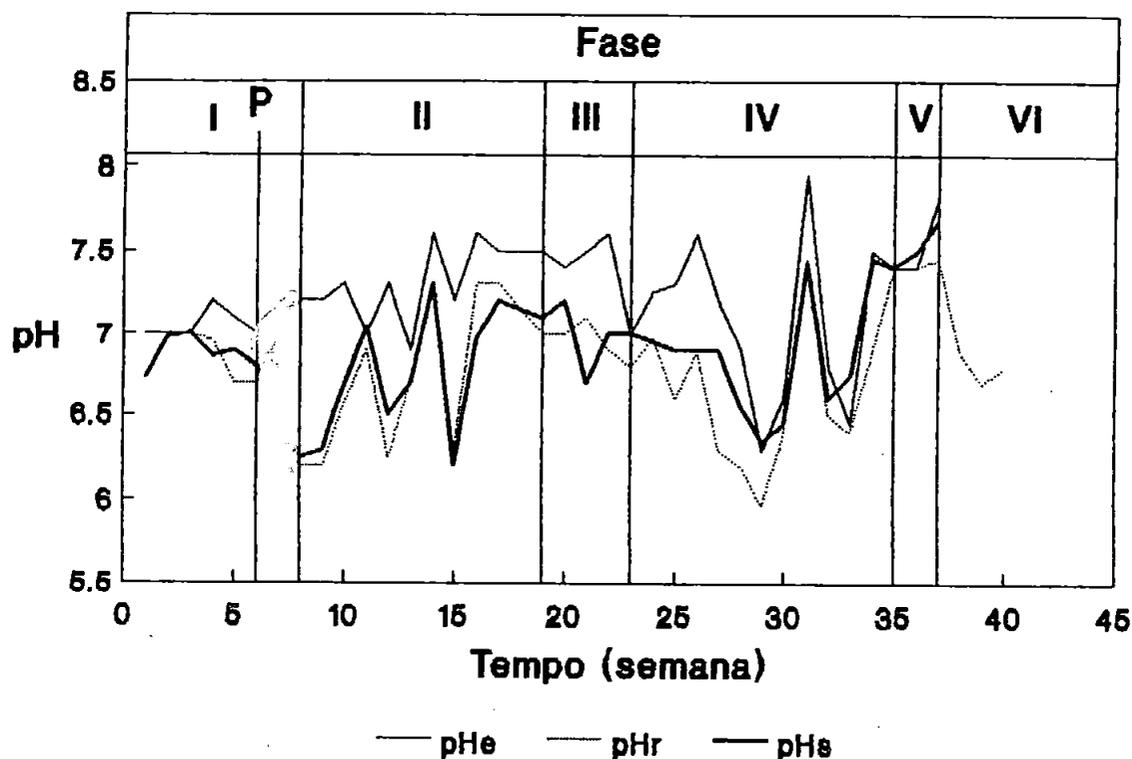


Figura 5.24. Evolução do parâmetro pH no afluente, no efluente e na recirculação do reator. P: interrupção de operação.

Alcalinidade

As condições de alcalinidade total dos resíduos afluente, efluente e em recirculação são apresentadas na Figura 5.25. Os valores de alcalinidade total observados no afluente, as vezes superava os do efluente, mas não foi possível identificar um padrão, dado ao fato de prover de forma descontínua o sistema com bicarbonato de sódio. De uma maneira geral, se as condições hidráulicas fossem adequadas, e o reator operasse sem interrupção as condições de pH exigiriam intervalos maiores de aplicação, uma vez que a produção de ácidos era baixa, a carga orgânica aplicada foi baixa.

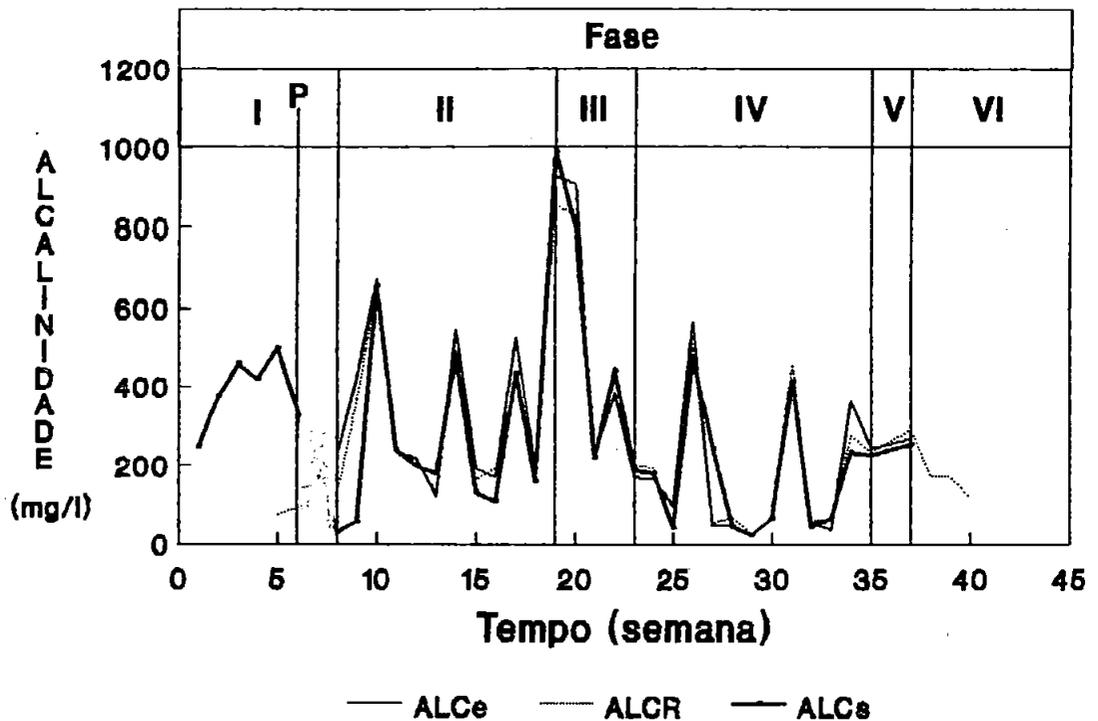


Figura 5.25. Evolução do parâmetro alcalinidade, no afluente, no efluente e na recirculação do reator. P: interrupção de operação.

5.5.2.3 Fenol

A variação dos valores de concentração de fenol no afluente, no efluente e em recirculação são apresentados na Figura 5.26a em escala linear, e na Figura 5.26b em escala semi-logarítmica para melhor visualização. Somente ao final da Fase V, quando o reator foi submetido a "choque", é que observa-se que os valores do efluente superam os do afluente. Por ser bactericida a taxa de aplicação de fenol foi mantida baixa, a oscilação dos valores de concentração de fenol afluente se deve, também, a degradação deste na caixa de alimentação.

5.5.2.4 DQO bruta e centrifugada.

A variação do parâmetro DQO bruta são mostrados na Figura 5.27. Durante a Fase I e III parte da DQO se deve a adição de glicose e acetato de amônia. A diminuição brusca de DQO afluente dentro de uma mesma fase, se deve às vezes, a degradação de parte desta dentro da caixa de alimentação. Quando ocorria entupimento, o resíduo sintético afluente permanecia na caixa até a solução do problema, geralmente um dia, e para evitar entrada de ar no sistema este mesmo volume de resíduo era introduzido no reator. Procedia-se o acompanhamento, retirando-se concomitantemente as amostras de resíduo nos pontos de entrada saída e recirculação.

Foram feitas algumas determinações de DQO de amostras centrifugadas, durante a Fase III e IV, em termos proporcionais a eficiência de remoção de DQO centrifugada foi próxima da eficiência de remoção de DQO bruta.

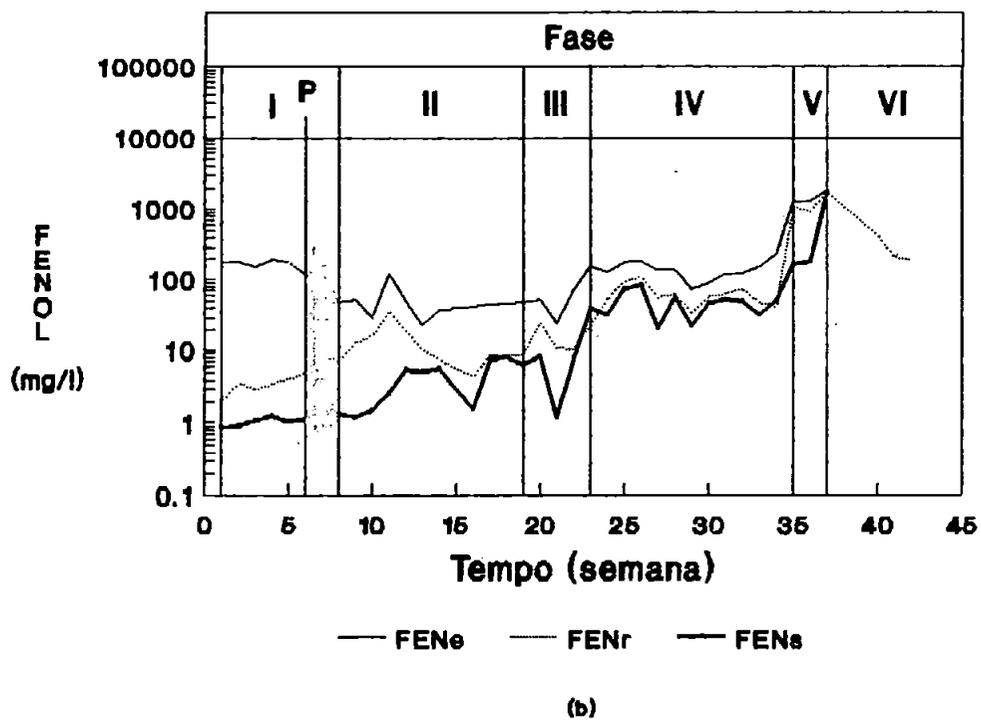
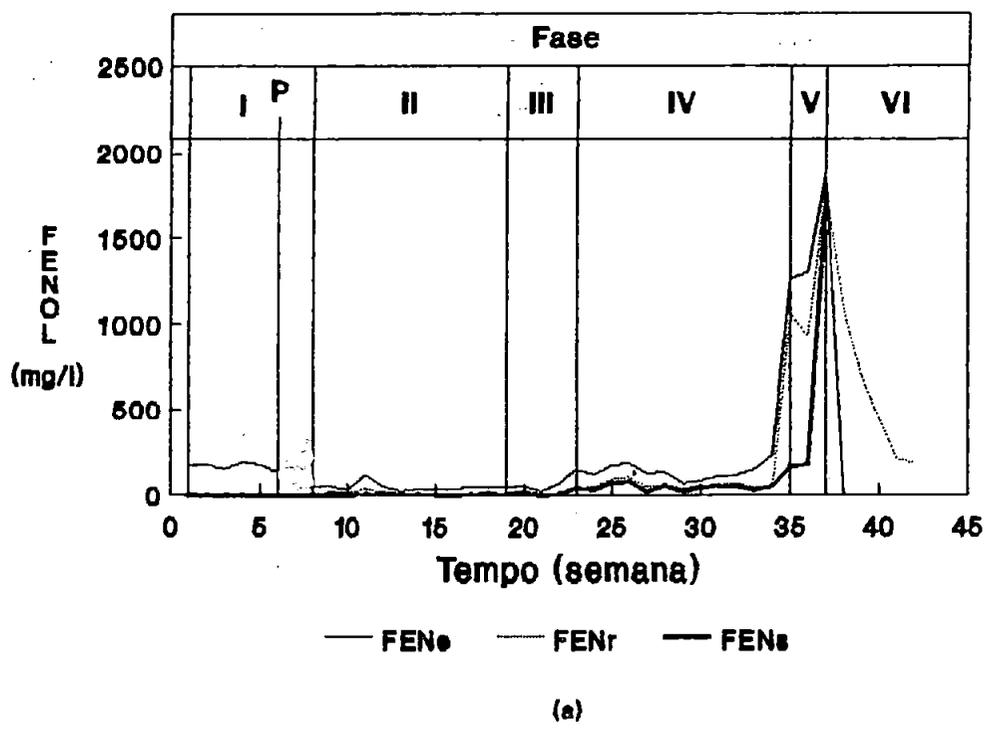


Figura 5.26. Evolução do parâmetro fenol no afluente, no efluente e em recirculação; (a) em escala linear e (b) em escala semi-logarítmica. P: interrupção de operação.

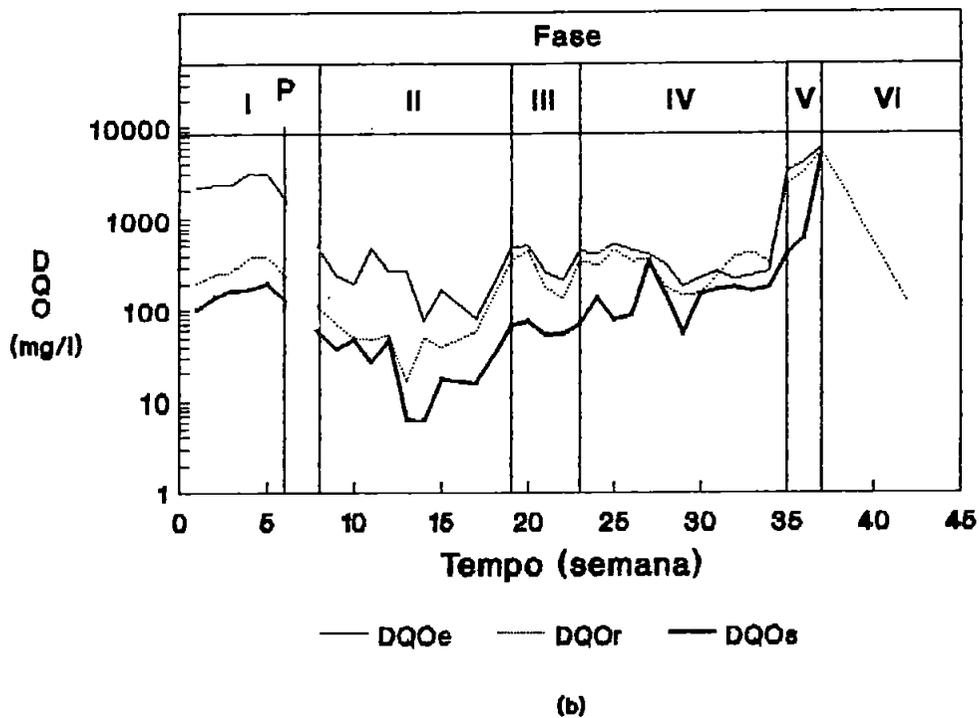
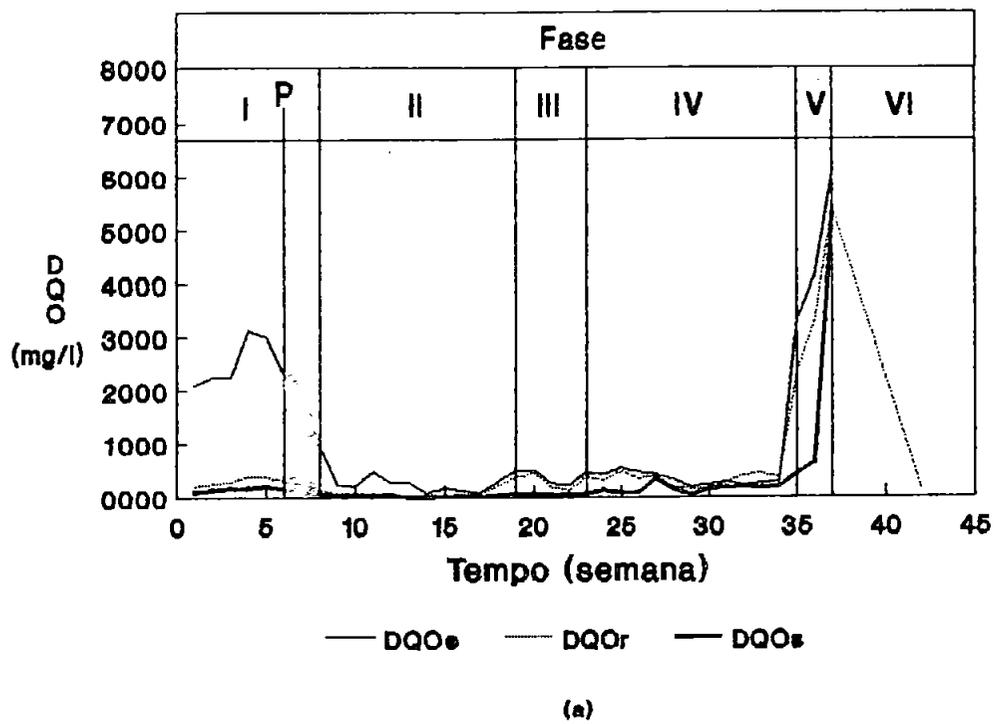


Figura 5.27. Evolução do parâmetro DQO bruta no afluente, no efluente e na recirculação do reator: (a) em escala linear e (b) em escala semi-logarítmica. P: interrupção de operação.

5.5.2.5 Gases produzidos

Apenas a partir da Fase III, quando foram adicionados glicose e acetato de amônia é que ocorreu produção de gases detectável (Figura 5.28). Antes dessa fase, ocorria a formação de pequenas bolhas no leito e, às vezes, formava uma grande bolha no fundo do leito que o empurrava promovendo arraste de partículas. Este fenômeno parece estar relacionado a descompressão rápida dos gases formados na saída da bomba de recirculação.

Após a fase III, quando foi suspensa a adição de outra fonte de carbono que não o fenol, a produção de gás interrompeu retornando na metade da Fase IV.

Na Fase VI houve produção maior de gases que logo foi interrompida, apesar de o sistema estar desequilibrado e não ocorrer a degradação concomitante de fenol.

A produção de gases foi sempre menor que a esperada para a quantidade de carbono orgânico aplicada.

Foram realizadas algumas determinações da composição dos gases produzidos, entretanto, verificou-se uma grande quantidade de gases não identificáveis, que considerou-se como sendo ar, a distância entre o gasômetro e o cromatógrafo é relativamente grande e pode ser a causa de tais resultados. Se somente as áreas dos picos de metano e CO₂ fossem consideradas obteríamos alto percentual de metano em relação ao CO₂, mas, este procedimento resultaria em erro considerável. Em razão disto, admite-se que o gás produzido continha metano, já que este estava presente em todas as análises cromatográficas realizadas, mas não pôde ser quantificado.

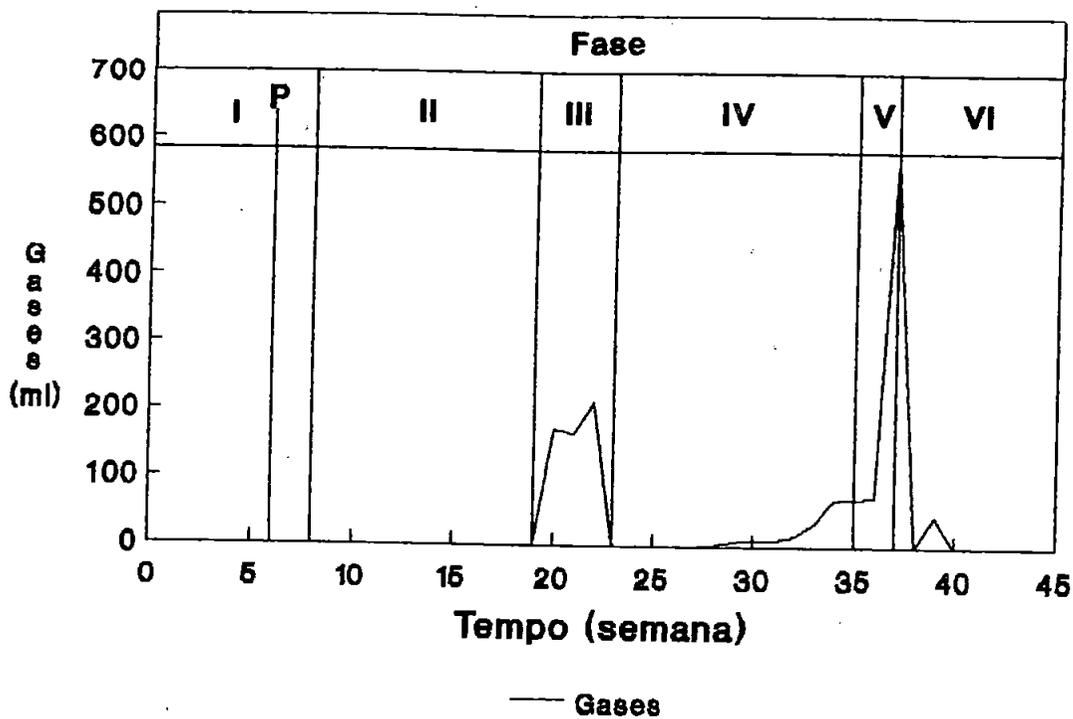


Figura 5.28. Evolução do parâmetro produção de gases no reator de leito fluidificado. P: interrupção de operação.

Uma síntese dos dados obtidos no monitoramento do sistema está apresentada na Figura 5.17.

Tabela 5.17. Valores dos parâmetros estudados: máximo, médio e mínimo; desvio padrão e coeficiente de dispersão, número de amostragens (temperatura, pH, concentração de alcalinidade, acidez, DQO bruta e centrifugada, fenol e volume de gases produzidos) no afluente (afl), no efluente (efl) e em recirculação (rec).

=====																
PARAMETRO: pH																
FASE:	I			II			III			IV			V			VI
	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	rec
MAX	7.0	7.3	7.0	7.6	7.6	7.4	7.5	7.4	7.0	8.0	7.6	7.5	7.8	7.8	7.5	7.25
MED	7.00	6.89	6.98	7.26	6.76	6.66	7.13	7.04	7.00	7.06	6.85	6.71	7.65	7.53	7.43	6.81
MIN	7.0	6.5	6.7	6.2	5.8	6.0	7.0	6.7	7.0	6.3	6.2	5.9	7.4	7.2	7.4	6.3
DESVID	0.00	0.18	0.07	0.41	0.53	0.55	0.22	0.22	0.00	0.55	0.39	0.46	15.00	0.19	0.05	0.31
C.DISP	0.00	0.03	0.01	0.06	0.08	0.08	0.03	0.03	0.00	0.08	0.06	0.07	0.02	0.03	0.01	0.05
N	16	30	18	11	25	12	4	5	3	15	21	14	4	6	3	6
PARAMETRO: alcalinidade (mg CaCO3/l)																
FASE:	I			II			III			IV			V			VI
	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	rec
MAX		605.5		423.6	656.0	585.2	930.0	990.0	997.1	565.3	485.5	551.3	336.4	300.3	293.0	217.4
MED		388.42		278.03	222.88	226.64	576.66	626.33	692.24	198.32	179.86	180.83	262.71	241.81	272.34	164.17
MIN		62.1	79.1	214.6	30.2	85.8	223.3	220.3	223.3	23.6	20.0	24.4	187.7	189.0	235.2	89
DESVID		167.18		84.69	191.44	207.48	353.34	309.95	336.52	191.76	174.51	187.46	54.10	40.69	26.33	6.00
C.DISP		0.43		0.31	0.86	0.92	0.61	0.49	0.49	0.97	0.97	1.04	0.21	0.17	0.10	0.28
N		20		4	13	4	3	4	4	11	17	11	4	6	3	4
PARAMETRO: acidez (mg acido acetico/l)																
FASE:	I			II			III			IV			V			VI
	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	rec
MAX		236.5						41.1			31.2		29.4	34.1		72.3
MED		189.1						41.2			16.8		29.4	21.1		58.6
MIN		141.6						41.2			8.5		29.4	12.3		29.6
DESVID		32.67						0.00			8.56		0.00	8.67		16.95
C.DISP		0.17						0.00			0.51		0.00	0.41		1.29
N		10						1			11		1	4		4
PARAMETRO: fenol (mg/l)																
FASE:	I			II			III			IV			V			VI
	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	afl	efl	rec	rec
MAX	195	1.25	4	121	7	37	71	8	25	350	84	110	2425	2072	2166	1228
MED	174.4	1.0	2.9	48.4	4.0	14.9	49.1	5.8	14.8	135.2	45.1	61.7	1497.6	567.3	1488.2	794.1
MIN	156	0.88	2	24	1	5	26	1	9	67	15	27	1177	133	936	197
DESVID	12.82	0.13	0.69	28.79	2.17	10.70	16.02	2.75	7.44	69.94	18.26	23.52	401.16	686.61	519.81	355.71
C.DISP	0.1	0.1	0.2	0.60	0.60	0.72	0.33	0.47	0.50	0.52	0.41	0.38	0.27	1.21	0.35	0.45
N	5	5	3	8	13	6	4	5	3	13	16	10	9	12	5	8

continua ...

... continuação (Tabela 5.17)

PARAMETRO: DQO bruta (mg/l)

FASE:	I			II			III			IV			V			VI
	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	rec
MAX	3122	236	263	637	49	70	498	75	435	526	344	457	4113	617	2315	
MED	2583.6	162.1	202.9	241.7	27.2	49.5	412.6	65.7	394.9	305.6	143.7	287.4	3706.4	513.4	2802.7	
MIN	2107	99	143	76	6	16	261	54	355	177	51	127	3300	410	3290	120
DESVIO	409	43	60	182	16	14	108	9	40	115	77	127	406	103	487	
C.DISF	0.16	0.26	0.29	0.75	0.59	0.29	0.26	0.13	0.10	0.38	0.54	0.44	0.11	0.20	0.17	
N	9	18	2	7	8	8	3	3	2	11	11	9	2	2	2	

PARAMETRO: DQO centrifugada (mg/l)

FASE:	I			II			III			IV			V			VI
	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	rec
MAX										234	176	188				
MED										219.86	113.15	160.72				
MIN							28.64			207	35	134				
DESVIO										10.50	48.13	27.05				
C.DISF										0.05	0.43	0.17				
N										4	9	2				

PARAMETRO: gases (ml/d)

FASE:	I			II			III			IV			V			VI
	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	af1	ef1	rec	rec
MAX									380.00							
MED									113.21							
MIN									0.00							
DESVIO									131.02							
C.DISF									1.16							
N																

5.5.2.6. Tempo de detenção hidráulico e carga aplicada.

A Figura 5.29 apresenta o gráfico da evolução da vazão de alimentação e do tempo de detenção hidráulica (TDH).

A evolução da carga orgânica volumétrica aplicada ao reator em função do tempo é mostrada na figura 5.30. Esta carga expressa em concentração de DQO (Bv) e em concentração de fenol (Bvf).

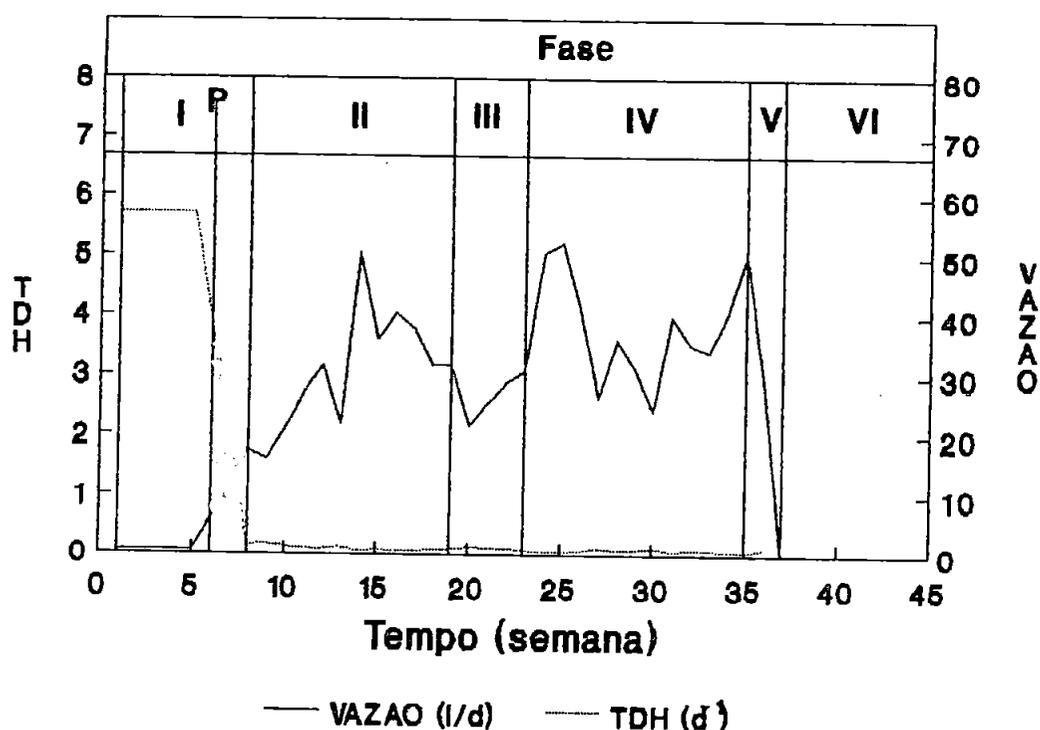


Figura 5.29. Evolução da vazão de alimentação aplicada e do tempo de detenção hidráulica (TDH). P: interrupção de operação.

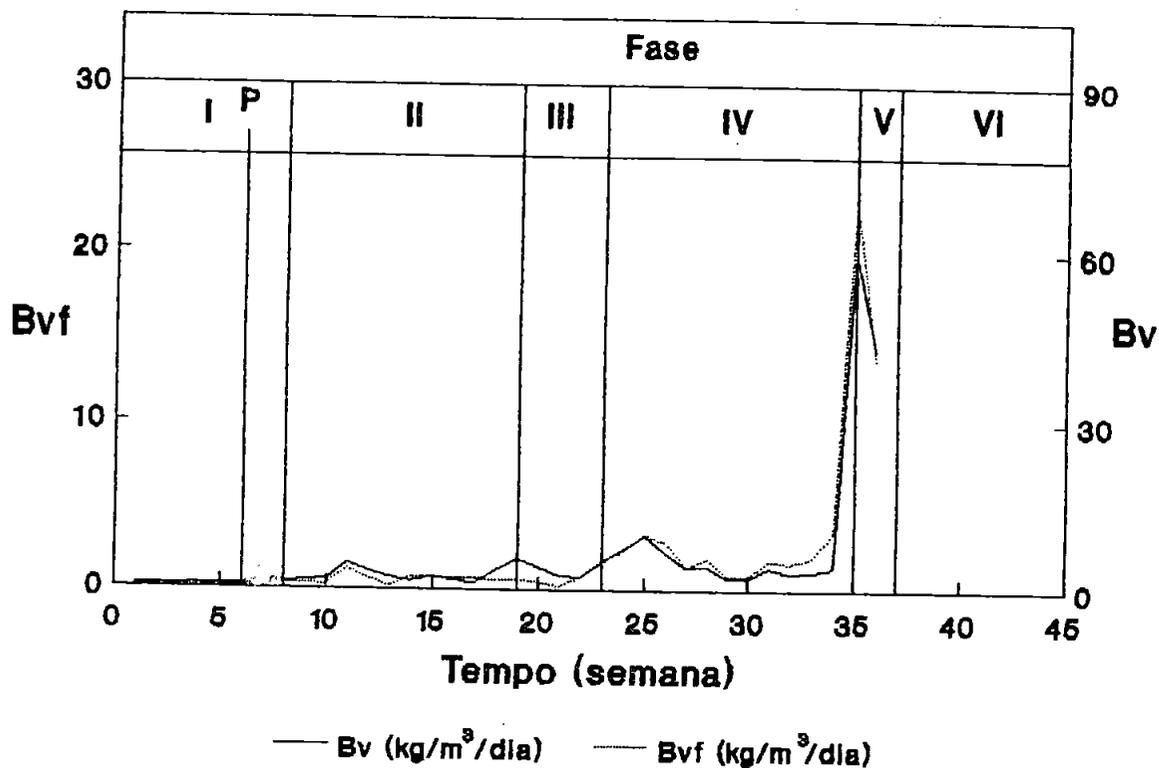


Figura 5.30. Evolução da carga orgânica volumétrica em função do tempo, para DQO (Bv) e Fenol (Bvf). P: interrupção de operação.

5.5.3. Desempenho do sistema

A Figura 5.31 mostra o gráfico do índice de eficiência de remoção de fenol e de DQO.

Na figura 5.32 é mostrada a evolução da carga orgânica aplicada (F_a) e removida (F_b) ao reator como DQO e fenol, em escala linear e em escala semi-logarítmica.

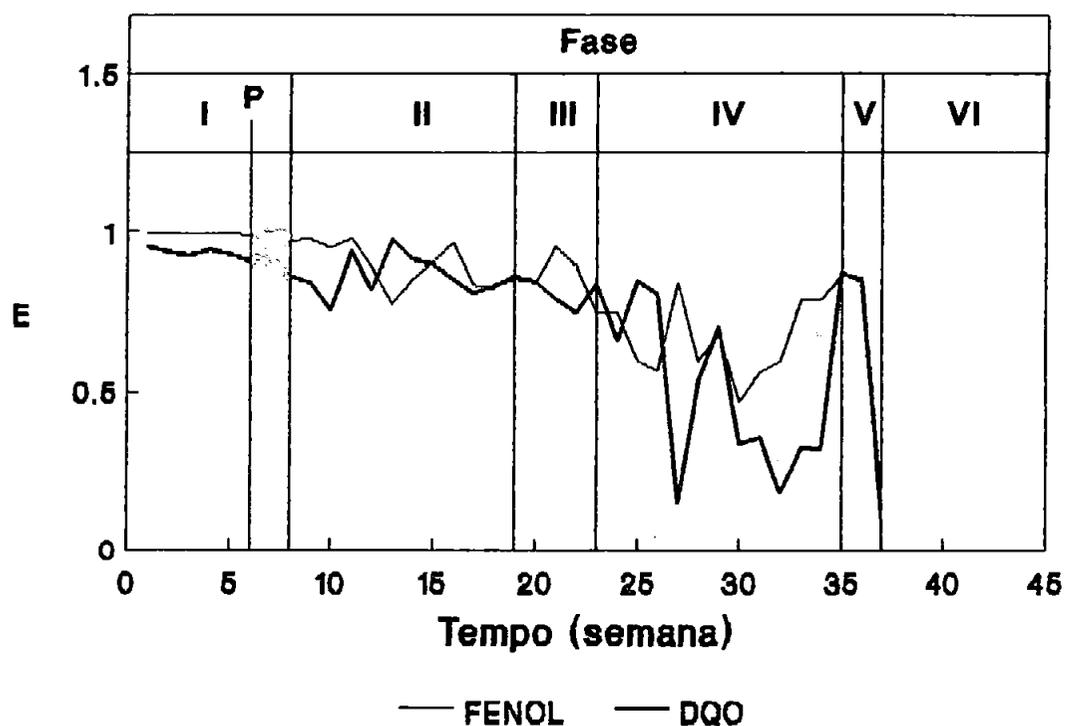
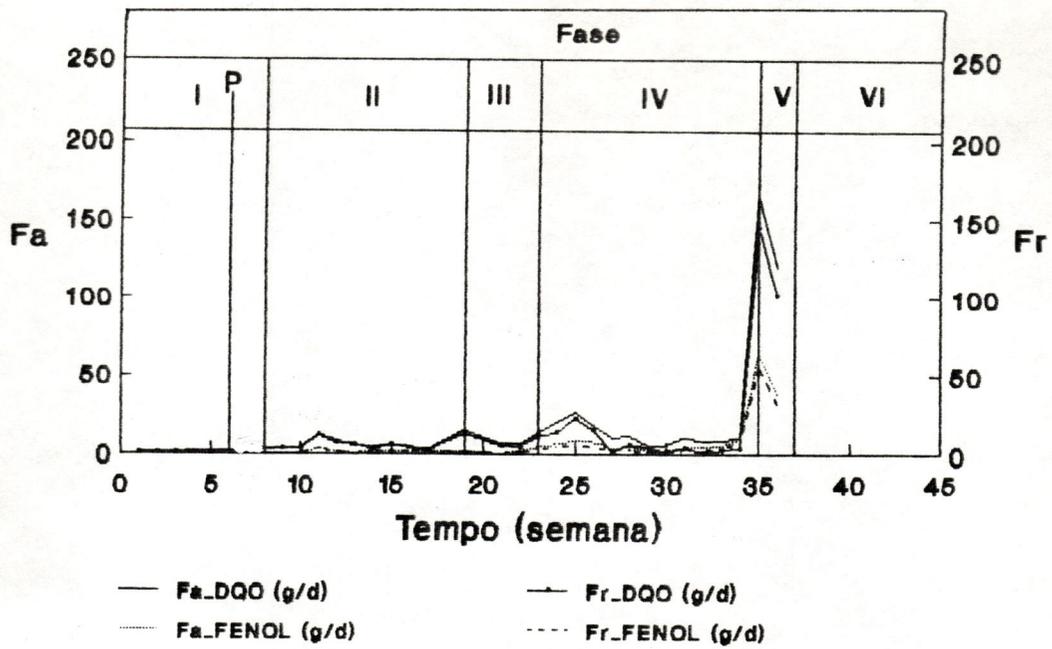
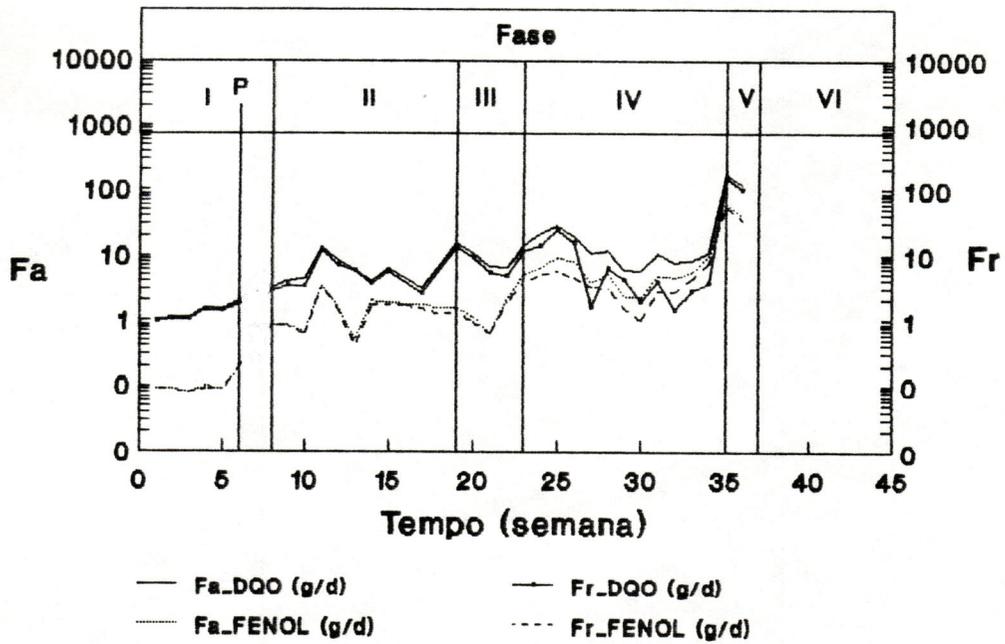


Figura 5.31. Eficiência de remoção de fenol e de DQO. P: interrupção de operação.



(a)



(b)

Figura 5.32 Carga orgânica aplicada (Fa) e removida (Fr) expresso em concentração de DQO e em concentração de fenol. (a) escala linear; (b) escala semi-logarítmica. P: interrupção de operação.

5.5.4. *Biopartículas formadas no reator de leito fluidificado*

5.5.4.1. *Velocidade de sedimentação*

As velocidades de sedimentação das biopartículas formadas no reator de leito fluidificado e do carvão ativado como proveniente da fábrica (nunca colonizados), estão apresentadas na Tabela 5.19.

Tabela 5.19. Velocidade de sedimentação das biopartículas formadas no reator de leito fluidificado e do carvão ativado "virgem".

TIPO DE PARTICULA	VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO (cm/s)	
Carvão ativado (virgem)	Máxima	7,14
	Média	3,94
	Mínima	1,25
	Desvio padrão	2,23
	Coef. dispersão	0,56
	Nº de amostras	40
Biopartícula (Superior)	Máxima	6,67
	Média	3,38
	Mínima	1,12
	Desvio padrão	1,88
	Coef. dispersão	0,56
	Nº de amostras	40
Biopartícula (Fundo)	Máxima	7,14
	Média	4,24
	Mínima	1,43
	Desvio padrão	1,89
	Coef. dispersão	0,46
	Nº amostras	40

A lavagem do carvão para remoção do biofilme alterou sua granulometria. Deste modo, não foi possível determinar a velocidade de sedimentação destas partículas.

5.5.4.2. *Espessura do biofilme*

Os resultados obtidos para espessura do biofilme não foram satisfatórios uma vez que o desenvolvimento do biofilme foi muito pequeno, ao menos superficialmente. Nada se pode dizer do crescimento no interior dos macroporos. Na micrografia eletrônica de varredura (Figura 5.33) foi possível observar que os macroporos são de tamanho suficientemente grande para abrigar colônias bacterianas. A porosimetria de mercúrio definiu macroporos de diâmetro de 322,2 um, na menor pressão aplicada (0,56 psi)

5.6. *Ensaio de atividade específica das biopartículas do lodo do reator.*

A Tabela 5.20 mostra comparativamente a massa de biopartículas utilizadas no ensaio de atividade e as do reator de leito fluidificado.

Tabela 5.20. Massa de biopartículas (peso seco - g) do reator de leito fluidificado e daquelas submetidas a incubação no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado. S: superior, M: meio, F: fundo do leito; T1, T2, T3 e T4: tratamentos.

Biopartículas (Ensaio de atividade) (10g, peso fresco)			Biopartículas (reator) (10 g, peso fresco)		
S - 3,13	T1 - 2,96	T4 - 3,38	S - 3,60		
M - 3,36	T2 - 3,39		F - 3,55		
F - 3,02	T3 - 3,52				

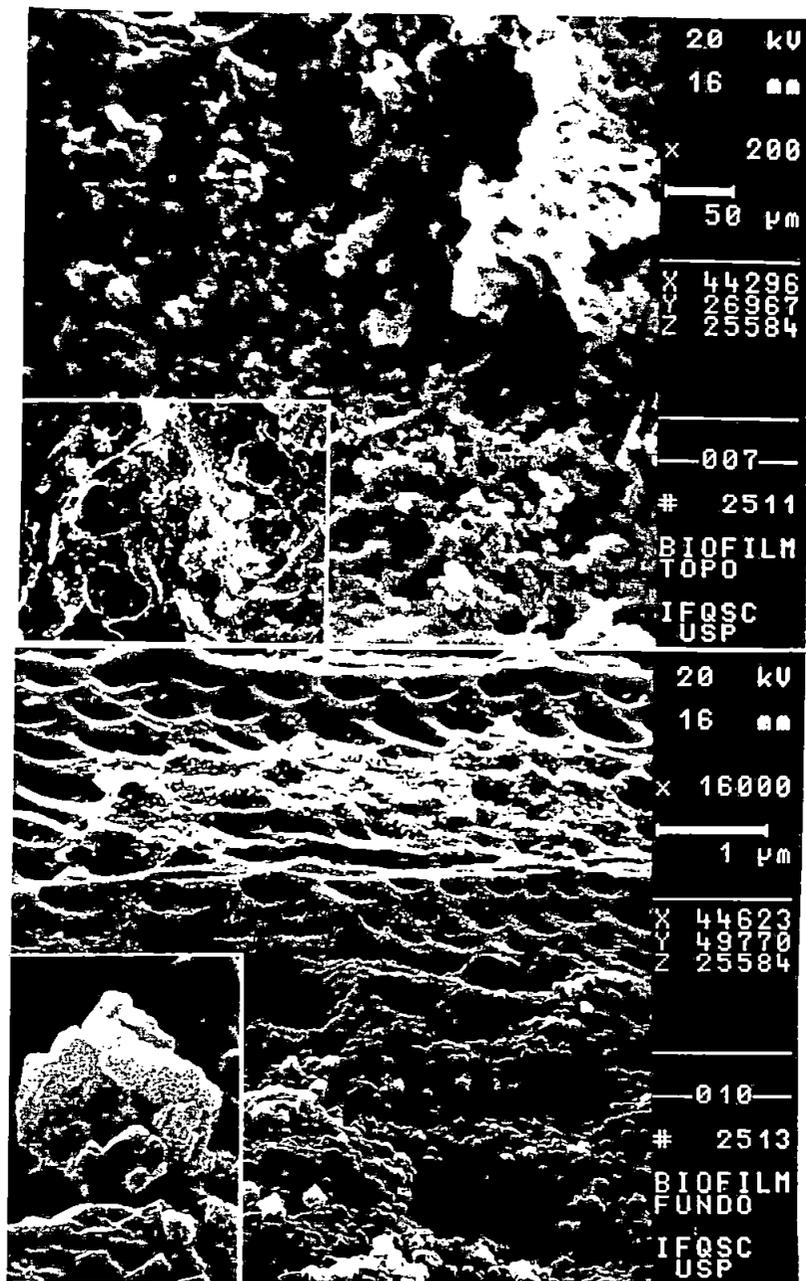


Figura 5.33. Micrografia eletrônica de varredura: biopartículas desenvolvidas no reator de leito fluidificado. Amostras submetida a secagem em estufa (105 °C e banho de ouro a vácuo).

A Tabela 5.21 mostra dados de produção acumulada de gases das biopartículas no 8º dia, 35º dia e ao final do ensaio no 42º dia. A composição dos gases contidos nos frascos reatores no 5º dia, 8º dia, 20º dia, 35º, 42º dia e 43º dia é mostrada na Tabela 5.22.

Tabela 5.21. Produção acumulada de gases (ml, cntp) no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leite fluidificado. S: superior, M: meio, F: fundo do leite; T1, T2, T3 e T4: tratamentos.

TRATAMENTO	DIA						CONCENTRAÇÃO fenol*
	5º	8º	20º	35º	42º	43º	
S	10.1	14.2	45.3	85.4	105.8	109.0	0
M	9.6	17.2	48.4	97.1	118.1	121.3	0
F	8,8	11,4	35,9	92,8	116,6	119,9	0
T1	2,8	4,9	30,5	77,1	97,3	100,5	320 (9,2)
T2	2,7	4,5	22,3	57,0	72,8	75,2	508 (14,5)
T3	3,3	5,8	25,2	65,0	85,4	88,0	812 (23,2)
T4	2,9	4,1	24,8	62,3	77,6	80,1	1454 (41,6)

* Tratamento T1, T2, T3 e T4 apenas fenol (mg/l); tratamentos S, M e F, apenas acetato de sódio 20 mM. Os valores em parênteses correspondem a produção de gases totais esperados (58% deste como metano) para a quantidade de fenol adicionada. A produção máxima teórica devida a degradação do acetato é 17,76 ml de gases totais e destes 8,88 ml de metano.

Tabela 5.22. Composição percentual dos gases produzidos* no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leite fluidificado. S: superior, M: meio, F: fundo do leite; T1, T2, T3 e T4: tratamentos.

TRATAMENTO	DIA								
	4º			35º			38º		
	atm	CH4	CO2	atm	CH4	CO2	atm	CH4	CO2
S	40	40	20	2	57	41	2	59	39
M	44	36	20	2	56	42	6	54	41
F	52	31	17	4	55	41	1	56	43
T1	62	21	17	4	75	21	2	57	41
T2	66	18	16	5	59	36	2	55	43
T3	62	20	17	4	57	39	2	57	41
T4	66	19	15	4	53	44	3	57	40

* os resultados expressos em porcentagem, considerando que a análise cromatográfica considera que a mistura destes corresponde a 100%.

Na Figura 5.34. têm-se a representação gráfica da produção de gases acumulados. (a): tratamentos S (Superior), M (Meio) e F (Fundo); (b) tratamentos T1, T2, T3 e T4.

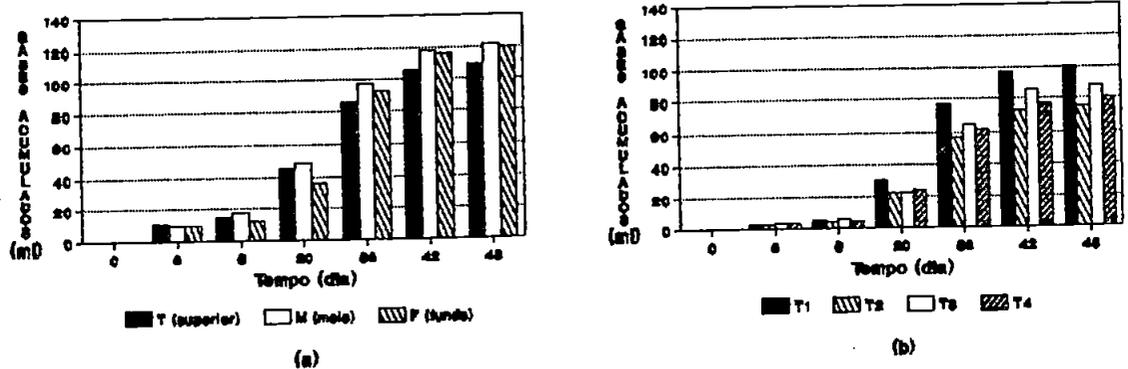


Figura 5.34. Representação gráfica da produção de gases acumulada (cntp) em função do tratamento do Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado. (a): tratamentos S (Superior), M (Meio) e F (Fundo); (b): tratamentos T1, T2, T3 e T4.

A Figura 5.35. apresenta a composição percentual de gases produzidos, no 8º, 35º e 42º dia para os tratamentos S, M e F.

A Figura 5.36. mostra a composição percentual de gases produzidos, no 8º, 35º e 42º dia, para os tratamentos T1, T2, T3 e T4.

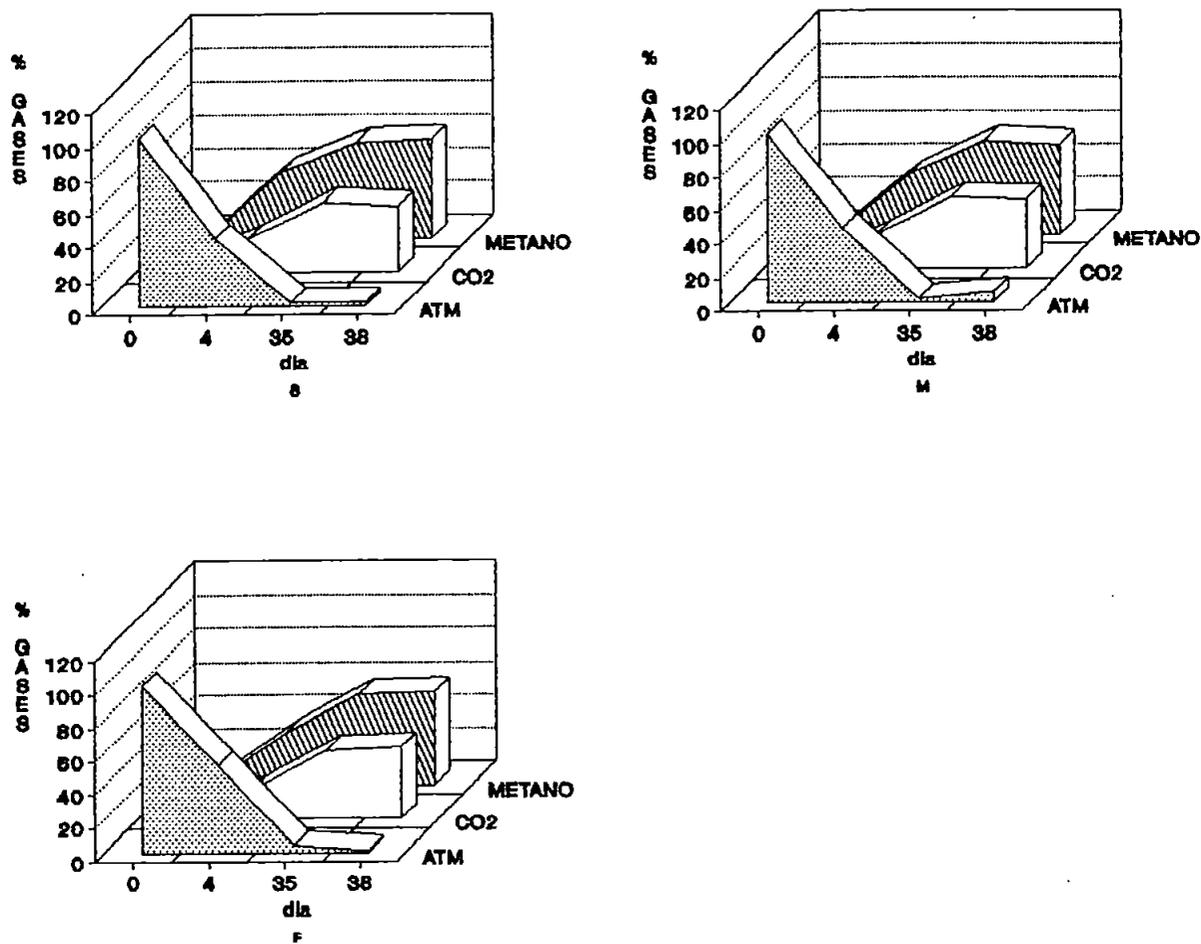


Figura 5.35. Representações gráficas da composição dos gases produzidos no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado. Biopartículas da porção superior do leito (S), do meio (M), e do fundo (F) (consumo de acetato).

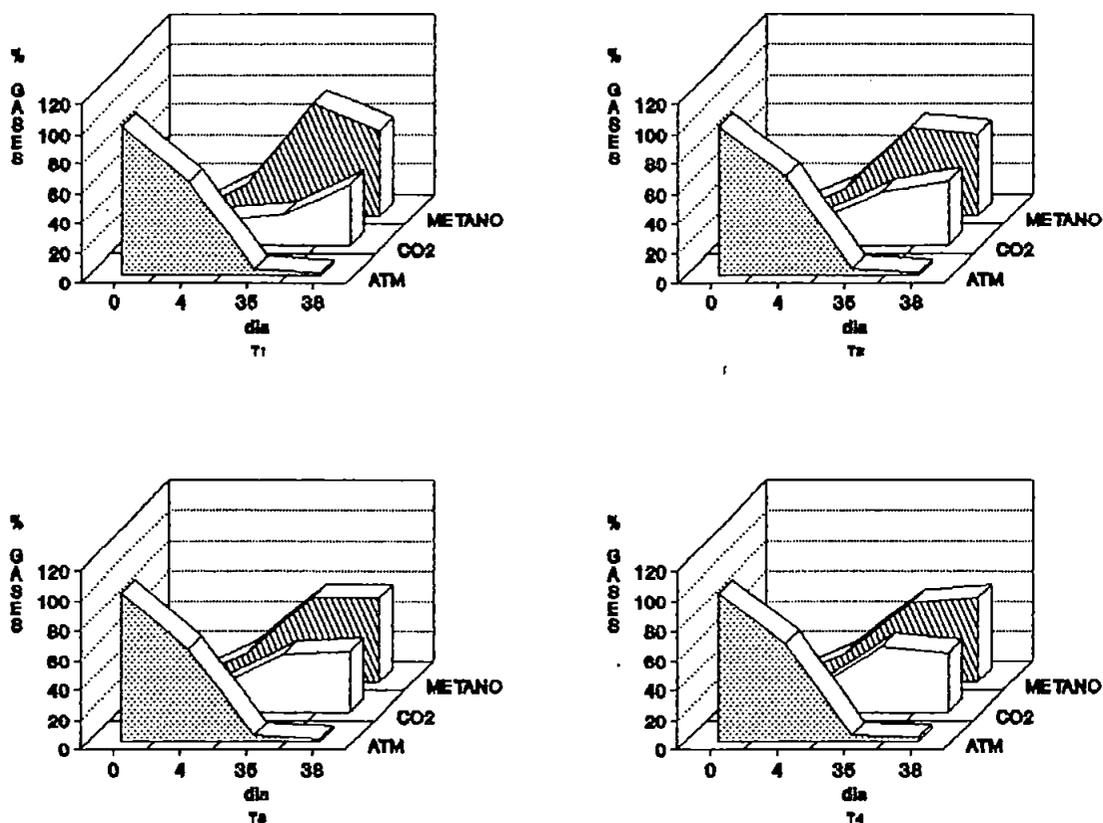
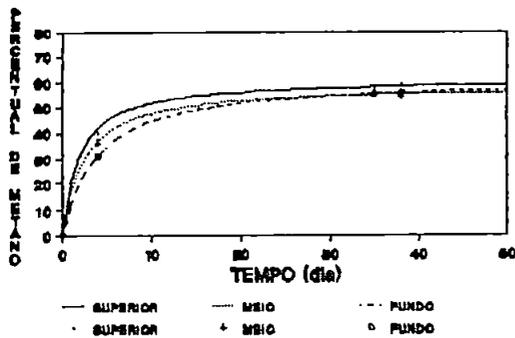


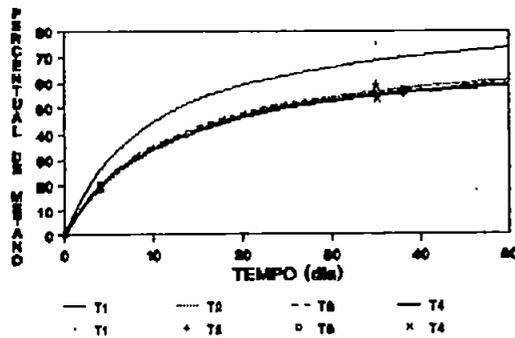
Figura 5.36. Representações gráficas da composição dos gases produzidos no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado T1, T2, T3 e T4.

A Figura 5.37. mostra a curva ajustada do percentual de metano, para cada tratamento (S, M, F, T1, T2, T3 e T4), e foi utilizada para estimar a produção volumétrica de metano em função do tempo.



$$Y = a \left(1 - \frac{1}{1 + b \cdot X} \right)$$

	a	b	r ²
Superior	61.42257	0.5247853	0.999
Meio	58.80273	0.4169088	0.999
Fundo	61.50248	0.2555311	0.998



$$Y = a \left(1 - \frac{1}{1 + b \cdot X} \right)$$

	a	b	r ²
T1	67.33102	0.1049286	0.946
T2	77.05674	0.0777959	0.955
T3	73.74391	0.0929292	0.999
T4	72.05732	0.0908862	0.998

Figura 5.37. Curvas de ajuste da produção de metano para os tratamentos S, M e F e tratamentos T1, T2, T3 e T4.

Na Figura 5.38. observa-se os gráficos de volume de metano produzido estimado e de volume de gases totais em função do tempo para os tratamentos S, M, F, T1, T2, T3 e T4.

Não foi possível determinar a concentração de SSV das biopartículas uma vez que o carvão ativado queima durante a calcinação. Contudo, é interessante expor a massa contida em todo conteúdo de frasco após lavagem e centrifugação (4000 rpm por 20 minutos) descartado o sobrenadante, e compara-los com os mesmos resultados obtidos para as mesmas partículas do reator não submetidas a incubação. Como a produção de gases foi alta, acima do esperado para a quantidade de acetato e fenol adicionados, considera-se que estes foram consumidos supondo ainda um consumo de substratos anteriormente adsorvidos no carvão ativado (Tabela 5.21).

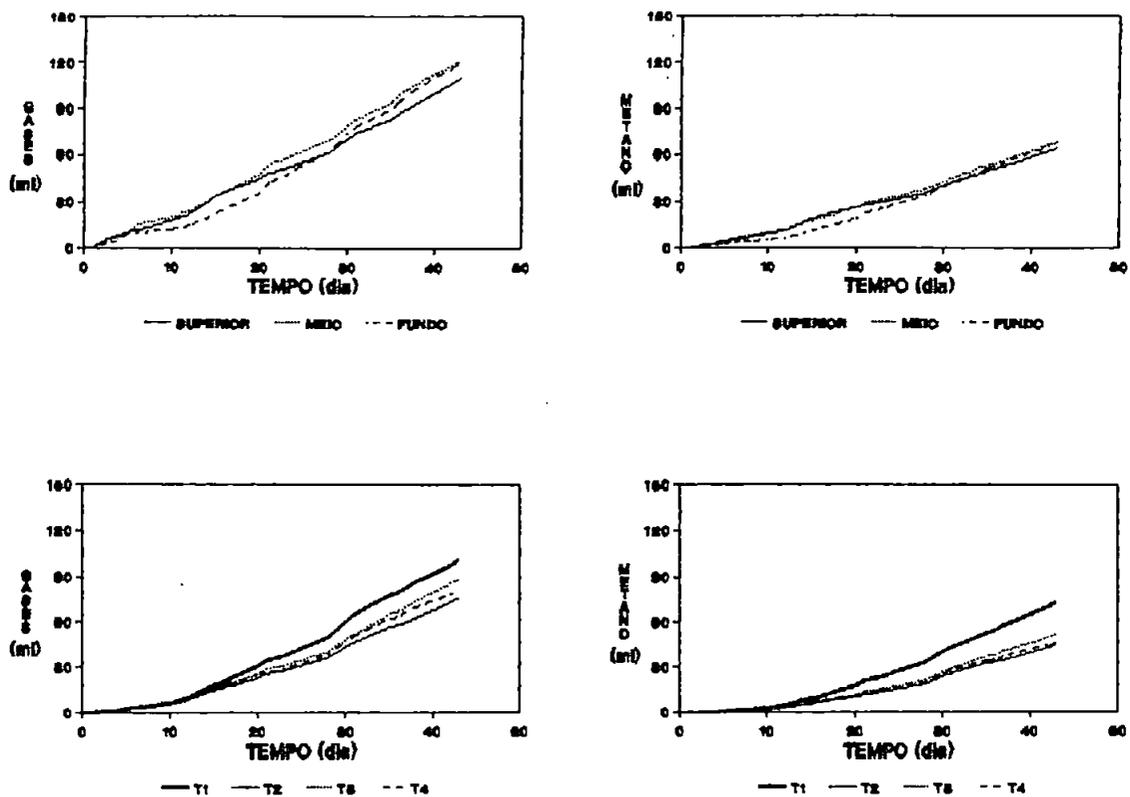


Figura 5.38. Produção estimada de metano em função do tempo no Ensaio de atividade das biopartículas do reator de leito fluidificado. (a): tratamentos S, M e F; (b) tratamentos T1, T2, T3 e T4.

6. DISCUSSÃO

6.1. Caracterização porosimétrica do carvão ativado utilizado.

As análises porosimétricas do carvão (Tabela 5.1, Anexo 1 e Anexo 2) mostraram que este possui uma ampla distribuição de tamanho de poros, e uma área superficial total menor que a indicada pelo fabricante, a menos que este tenha utilizado um gás de moléculas de menor tamanho que o nitrogênio ($16,2 \text{ \AA}^2$), para a determinação porosimétrica deste (criptônio, de alto custo). Outro aspecto a considerar é a presença de alguma impureza não removida no tratamento de amostras utilizado.

Da área superficial total ($711,72 \text{ m}^2/\text{g}$) apenas $23,87 \text{ m}^2/\text{g}$ são devidos a poros de diâmetro de 300 \AA a 10 nm , a maioria dos microporos é de raio inferior a 50 \AA^2 (Anexo 1).

A molécula de água possui $0,49 \text{ \AA}^2$ de área total, o anel benzênico possui área de $15,9786 \text{ \AA}^2$ e a molécula de fenol possui área praticamente igual a do benzeno. A ligação O-H é de $1,02 \text{ \AA}$ e como é linear não foi possível calcular a área superficial do fenol sem maiores informações. Estas áreas foram calculadas a partir da distância de ligação molecular e pelos ângulos de configuração das moléculas. Esses dados foram fornecidos pelo Prof. Dr. Elson Longo do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado (Fotografia 5.1) mostrou macroporos uniformemente distribuídos, e a isoterma de pressão (Anexo 2) demonstrou padrão de desorção de nitrogênio gasoso que sugere microporos de estrutura uniforme. Pode-se inferir que o carvão possui ampla distribuição granulométrica de estrutura uniforme.

Segundo Cheremisinoff e Morresi apud CORSEUIL, LUCA (1984) a caracterização de um carvão ativado apenas por seus

números ou pelas suas características físico-químicas fornece pouca informação quanto ao seu uso para adsorver compostos ou soluções específicas. É necessário se determinar a capacidade de adsorção e a taxa de adsorção através de testes de bancada e estação piloto.

6.2. *Ensaio de adsorção*

6.2.1. *Ensaio de adsorção I*

Uma vez que não era conhecida a capacidade de adsorção do carvão utilizado nos reatores de bancada e de leito fluidificado, procedeu-se ensaio de adsorção, de modo a se prever a possibilidade de adsorção de nutrientes e metais traço usados nos reatores para prover o crescimento bacteriano. Foi possível, apenas verificar a ação de alguns dos nutrientes (minerais e metais traço) adicionados, pela disponibilidade de análise destes no laboratório. Pelos resultados obtidos (Tabela 5.2) pode-se afirmar que Nitrogênio (amônia) e Fósforo (fosfatos) não foram adsorvidos. Entretanto, segundo Carr et al. apud CORSEUIL, LUCA (1984) os sais inorgânicos tem efeito marcante na capacidade de neutralização de ácidos dos carvões ativados, que estaria diretamente ligado a natureza do ânion do eletrólito, não havendo nenhuma influência do cátion. A energia da adsorção específica do ânion varia significativamente com a natureza deste. A ordem do efeito do ânion sobre a capacidade adsorptiva de prótons em carvão ativado foi experimentalmente definida como: $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^-$ (Mattson e Mark apud CORSEUIL, LUCA, 1984)

Pelo Ensaio de adsorção I verificou-se que o carvão utilizado adsorveu cerca de 30% de Ferro adicionado e 12% de Zinco. Contudo, as concentrações de Ferro em média adicionadas no reator foram cerca de 20% superior ao indicado por WANG et al. (1986), e é similar a faixa utilizada por SUIDAN et al. (1981).

Deve-se, também, considerar a ocorrência de competição entre as moléculas pelos sítios de adsorção.

Este ensaio sugere a possibilidade de adsorção de outros metais-traço adicionados ao reator, mas não analisados, já que, Culp e Werner apud CORSEUIL, LUCA (1984) reportam a existência de evidências de que o carvão ativado é efetivo na remoção de metais-traço. Ford apud CORSEUIL, LUCA (1984) investigou a remoção de Ferro da drenagem ácida de minas por carvão ativado. A remoção foi atribuída a adsorção de íons ferrosos sobre o carvão ativado seguido de oxidação. A extração de elétrons desses íons deveu-se a mecanismos envolvendo a adsorção e subsequente reação pelo radical $-O-O-$. O comportamento de adsorção de metais-traço sob condições anaeróbias deve, também, ser investigado.

Os resultados obtidos no presente estudo confirmam aqueles obtidos por CORSEUIL, LUCA (1984) que utilizaram carvão do mesmo tipo, proveniente do mesmo produtor, para tratamento de águas de drenagem de minas de carvão e verificou que esse carvão, originário de eucaliptos, possui a capacidade de agir como catalizador oxidando Ferro. Deve-se considerar que as informações dadas pelo autor sobre as características do carvão ativado diferem das fornecidas pelo fabricante.

Estes autores citam Ford, que verificou que o Ferro não era removível em pH alto, nem quimicamente, nem termicamente, mas concluíram que o Ferro se desorve a pH menor que 5; isto significa que a desorção de ferro não é problema se mantidas as condições de pH necessárias ao bom desempenho do reator.

A concentração de Manganês, maior na solução que continha carvão ativado, indica, provavelmente, a liberação deste no sistema, o mesmo ocorrendo com a detecção de Cobre, que não foi adicionado mas foi detectado na solução que foi submetida ao carvão ativado. Isto implica na possibilidade de dissolução no

meio de alguns elementos ou compostos advindos do carvão, os quais não foram adicionados; ou na possibilidade de ter-se aumentada a concentração de algum elemento já adicionado numa quantidade prevista como a máxima necessária, que possam apresentar caráter tóxico ou seletivo para as populações bacterianas presentes. No reator de bancada R2 que continha carvão, a cor do sobrenadante se diferenciava da cor do reator sem carvão (R1), indicando que algum elemento ou composto do carvão estava em solução.

Nem todos os componentes que estavam em solução foram determinados; deve-se considerar que na adsorção de solutos mistos, cada soluto compete de alguma forma com a adsorção dos outros, conforme Werber apud CORSEUIL, LUCA (1984). Pode ocorrer que as afinidades de adsorção sejam de mesma ordem de magnitude e portanto leve a inibição da adsorção.

6.2.2. *Ensaio de adsorção II*

Os dados obtidos no presente estudo (Tabela 5.3) concordam com os resultados obtidos por NG et al. (1988) que encontraram a máxima adsorção de metano pelo carvão ativado de 0,14 mM de CH₄/g de carvão, aproximadamente 3 ml de CH₄ /g de carvão, em ensaio similar ao desenvolvido neste trabalho. Para os 491 gramas de carvão adicionado no reator de leito fluidificado, a quantidade máxima de metano adsorvido seria 1473 ml. Portanto, a adsorção de metano pelo carvão ativado não é significativa, considerando-se as condições normais de operação do reator.

6.2.3. *Ensaio de adsorção III*

O carvão ativado é considerado um adsorvente dos mais promissores disponível para a adsorção de compostos orgânicos (TSEZOS, BENEDEK, 1980). Deste modo, a adsorção de fenol já era

esperada. Na quantidade de fenol utilizada (383 mg), 0,5 g de carvão adsorveu 0,19 g de fenol (Anexo 3), ou seja, 0,5 g adsorveu 60% do fenol adicionado. A partir daí a cada 0,5 g adicionado a adsorção aumentou cerca de 6%. Estes resultados estão relativamente próximos dos obtidos por KIN et al. (1986) que obteve a isoterma de solução de fenol à pH 5,2 e temperatura de 25 °C. A capacidade de adsorção máxima de fenol no afluente aplicado foi na concentração de 40 mg fenol/l (426.10^{-3} mol/l); estimou-se que atingiria a capacidade de $1,4.10^{-3}$ mol fenol/g carvão, ou seja, 0,13 g fenol/g carvão. NG et al. apresenta a isoterma de adsorção de Freundlich para o fenol obtida por Dobbs e Cohen de $21/0,54$ (mg adsorvido/g de carvão)/ n^{-1} .

É necessária a determinação de isotermas de adsorção de fenol para o carvão ativado utilizado para se quantificar a capacidade de adsorção e a saturação deste, assim como avaliar a reversibilidade.

6.2.4 *Ensaio de adsorção IV*

O experimento fatorial mostra através da análise dos intervalos de confiança, dados na tabela 5.5., que os efeitos considerados importantes (significativos) foram os efeitos principais: concentração de carvão ativado, tempo de contato, tipo de água utilizada e pH. A interação concentração de carvão e pH e a interação concentração de carvão e tempo de contato foram consideradas possíveis de ocorrer, mas seu efeito no modelo de previsão obtido foi considerado negligível.

A temperatura e a granulometria não apresentaram resultados significativos. Deve haver cautela nas análises do efeito da temperatura. O controle de temperatura pode não ter sido eficiente. A temperatura ambiente estava em torno de 28 °C, e os níveis de temperatura 16 °C e 37 °C. Essas condições de

temperatura podem ter se alterado na manipulação dos frascos de reação que eram de pequeno tamanho (30 ml).

Segundo Weber apud CORSEUIL, LUCA (1984) variações de temperatura ambiente têm pequeno efeito sobre os processos de adsorção no tratamento de água e esgoto. Esta argumentação parece ser relativa, uma vez que, segundo KIN et al. (1986), a capacidade de adsorção diminui com aumento de temperatura de 25°C para 35 °C.

Pelas análises estatísticas, os erros experimentais foram aleatórios. O tratamento 6 apresentou grande erro residual, que pode ser devido a erro experimental ou a uma condição particular do comportamento de adsorção do carvão ativado utilizado, contudo, a primeira suposição é a mais provável.

O pH de uma solução é considerado um fator chave no processo de adsorção, pois este tem efeito significativo sobre tal processo. O pH influi na adsorção já que governa o grau de ionização dos compostos ácidos e básicos, o qual é o fator determinante para a adsorção.

Em geral, a adsorção dos contaminantes orgânicos típicos da água, aumenta ao diminuir o pH. Em muitos casos, isto pode obedecer à neutralização das cargas positivas na superfície do carvão devido ao aumento da concentração dos íons hidrogênio; para tanto se reduz o impedimento à difusão e se torna disponível mais superfície ativa do carvão. Este efeito pode variar segundo o tipo de carvão, porque as cargas na superfície do carvão dependem da composição das matérias prima e das técnicas de ativação (Weber apud CORSEUIL, LUCA, 1984)

A ativação do carvão através de alta temperatura resulta na formação de uma superfície capaz de elevar o pH de soluções neutras ou ácidas (Mattson e Mark apud CORSEUIL, LUCA (1984)). O carvão utilizado apresentou esta característica.

Cookson apud CORSEUIL, LUCA (1984) afirma que ácidos se adsorvem no carvão por dois mecanismos em função da concentração: 1º) em baixas concentrações (<0,01N), o ácido é quimicamente adsorvido por óxidos básicos sobre a superfície do carvão; 2º) em concentrações mais altas a adsorção é física, os prótons e ânions (de uma solução eletrolítica) são adsorvidos em quantidades equivalentes. A relação 1:1 de prótons e ânions adsorvidos é válida para toda a extensão de concentração do ácido. O próton pode ser facilmente removido por um solvente orgânico como o fenol. Pode-se daí concluir que: os mecanismos citados foram para condições de potencial redox alto e não nas condições de um sistema anaeróbio estrito, de baixo potencial redox. O fenol, de caráter ácido devido a estabilização de ressonância do ânion, pode remover prótons adsorvidos. Esses prótons podem ser advindos de soluções eletrolíticas.

No ensaio realizado nesta pesquisa, quanto maior pH da solução de fenol maior a adsorção deste (dentro da faixa estudada 4,9 - 7,5). O carvão utilizado apresentou caráter fortemente alcalino. O fenol, entretanto, tem caráter ácido e, para a solução de fenol atingir pH 7,5, adicionou-se NaOH 32%, antes de mistura-lo ao carvão.

A interação concentração de carvão e pH pode ocorrer, apesar da incerteza nos cálculos estatísticos. A Figura 5.3 confirma tal suposição; observa-se que o efeito da concentração é maior no pH mais baixo. A melhor adsorção de fenol ocorreu na maior concentração de carvão, no pH mais baixo.

As características do adsorbato tem fundamental influência na adsorção. Compostos aromáticos são geralmente melhor adsorvidos que compostos alifáticos; deste modo pode-se considerar que o fator concentração de carvão e tempo de contato são decorrentes da capacidade de adsorção de fenol pelo carvão ativado utilizado.

O modelo de previsão obtido pela metodologia empregada pode ser utilizado nas faixas máximas e mínimas dos parâmetros estudados. Para níveis acima ou abaixo da faixa prevista de cada fator, o método é de tentativa, porém, totalmente válido para objeto de pesquisa posterior.

6.3. *Ensaio de toxicidade de fenol sobre a atividade específica*

6.3.1. *Algumas considerações sobre a metodologia empregada*

Segundo STAFFORD et al. (1984), o oxigênio é muito tóxico às bactérias metanogênicas, sendo 0,01 mg/l de oxigênio dissolvido inibe o seu desenvolvimento. Entretanto, o oxigênio pode estar presente no gás do digestor, sem causar problemas. Isto significa que dada a baixa solubilidade do O₂, este pode estar presente na mistura gasosa, mas, apenas parcialmente dissolvido na fase líquida a ponto de o sistema suportar.

As medidas de gases pelo manômetro de pressão apresenta provavelmente problema de contaminação. Já que a atmosfera interna do frasco reator entra em contato direto com a atmosfera da mangueira do manômetro. Outra possibilidade de contaminação se dá pela tampa de borracha, apesar do cuidado de selar com cola de silicone a cada três medições. Esta vedação foi fundamental nas análises cromatográficas, dado o diâmetro da agulha utilizada para retirada de coletas. Pelas figuras que apresentam os gráficos da composição percentual dos gases dos Ensaio de toxicidade I e II, é possível identificar contaminações, quando se observa que o gás que compunha a atmosfera inicial (N₂), tende a crescer (ex.: Figura 5.6., 3a; Figura 5.17., Lp7).

A metodologia de medição de gases produzidos empregando deslocamento do embolo de uma seringa, deve ser mais apropriada

que a do manômetro, pois reduz o volume de troca gasosa ao volume interno da agulha, o método utilizado por COSTA (1987) mostrou-se satisfatório pelos resultados do balanço de massa.

Devido a não disponibilidade de análises cromatográficas contínuas, optou-se pelas análises esporádicas. Dado aos recursos matemáticos empregados as estimativas de produção de metano parecem coerentes.

A atividade metanogênica específica é analisada diretamente pela metanogênese acetoclástica, e indiretamente pela metanogênese via redução CO_2 , pois o propionato e o butirato somente vão a acetado se for baixa a pressão parcial de hidrogênio no meio (ÖZTÜRK, 1991). O interesse da pesquisa foi avaliar o efeito tóxico do fenol em função da concentração deste sobre a produção de gases e sobre a metanogênese. Optou-se no Ensaio de toxicidade I pela avaliação do efeito de diferentes concentrações de fenol sobre a degradação de acetato, propionato e butirato; já no Ensaio de toxicidade II (ensaio comparativo de lodos) usou-se apenas acetato, visto que existe a possibilidade de efeitos antagônicos na degradação das misturas de ácidos.

6.3.2. *Ensaio de toxicidade I*

A produção de gases no Ensaio de toxicidade I iniciou dois dias após wo começo do ensaio (Anexo 6). Esta fase "lag" deve ser explicada pelo tempo de armazenamento que o lodo foi submetido, visto que o lodo Baruerí, utilizado no Ensaio de toxicidade II, respondeu mais rapidamente à alimentação.

Só foi possível a determinação da composição dos gases no 10º dia. Apesar de a produção de gases continuar, o equilíbrio de composição gasosa já havia se estabelecido, como se observa no controle de ácidos (C) na Tabela 5.6 e 5.7.

O volume teórico de gases produzidos esperados para o controle de ácidos (C) foi de 49,12 ml, em ausência de crescimento celular. Contudo, este mesmo controle, com 72 dias de incubação, produziu em média somente 25,6 ml de gases, já diminuída a produção devida a degradação da matéria orgânica presente no lodo, dado pelo controle de lodo (L).

Convencionou-se que a produção máxima teórica de gases para os ácidos adicionados nos tratamentos, foi a produção líquida obtida no controle de ácidos (C). A produção máxima teórica para os tratamentos, resulta da soma da produção líquida do controle de ácidos (C) e da produção máxima teórica prevista para a quantidade de fenol adicionada. Deve-se considerar que parte dos carbonos do fenol é usada na síntese bacteriana e formação de compostos intermediários ainda não totalmente degradados.

As Tabelas 6.1. e 6.2. apresentam os valores calculados da produção máxima teórica, a produção líquida obtida de gases e metano e o percentual de produção líquida em relação à produção teórica.

Observa-se que até o tratamento 3b (405 mg fenol/l) a produção de gases foi próxima à esperada. A partir do tratamento 4a (670 mg fenol/l), a produção obtida diminui para valores inferiores a 50% da produção esperada (Tabela 6.1). A partir do tratamento 5a (1385 mg fenol/l), a produção de gases é inferior à devida à degradação da matéria orgânica presente no lodo (dada pelo controle de lodo - L).

A produção de metano foi calculada a partir do valor percentual da composição da fase gasosa (Tabela 5.6.), em função do volume de gases produzidos (Tabela 5.7.) nos frascos reatores no último dia de operação. Os valores da Tabela 5.7. representam proporção gasosa, não significando produção percentual de gases.

A produção de metano calculada foi maior que as produções teóricas esperadas, até o tratamento 3b (Tabela 6.2.) A partir do tratamento 4a, estes valores decrescem a níveis inferiores a 75% da produção máxima teórica.

Tabela 6.1. Valores de Produção máxima teórica de gases, Produção obtida de gases e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade I.

GASES			
Tratamento	Prod. Max. Teórica (ml)	Prod. Obtida (ml)	% Obtido (Obtida/Teórica x 100)
1a	31,6	29,5	93,4
1b	31,9	37,7	118,2
2a	33,5	32,0	95,5
2b	33,6	34,2	101,8
3a	36,9	38,9	105,4
3b	37,2	39,7	106,7
4a	44,8	21,3	47,5
4b	45,3	11,2	24,7
4c	47,6	10,2	21,4
5a	65,2	-6,9	-
5b	67,3	-4,5	-

Tabela 6.2. Valores de Produção máxima teórica de metano, Produção obtida de metano e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade I.

METANO			
Tratamento	Prod. Max. Teórica (ml)	Prod. Obtida (ml)	% Obtido (Obtida/Teórica x 100)
1a	10,4	18,6	178,8
1b	10,6	21,5	202,8
2a	11,5	21,4	186,1
2b	11,6	23,5	202,6
3a	13,5	23,7	175,6
3b	13,7	22,2	162,0
4a	18,1	13,2	72,9
4b	18,4	6,5	35,3
4c	19,7	6,5	33,0
5a	30,0	-	-
5b	31,2	-	-

Pelo pH verificado ao final do experimento pode-se afirmar que qualquer inibição da produção de gases e metano não foi devida à falta de tamponamento do sistema.

A produção teórica para o controle de ácidos foi de 49,12 ml de gases totais com 27,92 ml de CH₄ (56,84%). A média de produção de gases totais obtida no controle de ácidos, foi de 25,6 ml (diminuída a produção devido a matéria orgânica presente no lodo) com 64% de metano ao final do tempo de incubação, ou seja, 16,4 ml (59% da produção teórica). Este resultado indica que a fermentação dos ácidos não foi completa devido ou a baixa atividade do lodo ou a inibição causada pelos efeitos antagônicos entre os ácidos, ou ambos.

Segundo ÖZTÜRK (1991) o tempo de degradação do acetato, propionato e butirato sob condições termofílicas em experimentos de batelada foi de 90,84, 162,92 e 42,5 horas, respectivamente, na primeira alimentação para lodo não adaptado, e, na segunda alimentação foi de 71, 75 e 27 horas. Este experimento mostra que existe uma sequência na degradação desses compostos, e que a degradação de acetato e butirato precede a de propionato. Segundo MAWSON et al. (1991), tem sido reportada inibição moderada de concentrações de ácido acético de 15 a 30 mM (900-1800mg/l) para concentrações de 10 a 25 mM (740-1850 mg/l) de ácido propiônico, citando vários autores (Boone, Bryant, Zehnder, Koch). BOONE, XUM (1987) confirmam a inibição moderada do acetato (20 mM) sobre as bactérias que degradam ácido propiônico.

Como considerou-se que a produção devida aos ácidos adicionados é a mesma obtida no controle de ácidos para todos os tratamentos, toda produção de gases totais e metano acima desta, é devido a degradação do fenol adicionado. Se esta for ainda maior que a teórica devido a degradação do fenol somada aquela devida aos ácidos, considera-se que o fenol estimulou a degradação da matéria orgânica bruta e de ácidos. Outro fator a ser considerado é a possibilidade de erros metodológicos na

quantificação do fenol adicionado, uma vez que as determinações foram indiretas. Entretanto, se a produção for menor que a soma da produção teórica de fenol e de ácidos, então ocorreu inibição devido a adição de fenol, seja na degradação de ácidos, seja na degradação de fenol.

A produção de gases totais abaixo da teórica esperada pode ser devida à dissolução de CO_2 no meio líquido na forma de bicarbonatos, e deve ser sempre menor que a esperada; já a quantidade de metano obtida deveria ser mais próxima do valor teórico, pois é inerte e pouco solúvel no meio líquido. A diferença da produção de gases e metano, também, se deve ao fato de que uma parte da produção teórica é destinada ao crescimento bacteriano e a formação de produtos intermediários não totalmente oxidados. O fenol confere baixa taxa de síntese bacteriana, como explicado anteriormente.

Para se verificar o efeito da adição de fenol sobre a degradação de ácidos (pela atividade metanogênica), considerou-se o efeito do fenol sobre a atividade específica máxima. A atividade específica máxima obtida no controle de ácidos (C) foi de $0,11 \text{ ml CH}_4/\text{g SSV} \cdot \text{dia}^{-1}$. no 9º dia.

Geralmente, ocorre nos tratamentos com fenol e ácidos, duas fases com alta produção de metano, que podem ser verificadas pelo coeficiente angular da curva de produção de metano (Figura 5.9.): uma fase anterior, nos primeiros 10 dias e outro posteriormente. Mostrando, a atividade devido ao consumo de ácidos e depois a atividade devido ao consumo de compostos oriundos da degradação de fenol. Nos tratamentos mais inibidos, a atividade específica máxima ocorre após 10 dias.

A atividade específica máxima para o tratamento 1a, 3b e 4c foram respectivamente $0,12 \text{ ml CH}_4/\text{g SSV} \cdot \text{dia}^{-1}$, no 9º dia, $0,07 \text{ ml CH}_4/\text{g SSV} \cdot \text{dia}^{-1}$, no 14º dia e $0,03 \text{ ml CH}_4/\text{g SSV} \cdot \text{dia}^{-1}$ no 31º dia.

Os nutrientes adicionados no 54º dia tiveram efeito significativo nos tratamentos. No Anexo 6 tem-se a representação gráfica da produção de gases totais em função do tempo (dias) e observa-se que em alguns tratamentos o efeito foi substancial, apesar de o tratamento 3b, já apresentar uma tendência a crescimento exponencial antes da adição de nutrientes. Nos tratamentos 5a e conseqüentemente o 5b (fortemente inibidos) a adição de nutrientes não alterou o quadro.

6.3.3. *Ensaio de toxicidade II*

No Ensaio de toxicidade II (LB e LP) foi adicionado apenas acetato de sódio para se evitar possíveis inibições entre a degradação de ácidos.

Lodo de reator Barueri (LB)

A produção de gases totais teórica para a quantidade de acetato adicionada é de 17,76 ml e desses 8,88 ml como metano. A produção total de gases acumulados foi de 7,4 ml (média dos controles de acetato) descontada aquela devida a degradação da matéria orgânica presente no lodo (médias do controle de lodo). E a estimativa de metano nesses gases é de 4,9 ml. Isto resulta em 42% e 55% da produção de gases e metano esperada, respectivamente.

Considera-se a produção de gases alcançada como a máxima possível para a degradação de acetato em todos os tratamentos.

Os dados da Tabela 6.3., indicaram que conforme aumenta a concentração de fenol, diminui a relação percentual entre a produção líquida de gases obtidas e a produção teórica máxima prevista. Até o tratamento Lb5 (599 mg fenol/l) esta relação percentual foi próxima a 100%. A partir do tratamento Lb6 (643 mg fenol/l), a produção de gases obtida assume valores negativos, ou seja, foi menor que a produção esperada no controle de lodo (LbL).

Acima da concentração 643 mg fenol/l (Lb6), a produção de gases e metano é inibida (Tabelas 6.3. e 6.4).

Tabela 6.3. Valores de Produção máxima teórica de gases, Produção obtida de gases e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade II (LB).

GASES			
Tratamento	Prod. Max. Teorica (ml)	Prod. Obtida (ml)	% Obtido (Obtido/Maximo x 100)
Lb1	17,4	21,2	121,8
Lb2	19,6	22,8	116,3
Lb3	19,8	17,2	86,9
Lb4	23,4	19,8	84,6
Lb5	24,5	23,5	95,9
Lb6	25,7	-3,8	-
Lb7	26,1	1,4	5,4
Lb8	28,6	-3,7	-
Lb9	40,8	-6,4	-
Lb10	46,7	-16,7	-
Lb11	51,0	-21,7	-
Lb12	72,6	-23,2	-
Lb13	79,3	-24,6	-

Tabela 6.4. Valores de Produção máxima teórica de metano, Produção obtida de metano e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade II (LB).

METANO			
Tratamento	Prod. Max. Teorica (ml)	Prod. Obtida (ml)	% Obtido (Obtido/Maximo x 100)
Lb1	10,7	12,3	115,0
Lb2	12,0	14,1	117,5
Lb3	12,1	10,8	89,3
Lb4	14,2	12,9	90,8
Lb5	14,9	15,0	100,7
Lb6	15,6	-	-
Lb7	16,0	-	-
Lb8	17,3	-	-
Lb9	24,4	-	-
Lb10	27,8	-	-
Lb11	30,3	-	-
Lb12	42,9	-	-
Lb13	46,8	-	-

Segundo WANG et al. (1991) a concentração de fenol que inibe 50% da atividade metanogênica foi de 1250 mg/l, em seus experimentos. No presente trabalho, obtivemos a concentração de 599 mg fenol/l como a concentração inibidora da atividade específica máxima.

A atividade específica máxima do tratamento LbC (controle de acetato) foi de 0,12 ml CH₄/ g SSV .dia⁻¹. No tratamento Lb5 a atividade específica máxima foi de 0,06 ml CH₄/g SSV .dia⁻¹.

A atividade específica máxima obtida para o acetato (LbC) foi 50% maior do que aquela obtida no tratamento Lb5. Isto indica que independente da elevada produção de gases totais e metano ao longo do experimento, o fenol inibiu o metabolismo das bactérias metanogênicas presentes neste lodo.

Lodo de reator UASB (LP)

O controle de acetato (LpC) teve a produção de gases totais em cerca de 70% da máxima teórica prevista. Entretanto, nos tratamentos, a relação percentual entre a produção obtida e a teórica máxima prevista foi menor que 86%. A inibição da produção de gases (Tabela 6.5.) e metano (Tabela 6.6.) somente ocorreu próximo a 1000 mg fenol/l (Lp6).

Tabela 6.5. Valores de Produção máxima teórica de gases, Produção obtida de gases e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade II (LP).

GASES			
Tratamento	Prod. Max. Teórica (ml)	Prod. Obtida (ml)	% Obtido (Obtido/Maximo x 100)
Lp1	22,9	16,4	71,6
Lp2	24,9	15,3	61,4
Lp3	29,4	25,5	86,7
Lp4	31,0	21,7	70,0
Lp5	36,7	24,2	65,9
Lp6	44,8	4,8	10,7
Lp7	56,0	-12,3	-

Tabela 6.6. Valores de Produção máxima teórica de metano, Produção obtida de metano e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de toxicidade II (LP).

METANO			
Tratamento	Prod. Max. Teórica (ml)	Prod. Obtida (ml)	% Obtido (Obtido/Maximo x 100)
Lp1	17,6	10,7	60,8
Lp2	18,8	-	-
Lp3	21,4	16,1	75,2
Lp4	22,4	13,5	60,3
Lp5	25,7	14,8	57,6
Lp6	30,4	3,8	12,5
Lp7	36,4	-	-

A atividade específica máxima para o controle LpC foi de 0,10 ml CH₄/ g SSV .dia⁻¹, e, para os tratamentos Lp3, Lp5, Lp6 e Lp7 foram de 0,19, 0,19, 0,14 e 0,09 ml CH₄/ g SSV .dia⁻¹.

A adição de fenol até a concentração de 834 mg/l parece ter estimulado a atividade bacteriana (Lp5).

Pelos gráficos da Figura 5.20 pode-se observar que a produção de gases totais líquida do lodo LP foi substancialmente menor que a do lodo LB. Isto significa que o lodo LP possui muita mais matéria orgânica em digestão que o lodo LB.

Apesar da menor produção líquida de gases, o lodo LP é mais resistente à ação inibitória do fenol.

O lodo LP possuiu melhor resistência ao efeito inibidor do fenol, dado que a produção de gases e metano foi substancialmente maior comparadas às mesmas concentrações de fenol aplicadas aos tratamentos do lodo LB.

A atividade específica máxima do controle de acetato no lodo LB foi maior que a do lodo LP, apesar da relação percentual entre a produção líquida obtida e a teórica esperada ser de 41% em LbC e 72% em LpC.

6.3.4. *Análise geral dos ensaios de toxicidade*

WANG et al. (1991) demonstraram em seu trabalho sobre toxicidade de fenol que em condições "batch" a metanogênese é inibida progressivamente em função da concentração de fenol. O fenol é menos tóxico que seus substituintes (como nitrofenóis e clorofenóis). Contudo, é mais tóxico que seus derivados hidroxilados (como a hidroquinona, catecol e resorcinol). A concentração de fenol que corresponde a inibição de 50% da

metanogênese foi de 1250 mg/l. Os autores testaram os três modelos básicos de inibição: competitiva, incompetitiva e não competitiva e chegaram a conclusão que o modelo de inibição não competitivo é o que melhor descreve a inibição observada. Entretanto, este não descreve a fase "lag" causada pela inibição antes da iniciação da metanogênese acetogênica.

Pelos ensaios desenvolvidos observa-se que para o lodo LB, a inibição do fenol sobre a produção de gases e metano se dá a concentrações de fenol em torno de 643 mg/l. No Ensaio de toxicidade I a inibição se torna evidente na concentração de 670 mg/l. A atividade específica máxima do lodo de Barueri usado no Ensaio de toxicidade I foi no 9º dia, já a do Ensaio de toxicidade II, no 2º dia, apesar da semelhança dos resultados em si.

Para o lodo LP a inibição somente se evidencia no tratamento Lp6 (1116 mg fenol/l), mais fortemente em Lp7 (1508 mg fenol/l)

Uma substância xenobiótica qualquer pode ser de difícil degradação e não ser necessariamente tóxica a metanogênese, por outro lado, uma substância qualquer pode ser mais facilmente degradável e ser tóxica à metanogênese. Segundo GRADY (1990), um composto xenobiótico pode ter um efeito diferente sobre a biodegradação de matéria orgânica biogênica associada, do que na sua própria degradação. O fenol parece que mesmo sob baixas concentrações parece afetar a metanogênese dependendo das características da população bacteriana a ele submetida.

A inoculação de reatores para o tratamento de substâncias que apresentem caráter bactericida ou bacteriostático deve ser precedida de avaliação da resistência do inóculo à toxicidade do resíduo aplicado.

6.4. *Reatores convencionais de bancada*

Pelo acompanhamento dos reatores de bancada, um sem carvão ativado (R1) e outro com carvão ativado (R2), pode-se avaliar o efeito do carvão ativado tanto sobre a degradação anaeróbia do fenol como, também, sobre o sistema de digestão empregado.

A produção de gás, devido ao sistema de medição empregado, sem controle de temperatura, pode ter em termos quantitativos erros nos seus valores absolutos, entretanto, para os objetivos do experimento, os resultados obtidos foram satisfatórios, visto que o ensaio é comparativo.

O reator que continha carvão ativado apresentou lodo e sobrenadante com características visuais distintas do reator que não continha carvão ativado, devido à dissolução de algum elemento ou composto do carvão que conferiu cor.

Considerou-se metano todo volume deslocado mas, em análises cromatográficas a proporção de metano foi maior no reator R2 de início atribuiu-se a este fato erro devido a algum suposto vazamento, entretanto esta produção maior de metano em R2 confirmou-se nas fases posteriores, a proporção maior de metano é normal sob baixa condição alcalina do meio. Existe a possibilidade de adsorção do CO₂ na forma de ácido carbônico, já que o carvão confere alcalinidade ao sistema.

Os resultados obtidos na fase R1R2a foram comprometidos devido a vazamentos, entretanto não pode ser desconsiderado dado que os experimentos são sequenciais e o fenol adsorvido no carvão do reator R2 deve ser considerado.

Pelos resultados constantes na Tabela 5.13., ao final da fase R1R2a, as características físico-químicas entre R1 e R2 eram próximas, apesar do sobrenadante do reator R2 ter maior alcalinidade e valores de pH e menor concentração de DQO.

Pelos gráficos da Figura 5.21., observa-se os diferentes comportamentos da produção volumétrica de metano nas Fases R1R2b, R1R2c e R1R2d.

A Tabela 5.14 mostra as características do sobrenadante ao final da Fase R1R2b. O reator R2 possuía menor acidez e maior alcalinidade, apesar de mantido próximo o valor de pH em relação ao reator R1. A produção de gás foi maior no reator R1. Isto se deve, possivelmente, à adsorção de fenol pelo carvão ativado, tornando-o não disponível às bactérias do reator R2. A concentração de fenol adicionada foi abaixo da que pode causar forte inibição, como pode ser visto nos ensaios de toxicidade ($<$ ou = 500mg/l).

A alcalinidade no reator R2 foi sempre o maior que a do reator R1, mas, a acidez variou, na Fase R1R2a foi quase igual, foi menor na Fase R1R2b devido a adsorção de fenol resultando em menor produção de ácidos. Na Fase R1R2c a acidez do reator R2 foi muito maior (261 mg ácido acético/l) que a do reator R1 (82,3 mg ácido acético/l). Isto pode ser devido à desorção de fenol que é degradado gerando ácidos em quantidades maiores ou a melhor adaptação das bactérias do reator R1 ao fenol.

A Fase R1R2d apresentou problemas de sucção de solução de NaOH 4% do gasômetro para o reator e interferiu em algumas das análises físico-químicas previstas para o final do experimento. Entretanto, não interferiu no ensaio propriamente dito, e este alcançou os objetivos propostos. As análises de alcalinidade e acidez foram descartadas nesta Fase final.

O reator R2 apresentou ao final do experimento, sobrenadante de cor escura (verde); essa cor não pode ser removida nem com centrifugação (4000 rpm em 20 minutos) nem com filtração em membrana de 0,45 um, enquanto que o reator R1 apresentava cor marrom, removível sob centrifugação. Isto indica a liberação de algum elemento ou composto do carvão ativado.

Observa-se que no reator sem carvão o fenol foi facilmente degradado nas concentrações não inibitórias, nas Fases R1R2a, R1R2b e R1R2c. Quando a concentração de fenol é aumentada (R1R2d) acima do suportado, a produção de gás cai.

No reator R2 (com carvão) parte do fenol adicionado foi adsorvido e não ficou disponível para as bactérias. Isto ocorre em reatores que possuam carvão ativado como meio suporte (Khan apud WANG et al., 1986; SUIDAN et al., 1981).

Por este ensaio pode-se concluir que no uso de carvão ativado como meio suporte em reatores de filme fixo, o carvão deve ser rapidamente saturado com o resíduo a ser tratado para torná-lo disponível (em concentrações suportáveis) às populações bacterianas, promovendo aumento mais rápido de biomassa ativa, pela partida mais imediata do reator. WANG et al. (1986) utilizaram este procedimento, saturando o carvão ativado com o fenol antes de usa-los como meio suporte. A partida foi rápida, com a produção de gases e metano após os oito primeiros dias de operação. Como já foi destacado anteriormente, alguns autores verificaram que a remoção de DQO ou fenol é inicialmente devida à adsorção pelo carvão ativado, levando em média mais de cem dias para iniciar a atividade bacteriana detectada pela produção de metano.

6.5. *Reator de leito fluidificado*

O efeito da temperatura sobre a eficiência do processo é de difícil análise, nas condições de avaliação dos parâmetros de controle do reator. Mas, é sabido que reatores de leito fluidificado suportam melhor variações de temperatura.

O reator não foi isolado termicamente, sofrendo as variações de temperatura ambiente. As diferenças entre as temperaturas do ar e do reator medida na proveta de medida de recirculação foram em média de 2 graus centígrados. O que demonstra que a temperatura interna do reator acompanhou a temperatura do ambiente.

As temperaturas máximas registradas e as tomadas próximo ao horário mais quente do dia diferiram em torno de 2 graus centígrados. Pode-se inferir que as temperaturas mínimas, se fossem registradas, estariam próxima daquelas registradas no termômetro de máxima e mínima. Aparentemente o reator é mais sensível as variações diárias (de até 10,5 °C), que a uma condição mais permanente de temperaturas mais baixas, pelo comportamento geral do reator quando a variação de temperatura se acentuou. Uma baixa eficiência de remoção de fenol pode estar mais relacionada a baixa carga aplicada que à variação térmica.

Segundo AKUTSU (1985) para um eficiente tratamento anaeróbio é necessário manter o pH na faixa adequada (6 a 8). As medidas de pH servem como uma forma de acompanhamento do processo, mas é pouco eficiente como parâmetro de controle, já que poderá acusar os efeitos do meio, somente após o reator entrar em desequilíbrio.

O reator de leito fluidificado apresentou pequenas variações de pH entre a alimentação e a saída do efluente. Poucas vezes necessitou-se adicionar bicarbonato de sódio, que foi administrado se verificada tendência de queda acentuada de pH.

Estas diminuições de valores de pH foram devidas à instabilidade operacional do reator e não devida a aumento de carga aplicada ou diminuição do tempo de detenção hidráulica. Parte da alcalinidade do sistema deve advir da água bruta usada na alimentação, e parte deve ser conferida à basicidade do carvão, pois a alcalinidade total aplicada ao sistema foi baixa com aumentos abruptos devidos à adição descontínua de bicarbonato de sódio. O parâmetro acidez no efluente, também foi baixo devido a baixa carga aplicada e pode-se considerar a capacidade de adsorção de ácidos pelo carvão ativado. Foram realizadas poucas medidas de acidez dada as condições de segurança do laboratório que não dispunha de capela. Quando são fervidos os resíduos, o fenol nele presente é liberado através de intensa volatilização.

A produção de gás somente se iniciou na Fase III (após 125 dias de operação). Este fenômeno ocorreu em outros trabalhos que associaram carvão ativado e degradação aneróbia no tratamento de resíduos fenólicos, (Khan apud WANG et al., 1986; SUIDAN et al., 1981), e com períodos de tempo semelhantes. Isto possivelmente se deveu a adsorção do fenol pelo carvão ativado.

WANG et al. (1986) saturaram parcialmente o carvão ativado utilizado como meio suporte, com fenol antes da inoculação, e obtiveram produção de gases logo após o início da operação. SUIDAN et al. (1981) consideraram que a baixa atividade metanogênica detectável pela produção de metano ocorreu devido à adsorção de fenol pelo carvão, ficando indisponível às bactérias metanogênicas. Outro fator que pode ser considerado é a baixa concentração de resíduos fenólicos (200 mg/l de catecol e 256 mg/l de o-cresol), produzindo quantidades de metano pequenas, que ainda podem ser adsorvidos pelo carvão ativado.

A produção de gases na Fase III, se deve, então, a não saturação prévia do carvão ativado com fenol. Quase todo o fenol que inicialmente foi aplicado ao reator foi removido por adsorção no carvão ativado, e uma pequena parte, foi degradada por atividade bacteriana.

Outro aspecto a se considerar é que parte do metano produzido pode ter sido, ao menos inicialmente, adsorvido no carvão (capacidade máxima prevista: 3 ml metano/g carvão), foram adicionados, inicialmente 461 g de carvão.

6.5.1. *Desempenho geral do reator*

A eficiência de remoção de Fenol na Fase I foi bastante elevada (99% ou mais) e foi, provavelmente, devida a adsorção pelo carvão ativado. A eficiência de remoção de DQO resultou da ordem de 94%.

Na Fase II, a eficiência de remoção de fenol tendeu a cair, ficando com a máxima de 98%, mínima de 78% e média de 90,2%. O tempo de detenção hidráulico diminuiu bastante nesta Fase, mas a taxa de fenol aplicado foi ligeiramente inferior à fase precedente. A eficiência média de remoção de DQO foi de 87,6%.

Na Fase III a eficiência de remoção de fenol foi em média de 89% e a eficiência de remoção de DQO 81,2%

Na Fase IV a eficiência variou bastante (máxima de 84,5%, mínima de 47,8%) com média de 65,7%. A eficiência de remoção de DQO, também variou bastante (máxima de 85,1%, mínima de 14,6%), com média de 50,3%.

Na Fase V, com apenas 3 semanas de duração, a carga orgânica aplicada subiu abruptamente e o reator respondeu satisfatoriamente. A eficiência de remoção de fenol e DQO volta a se elevar nesta fase, com médias de 85,6% e 86,3%, respectivamente.

O reator foi então submetido a carga ainda maior e entrou em colapso (Fase VI). O reator foi deixado apenas sob

recirculação para verificação do decaimento da concentração de fenol, que foi bastante lenta, levando 32 dias para a concentração de fenol em recirculação cair de 1228 mg/l para 197 mg/l.

A tendência foi a progressiva diminuição da eficiência de remoção de fenol e de DQO durante as Fases de operação do reator de leito fluidificado (Figura 5.31.). Considerando a diminuição do tempo médio de detenção hidráulico (Figura 5.29.) e a crescente (apesar de variante) carga orgânica aplicada ao reator (Figura 5.32.), este obteve boa eficiência de remoção de fenol e DQO dada a concentração nominal de fenol aplicada.

Na Fase V, quando a concentração nominal de fenol cresceu para próximo de 1 g/l a eficiência de remoção aumentou e, caso o reator tivesse sido mantido nessas condições de aplicação, provavelmente suportaria mais tempo a carga aplicada. Segundo WANG et al. (1986) a eficiência de remoção orgânica em reator de leito expandido de carvão ativado é muito alta se sujeito a uma ampla faixa de alimentação de concentração de fenol. Comparado com este estudo, o reator utilizado na presente pesquisa, estava ainda em fase de partida (sob menor concentração nominal de fenol), uma vez que este autor operou por 182 dias na concentração de fenol de 358mg/l com tempo de detenção hidráulico de 1 dia e foi aumentando a concentração até que no 496º dia, atingiu a concentração de 2864 mg/l, mantendo o mesmo tempo de detenção. No presente estudo foi mantido a concentração nominal baixa até a Fase IV e diminuído o tempo de detenção. Dada as condições de operação do reator a eficiência deste foi satisfatória.

WANG et al. (1986) verificaram um aumento substancial de ácido acético no efluente do reator de leito expandido, quando aumentou a concentração de fenol de 1432 mg/l para 2864 mg/l, admitindo que apesar da taxa de produção de metano aumentar relativamente, a atividade metanogênica no reator diminuiu substancialmente. A toxicidade do fenol sobre a atividade

metanogênica foi evidenciada nos Ensaio de toxicidade I e II, como função da capacidade da comunidade bacteriana de suportar cargas crescentes de fenol.

A eficiência de remoção orgânica de reator que usa carvão ativado granular, parece estar relacionada à amplitude da carga orgânica aplicada, que deve ser relativamente alta para saturar a coluna de carvão, tornando-se disponível às bactérias, mas não a ponto de promover efeitos inibitórios no processo.

6.5.2. *Resposta do reator as variações nas condições de operação, carregamento orgânico e hidráulico.*

THEREZO (1993) registrou que um reator de leito fluidificado desenvolvido no Departamento de hidráulica e Saneamento, EESC-USP, operado por Sender e Maragno, em experimentos que serviram à elaboração de suas respectivas dissertações de mestrado. Operou com eficiência de remoção de DQO variável (37 a 80%) a depender da taxa de carregamento orgânico e do tempo de detenção hidráulico, e este utilizava glicose e extrato de fígado bovino como substrato. Estes substratos são biogênicos e facilmente biodegradáveis se for mantido a alcalinidade do sistema.

Se o reator de leito fluidificado alcançou estes resultados tratando substâncias biogênicas, a baixa concentração de DQO, os resultados obtidos tratando fenol, uma substância xenobiótica, podem ser considerados satisfatórios, em função até do tempo de operação e da baixa carga que não ofereceu provavelmente alimento suficiente para um melhor crescimento microbiano.

Segundo Fox et al. (1988) o tratamento de fenol em reator de leito expandido de carvão ativado é fácil. Entretanto, a produção de biomassa é pequena, e cita que, Wang em sua tese

de doutorado, utilizando um sistema similar na degradação fenol, também, verificou baixos valores para o crescimento celular.

Se a produção de biomassa a partir da degradação de fenol é baixa, e o reator operou com baixa carga, então não se pode esperar que a eficiência de remoção alcance valores maiores que o apresentado, excluindo ainda os problemas de operação do sistema já apresentados.

O rendimento de um reator está associado a um determinado intervalo de carga orgânica aplicada. WANG et al (1986) alcançaram eficiências de remoção acima de 92% sob taxas de carregamento orgânico de 0,2 a 1,6 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹. No presente estudo, o reator operou com carga de aplicação orgânica variada, de 0,37 a 9,79 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹ até a Fase IV, com eficiência de remoção de fenol acima de 50%.

6.5.3. *Biofilmes*

A formação de biofilme na superfície do carvão foi muito pequena, como pode ser observado na Figura 5.33. e pelas medidas de tamanho de biofilme. Entretanto, pelos resultados obtidos no ensaio de atividade específica desenvolvido, o crescimento bacteriano deve estar dentro dos macroporos, uma vez que o diâmetro de uma célula bacteriana varia entre 0,5 a 2,5 um (BRANCO, 1978) e a caracterização porosimétrica do carvão indica macroporos de diâmetro entre 300 e 0,1 um, que podem abrigar colônias bacterianas.

Não foi possível determinar a espessura do biofilme pela metodologia utilizada. No reator de bancada R2 ocorreu formação de biopartículas, algumas de tamanho considerável, entretanto, não fazia parte dos objetivos do trabalho a determinação do tamanho dessas biopartículas. Esta colonização foi bastante seletiva, apenas alguns grãos, a grande maioria parecia, a olho nú, desprovido de cobertura bacteriana. Algumas

partículas foram observadas ao microscópio óptico e pareciam um "porco espinho". Já no reator de leito fluidificado as partículas a olho nú, pareciam desprovida de cobertura bacteriana e ao microscópio óptico apresentavam apenas alguns filamentos. Ao final do período de operação do reator quando este sofreu contaminação por ar introduziu-se por 4 dias sobrenadante de esgoto tratado (\approx 200 mg DQO/l). Mas, o reator sofreu uma segunda contaminação por ar e foi, então, removida as partículas do reator para o ensaio de atividade desta.

POLANCO et al. (1990) afirmam que a natureza do material suporte condiciona a formação de biofilme, juntando-se a este fator as condições hidráulicas, esforço e cisalhamento, concentração de substrato e carga aplicada. O carvão ativado utilizado no presente estudo sofreu deteriorização, visto que se fragmentava mais facilmente que o carvão original.

6.5.3.1. *Ensaio de Sedimentação*

A literatura cita que a velocidade de sedimentação é maior no meio suporte que nas biopartículas, uma vez que o biofilme aumenta o volume mas contribui pouco para o aumento de massa.

A velocidade de sedimentação das biopartículas da porção superior do leito foi sempre superior à do material suporte (carvão nunca colonizado), contudo a alteração do valor da velocidade de sedimentação devida à formação de biofilme foi de no máximo 4%. As partículas do fundo apresentaram em média velocidade de sedimentação maiores que a do meio suporte, mas não ultrapassou o valor máximo e não atingiu o mínimo (Tabela 5.19.).

Ocorreu estratificação vertical das biopartículas do reator, como pode ser visto no Anexo 8.

Não foi possível determinar a concentração de SSV uma vez que há perda do carvão durante a calcinação (cerca de 12%).

Pela Tabela 5.20 observa-se que o peso seco das biopartículas diminuem da porção superior do leito ao fundo. Apesar das partículas da porção superior serem menores que as partículas do fundo.

6.5.4. *Ensaio de atividade das biopartículas formadas no processo.*

A Tabela 6.7. e 6.8. apresentam os valores de produção máxima teórica de gases para cada tratamento e os valores obtidos.

Tabela 6.7. Valores de Produção máxima teórica de gases, Produção obtida de gases e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de atividade das biopartículas do reator

=====		
GASES		
Tratamento	Prod. Max. Teorica (ml)	Prod. Obtida (ml)

T	17,76	109,0
M	17,76	121,3
F	17,76	119,9
1	9,2	100,5
2	14,6	75,2
3	23,2	88,0
4	41,6	80,1
=====		

Tabela 6.8. Valores de Produção máxima teórica de metano, Produção obtida de metano e da razão entre as produções obtida e máxima teórica, para o Ensaio de atividade das biopartículas do reator

METANO		
Tratamento	Prod. Max. Teorica (ml)	Prod. Obtida (ml)
T	8,88	64,3
M	8,88	65,5
F	8,88	66,6
1	5,4	55,2
2	8,5	41,36
3	13,5	50,1
4	24,2	45,6

Os valores de produção de gases e metano foram muito superiores às teóricas previstas, indicando substratos desorvidos das biopartículas (Tabelas 6.7. e 6.8.). Estes resultados também indicam a presença de população bacteriana ativa, fixada no meio suporte.

O efeito tóxico e bactericida do fenol sobre os organismos anaeróbios oferece a oportunidade de estudos sobre toxicidade em sistemas de tratamento com retenção de biomassa anaeróbia, avaliando tanto o desempenho do reator para o tratamento de resíduos tóxicos como, também, o monitoramento das populações bacterianas nele presentes.

Segundo GRADY (1990), apesar de se preferir realizar os estudos de remoção de substâncias xenobioticas em escala de laboratório ou escala piloto usando os sistemas contínuos por mimificar os processos em alta escala, os experimentos de bancada permitem a definição clara dos efeitos inibitórios. E junto com a determinação dos parâmetros cinéticos obtidos, também, em experimentos de bancada, são capazes de predizer a remoção destes em culturas contínuas.

7. CONCLUSOES E RECOMENDAÇÕES

- O carvão ativado utilizado como meio suporte trouxe os benefícios da adsorção, mas apresentou problemas de cizilhamento e dissolução de algum material não determinado na fase líquida. É necessário uma melhor caracterização físico-química do carvão utilizado e avaliação potencial de adsorção do carvão a ser utilizado.
- o carvão deve ser inicialmente saturado com o resíduo a ser tratado, para torná-lo disponível (em concentrações suportáveis) às populações bacterianas, promovendo aumento mais rápido de biomassa ativa, pela partida mais imediata do reator.
- As condições de remoção de fenol pelo carvão ativado foram controladas por diferentes parâmetros como: pH da solução, concentração de carvão, tempo de contato e a própria característica do adsorbato.
- O fenol apresenta caráter tóxico para as populações bacterianas, mas, este fator é em parte dependente das características dessa mesma população, que podem ser mais ou menos ativas e resistentes a toxicidade do fenol.
- A tendência do reator de leito fluidificado foi a diminuição progressiva e lenta da eficiência de remoção de fenol e de DQO, provavelmente associada a saturação da coluna de carvão.
- Considerando a diminuição do tempo médio de detenção hidráulico e a crescente (apesar de variante) carga orgânica aplicada ao reator, este obteve boa eficiência de remoção de fenol e DQO dada a concentração nominal de fenol aplicada.-

- Pelo Ensaio de atividade das biopartículas do reator foi evidenciado que independente da pequena formação de biofilmes na superfície do carvão, havia atividade bacteriana e que materiais foram desorvidos.
- Pelo pH verificado ao final do Ensaio de toxicidade I pode-se afirmar que qualquer inibição da produção de gases e metano não foi devida à falta de tamponamento do sistema.
- A inoculação de reatores para o tratamento de substâncias que apresentem caráter bactericida ou bacteriostático deve ser precedida de avaliação da resistência do inóculo à toxicidade do resíduo aplicado.
- Um eficiente tratamento de águas residuárias contendo fenol, pode ser alcançado, empregando-se reator de leito fluidificado de carvão ativado, desde que mantida boas condições de operação do reator e taxas de aplicação de fenol em função da capacidade de assimilação pela população bacterina presente no sistema.
- É necessário realizar estudos sobre o meio suporte utilizado, principalmente, quando este possui características próprias que o distingue dos demais, como é o caso do carvão ativo. Este pode interferir no tamponamento do sistema, eliminar ou adsorver algum elemento que possa interferir no processo, etc. Medir a capacidade de adsorção do substrato, assim como, verificar a reversibilidade desta, entre outros aspectos deve ser pesquisada. Os ensaios desenvolvidos neste trabalho não foram completos, dos nutrientes adicionados somente alguns foram verificados, dos gases produzidos somente foi testada a adsorção de metano, vários fatores podem contribuir de forma sinérgica ou antagônica no processo de adsorção de fenol e o experimento fatorial desenvolvido é apenas o primeiro passo numa sequência mais ampla de experimentos possíveis.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ABREU, R. B. *A legislação ambiental no Brasil*. São Carlos; EESC, USP, 1985, 14p. Palestra apresentada no IV Seminário de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Carlos, 30 de junho, 1985.
- AKUTSU, J. *Emprego de reator de leito fluidificado para tratamento biológico anaeróbio de águas residuárias de um industria de conservas alimentícias* São Carlos, :Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1985, 88p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) Departamento de Hidráulica e Saneamento, EESC-USP, 1985.
- ALLINGER, N. L., ALLINGER, J. *Estrutura de moléculas orgânicas*. Série de textos básicos de química orgânica. São Paulo: Edgard Blucher, EDUSP, 1989, 136p.
- ANDREWS, G.F., TIEN, C. Bacterial film growth in adsorbense surfaces. *AIChE Journal*, v. 27, n. 3, p. 396-403, 1981.
- ANNACHHATRE, A.P., KHANNA, P. Fixed-film biomethanation modeling. *Journal of Environmental Engineering*, v. 116, n. 1, p. 49-69, 1990.
- ATKINSON, B. *Biochemical reactors*. London, Prion, 1974, 267p.
- BARKER, H. A. Bacterial fermentations *In: Lectures in Microbiol Biochemistry*, New York, CIBA, 1956. p. 1-27.
- BERGER, B. B. Control of organic substances in water and wastewater. *Pollution Technology Review*, NOC, N. Jersey, n. 140, 1987.
- BLUM, D. J. et al. Anaerobic treatment of coal conversion wastewater constituents, biodegradability and toxicity. *Journal of Water Pollution Federetion*, v. 58, n. 2, p. 122-131, 1986.

- BOONE, D. R. XUM, L. Effects of pH, temperature, and nutrients on propionate degradation by a methanogenic enrichment culture. *Applied Environmental Microbiology*, v. 53, n. 7, p.1589-1592, 1987.
- BOX, G. E. P., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. *Statistics for experiments* An introduction to design, data analysis, and model building. N.York, Wiley & Sons, 1978. 653p.
- BOENING, P. H., LARSEN, V.F. Anaerobic fluidized bed whey treatment. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 37, 1982, Laffayet, *Proceedings*, ..., Pardue. 1982, p.295-304.
- BOLLE, W. L., BEUGE, van J., EYBERGEM, G. C., KOLSEN, N. M. F., GILS, N. Kinetics of anaerobic purification of industrial wastewater. *Biothecology and Bioengineering*, v. 28, n. 4, p. 542-548, 1986.
- BOYD, S. A., SHELTON, D. R., BERRY, D., TIEDJE, J.M. Anaerobic biodegradation of phenolic compounds in digested sludge. *Applied of Environmental Microbiology*, v. 46, n. 1, p. 50-54, 1983.
- BRAYANT, M. P. Methane producing bacteria. In: BUCHAMAN, R. E. & GIBBOS, N. E. eds. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*. The Willians and Wikings Co., Baltimore, v. 13, 472-477, 1974.
- BULL, M. A., STERRITT, R. M., LESTER, J. N. The influence of COD, hydraulic, temperature and pH shocks on the stability of unheated fluidised bed reactor. *Journal chemical technology biothecology*, v. 33b, 221-230, 1983.

- CALLADO, N. H. *Estudos de toxicidade do sulfato em reatores anaeróbios de manta de lodo(UASB)*. São Carlos, : Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1992, 153p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) Departamento de Hidráulica e Saneamento, EESC-USP, 1992.
- CARVALHO, J. L. *Aplicação da técnica de inobilização de lodo ao estudo de tratamento anaeróbio de efluentes líquidos*. São Carlos, : Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1985, 174p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) Depto de Hidráulica e Saneamento, EESC-USP, 1985.
- CHUNG, Y.C., NEETHLING, J.B. Microbiol activity measurements for anaerobic sludge digestion. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 61, n.3, p. 343-349, 1989.
- CHUNG, Y.C., NEETHLING, J.B. Viability of anaerobic digester Sludge. *Journal of Environmental Engineering*, v. 116, n. 2, p. 330-342, 1990.
- COCHRAN, W. G., COX, G. M. *Experimental designs*. N.York: Wiley & Sons, 1957. 614p.
- COLVIN, R. J., ROZICH, A. R. Phenol grow kinetics of heterogenous populations in a two-stage continuous. Culture System. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 58, n. 4, p. 326-332, 1986.
- CONN, E. E. STUMPF, P. K. *Introdução à Bioquímica*. S. Paulo: Edgar Blucher, 1985. 525p.
- COMPANIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO BASICO - CETESB *Determinação de fenóis em águas - método colorimétrico da 4-amino-antipirina*. São Paulo. 1990. 15p.

- CORSEUIL, H. X., LUCA, D. J. Carvão ativado: uma nova tecnologia no tratamento da drenagem ácida de minas de carvão. Instituto de Pesquisas Hidráulicas, UFRG. *Recursos Hídricos* 11, 1984. 189p.
- COSTA, S. R. A. *Estudos sobre a digestão anaeróbia do soro de queijo minas tipo frescal*, São Carlos, SP, UFSCar, 1987. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) Depto de Ciências Biológicas- UFSCar, 1987.
- COX, D. R. *Planning of experiments*. N.York: Wiley & Sons, 1958. 308p.
- DALTRO, J. Fo. *Desempenho de filtros anaeróbios no tratamento de esgotos sanitários: efeito da altura do filtro e de toxicidade por cobre*, São Carlos, USP, 1988, 299p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) Departamento de Hidráulica e Saneamento, EESC-USP, 1988.
- DOSE, K. *Bioquímica*, S.Paulo: EPU-Spring, 1982. 296p.
- DWYER, D. F. et al. Kinetics of phenol biodegradation by an immobilized methanogenic consortium. *Applied Environmental Microbiology*, v. 29, n. 2, p. 341-351, 1986.
- ERICSON, B. Effects of whey admixture on anaerobic treatment of sewage sludge. *Vatten*, v. 29, n. 3, p. 249-268, 1973.
- EVANS, W. C. Biochemistry of bacterial catabolism of aromatic compounds in anaerobic environments. *Nature*, v. 270, n. 5632, p.17-22, 1977.
- ETTINGER, M. B., RUCHHOF, C. C., LISHKA, R. J. Sensitive 4-aminoantipyrine method for phenolic compounds *Analytical Chemistry*, v. 23, n. 12, p. 1783-1792, 1951.

- FAN, L.S., LEYVA-RAMOS, R., WISECARVER, K. D., ZEHNER, B. J. Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase fluidized-bed *Biotechnology and Bioengineering*, v. 35, 279-286, 1990.
- FEDORAK, P.M., HAUDEY, S.E. Inhibition of anaerobic degradation of phenols on methanogenic by coal coking wastewater. *Water Science Technology*, v. 19, p. 212-288, 1981.
- FEDORAK, P.M. & HRUDEY, S.E. Anaerobic treatment of phenol coal conversion waste water in simicontinuous cultures. *Water Research*, v. 20, n. 1, p. 113-122, 1986.
- FEDORAK, P.M., HRUDEY, S.E. Inhibition of anaerobic degradation of phenolics and methanogenics by coal coking wastewater. *Water Science Technology*, v. 19, p. 219-228, 1987.
- FELTRE, R. & YOSHINAGA, S. *Química orgânica - teoria e exercício*. São Paulo, Moderna, 1974. v. 4, 670 p.
- FORESTI, E. *Efeito da concentração inicial do substrato no desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo*. São Carlos, : Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1987, 147p. Tese (livre-Docência) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, EESC-USP, 1987.
- FOX, P., SUIDAN, M. T., PFEFFER, J.T. Anaerobic treatment of biological inhibitory wastewater. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 60, n. 1, p. 86-92, 1988.
- FOX, P., Hybrid expanded-bed GAC reactor for treating inhibitory wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, v.116. n. 3. p. 438-453. 1990.
- PIMENTEL GOMES, F. *A estatística moderna na pesquisa agropecuária*. Piracicaba, PASTAFOS, 1984. 160p.

- GRADY JR, C.P. Biodegradation of toxic organics: status and potential. *Journal of Environmental Engineering*, v. 116, n. 5, p.805-823, 1990.
- GUERRART, A. R. et al. *Determinação de fenóis em água e sedimento por cromatografia gasosa*. CETESB, março de 1991.
- o GUJER, W, ZEHNDER, Y. B. Conversion process on anaerobic digestion. *Water Science Technology*, v. 15, p. 127- 267, 1983.
- HALL, D, NELLIST, G. R. Treatment of phenolics effluents. *Journal of Applied Chemistry*, v. 9, p. 565, 1959.
- HANAKI, K., MATSUO, T.,NAGASE,M. Mechanism of inhibition caused by long chain fatty acids in anaerobic digestion process. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 23, p. 1591-1610, 1981.
- HENZE,M., HARREMOES,P. Anaerobic treatment of waste in fixed film reactors: A literature review. *Water Science Technology*, v. 15, n. 1, p. 105, 1983.
- HULTMAN, B. Modeling microbiol growth in wastewater treatment. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 47. n. 4. p.842-850, 1985.
- HUNGATE, R. E. *The microbiology of biodigestion*. In: SIMPOSIO LATINO-AMERICANO SOBRE PRODUÇÃO DE BIOGAS, 1, 1982, São Paulo. 1982, 92p. (trabalho datilografado)
- HICKEY,R.F., OWENS,W.R. Methane generation from high-streng industrial waste with the anaerobic biological fluidized-bed *Biotechnology and Bioengineering*, v. 11, p. 399-413, 1981.
- JEWELL, W. J. et al. Municipal wastewater treatment with the anaerobic attached microbial film expanded-bed process. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 53, p. 482-490, 1981

- JONES, D. G. *Introdução à tecnologia química*. Aplicações de princípios básicos em pesquisa e desenvolvimento de processo. São Paulo, Edigard Blucher, EDUSP, 1971, 184p.
- KIN, B. R., CHIAN, E. S. K., CROSS, W. H., CHENG, S. Adsorption, desorption, and bioregeneration in an anaerobic, granular activated carbon reactor for the removal of phenol. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 58, n. 1, p. 35-40. 1986.
- KONSTANDT, H. G. Engineering, operation and economics of methane gas production In: SCHLEGEL & BARNEA, *Microbiol Energy Conversion*, Frankfurt, Pergamon Press, p. 379-398, 1977.
- LETTINGA, G. et al. Anaerobic treatment of sewage and low strength wastewater. In: Hughes et al. eds. *Anaerobic Digestion*, 1981. Elsevier Biomedical Press BV, 1982.p. 271-292.
- MARAGNO, A. L. F. C. *Tratamento de águas residuárias de baixa concentração de matéria orgânica através do emprego do reator de leito fluidificado*. São Carlos, SP, EESC, USP, 1988.142p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), EESC, USP, 1988.
- MAWSON, A. J., EARLE, R. L., LARSEN, V. F. Degradation of acetic and propionic acids in the methane fermentation. *Water Research* v. 25, n. 12, p. 1549-1554, 1991.
- McCARTY, P.L. Anaerobic waste treatments fundamentals. Process design. *Public Works*, v. 95, n. 12, p. 95-98, 1964.
- McCARTY, P.L. One hundred years of anerobic treatment In: HUGUES et al. eds. *Anaerobic Digestion*,. N.York: Elsenvier Biomedical Press, 1982. p. 3-35.

- MESSING, R. A. Immobilized microbes and high-rate continuous waste processes for the production of high BTU gas and the reduction of pollutants. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 24, p. 1115-1123, 1982.
- METCALF & EDDY Inc. *Wastewater engineering treatment disposal review*, 3a. ed., 1985, 920 p
- MONTGOMERY, D.C. *Design and analysis of experiments*. N.York, Wiley & Sons 1976. 418 p.
- MOSEY, F. E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: Regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science Technology* v. 15, p. 205-232, 1983.
- NAMKOONG, W., LOEHR, R. C., MALINA, J.F. Effects of mixture and acclimation on removal of phenolic compounds in soil. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 61, n. 2, p. 242-250, 1989.
- NAGASE, M. E., MATSUO, T. Interactions between amine-acids-degrading bacteria and methanogenic bacteria in anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering* v. 24. p. 2227-2239. 1982.
- NG, A.S., TORPY, M.F., ROSE, C. Control of anaerobic digestion toxicity with powdered activated carbon. *Journal of Environmental Engineering*. v. 114, n. 3, p. 593-605, 1987.
- NOVAES, R. F. V. *Microbiology of anaerobic digestion*. SEMINARIO INTERNACIONAL SOBRE TRATAMENTO ANAEROBIO EM PAISES TROPICAIS, 3, 1986, São Paulo: 1986, 15p.(trabalho datilografado).

- NEUFELD, R. D., PALADINO, S.B. Comparasion of 4-aminoantipyrine and gas-liquid chromatography techniques for analysis of phenolic compounds. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.57, n.10, p.1040-1044, 1985.
- NEUFELD, R. D., MACK, J.C., STRAKEY, J. P. Anaerobic phenol biokinetics. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 52. p. 2367-2377. 1980.
- ONG, S. K., BOWERS, A. R. Steady-State analysis for biological treatment of inhibitory substrates. *Journal of Enviromental Engineering*, v.116, n.6, p.1013-1027. 1990.
- OWEN, W.F. et al. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, v. 13, p. 485-492, 1979.
- ÖZTÜRK, M. Conversion of acetate, proprionate and butyrate to methane under thermofilic conditions in batch reactors. *Water Research* v.25, n.12, p.1509-1513, 1991.
- o PERES, C. S. *Microbiologia da digestão anaeróbia* In SIMPOSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÃO, 1, 1982, Viçosa: 1982. 40p.(trabalho datilografado)
- POLANCO, F. F., DIEZ, V., ENCINA, P. A. G. Lechos fluidizados. *Seminário Alternativas de Tratamento para La Depuration de Aguas Residuales*. Universidade del Valle - Santiago de Cali, Espana, 1990.
- PYPIN, P. VERESTRAETE, W. Lactate and ethanol as intermediary in two phase anaerobic digestion *Biotechnology and Bioengeneering*, v. 23, p. 1145-1154, 1981.
- SANS, I., POLANCO, F. F. Low temperature treatment of municipal sewage in anaerobic flidzed bed reactors. *Water research*, v. 24, n. 4, 463-469, 1990.

- SCHAFFER, A. *Fundamentos de ecologia e biodegradabilidade das águas continentais*. Porto Alegre: UFRGS, 1984. 532 p.
- SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environmental Science Technology*, v. 17, n. 9, p. 416A-427A, 1983.
- SHELTON, D. R., TIEDJE, J. M. General method for determining anaerobic biodegradation potential *Applied of Environmental Microbiology* . v. 47, n. 4, p. 850-857, 1984.
- SHIEH, W. K. RICHARDS, D. J. Anoxi/Oxic activated sludge treatment kinetics of cyanides and phenols. *Journal of Environmental Engineering*, v. 116, n. 3, p. 639-653, 1987.
- © SOUZA, M. E. *Fatores que influenciam a digestão anaeróbia* V Simposio nacional de fermentação, Vicososa - MG, 26 a 29 de julho de 1982, p.30.
- STAFFORD, D. A., HAWKES, D. L., HORTON, R. *Methane production from waste organic matter*, 3a. ed., Florida, CRS-PRESS, 1984. 285p.
- STAINER, Y. R., HAWKES, D. L., HORTON, R. *Methane production from waste organic matter*, 3ª ed., USA, CRC, 1984. 105 p.
- STANDARD methods for the examination of water and wastewater. Washington, D. C.: APHA, AWWA, WPCF, 1989, 1268p.
- STILLE, J. K. *Química orgânica industrial*. Série de textos básicos de química orgânica. São Paulo, Edgard Blucher, EDUSP, 1969, 153p.
- © STRONACH, S. M., RUDD, T. LESTER, J. N. *Anaerobic digestion process in industrial wastewater treatment* In Biotechnology Monographs, 2, Spring-Verlag, Alle Zeit Wach, 1986, 184p.

- STWART, R. *A investigação das reações orgânicas*. Série de textos básicos de química orgânica. São Paulo, Edgard Blucher, EDUSP, 1969.
- SUIDAN, M. T., CROSS, W. H., FONG, M., CALVERT, J. W. Anaerobic carbon filter for degradation of phenols. *Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE*, v. 107, n. 3, June, 1981.
- SUIDAN, M. T., SIEKERKA, G. L., KAO, S. W., PFEFFER, J. T. Anaerobic filters for the treatment of coal gasification wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 25, p. 1581-1596, 1983.
- SUIDAN, M. T., NAJM, I., PFEFFER, J. T., WANG, Y. T. Anaerobic biodegradation of phenol inhibition kinetics and system stability. *Journal of Environmental Engineering*, v. 114, n. 6, p. 1359-1375, 1988.
- SWITZENBAUM, M. S. A comparison of the anaerobic filter and the anaerobic expanded/fluidized bed process. *Water Science Technology*, v. 15, n. 1, 345-357, 1983.
- SWITZENBAUM, M. S., DANSKI, S. C. Anaerobic expanded bed treatment of whey. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 36, 1982, Lafayette, *Proceedings*,..., Pardue. 1981, p. 414-424.
- SYSTRON, WR. *A vida dos micróbios* S. Paulo: Pioneira, 1969, 153p.
- TANG, W., FAN, L. Steady state phenol degradation in a draft-tube, gas-liquid-solid fluidized-bed bioreactor. *AIChE Journal*, v. 33, n. 2, p. 239-248, 1987.
- THAUER, R. K. Nickel tetrapyrroles in methanogenic bacteria: structures, functions and biosynthesis. In: HUGUES et al. *Anaerobic Digestion*, 1981, Elsevier Biomedical Press, IBU, 1982. p. 37-44.

- THEREZO, P. E. A. *Desempenho de um reator anaeróbio de leito fluidificado operado sem controle de biofilme*. São Carlos, SP, EESC, USP, 1993. 109p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), EESC, USP, 1993.
- UNEP/IRPTC/GKNT *Phenol*. Series Scientific reviews of Sovietic literature on toxicity and hazards of chemicals. Moscow, Centre of international projects, GKNT, 1984, 35p.
- URANO, K., YAMAMOTO, E., TONEGAWA, M., FUJIE, K. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Water Research*, v. 25, n. 12, 1459-1464, 1991.
- VAN DEN BERG, I., LENTZ, C. P., ATHEY, R.J., ROOKE, E.A. Assesement of methanogenic activity in anaerobic digestion: Apparatus and method. *Biotechnology and Bioengineering*. v.26, p. 1459-1969, 1974.
- VIEIRA, M. B. S. *Avaliação do desempenho de um reator anaeróbio de leito fluidificado piloto no tratamento de efluentes líquidos apresentando baixa concentração de DQO*. São Carlos: EESC-USP, 1989. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) EESC-USP, 1989.
- VIEIRA, S. M. M., SOUZA, M. E. Métodos analíticos para o acompanhamento da biodigestão. *CETESB- Tecnologia Biogás*, v. 31, n. 5, p. 26-36, 1981.
- WANG, Y.T., SUIDAN, M.T., RITTIMAN, B.E. Anaerobic treatment of phenol by an expanded-bed reactor. *Journal of Water Pollution Control Federation*. v.58, n.3, p.227-233, 1986.
- WANG, Y.T., GABARD, H. D., PAI, P.C. Inhibition of acetate methanogens by phenols. *Journal of Environmental Engineering*. v. 47. n.4. p.487-500. 1991.

WESTERMARK, M. Kinetics of activated carbon adsorption. *Journal of Water Pollution Control Federation*. v. 47, n.4, p.704-719, 1975.

WILLIANSO, K., McCARTY, P. L. A model of substrate utilization by bacterial films. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 48, n. 1, p. 9-24, 1976.

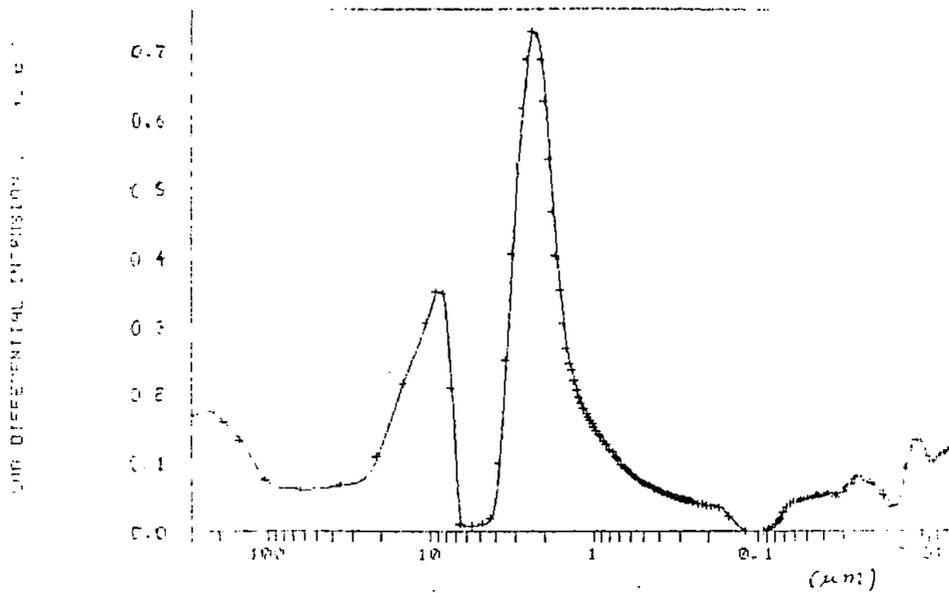
Verification studies of biofilm model for bacterial substrate utilization. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 48, n. 2, p. 281-296, 1976.

WOLFE, R. S. Microbiol formation of methane. In: Rose, A.H., WILSON, J. F. eds., *Advances in Microbiol Physiology*. . N. York. Academic Press, 1971, v. 6, p. 107-146.

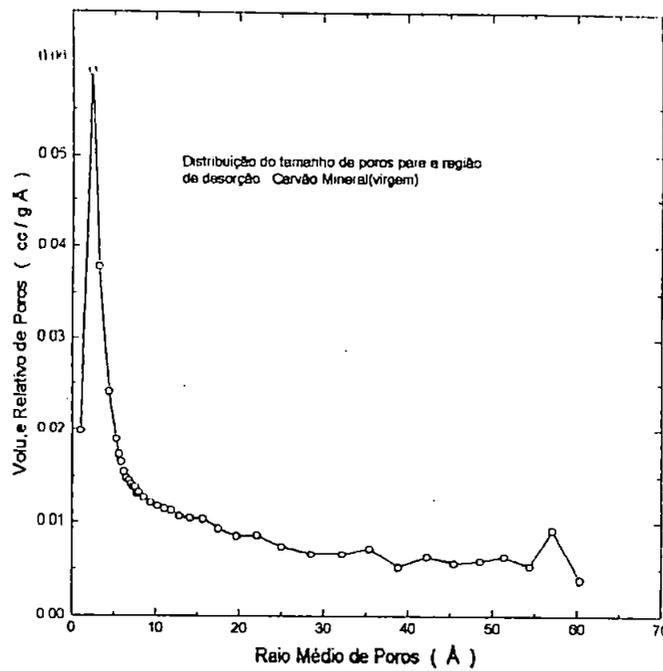
WORDEN, R. M. & DONALDSON, T.L. Dynamics of a biological fixed film for phenol degradation in a fluidized-bed bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 30, p. 398-412, 1987.

ZEIKUS, J. G. the biology of methane bacteria. *Bacteriological Reviews*, v. 41, n. 2, p. 514-541, 1977.

Anexo 1. Distribuição porosimétrica do carvão ativado.

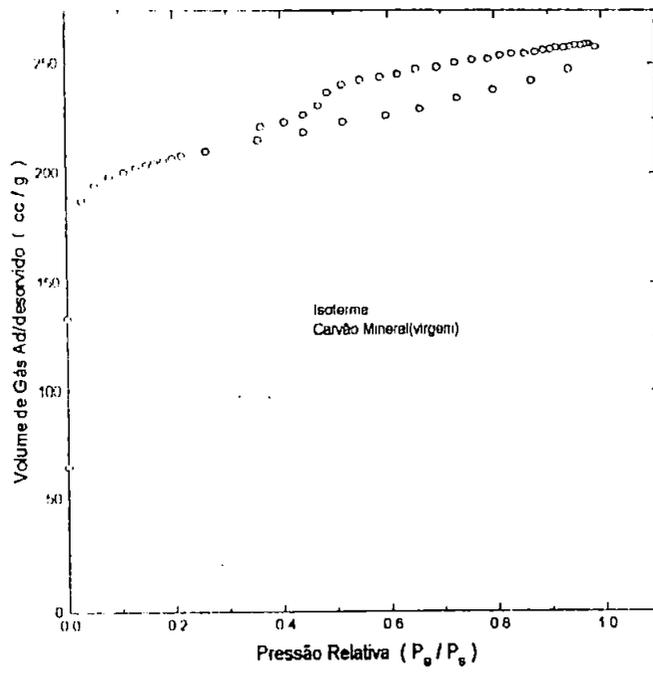


Porosimetria de mercurio



Porosimetria gasosa

Anexo 2. Isoterma de pressão da porosimetria gasosa



Anexo 3. Adsorção de fenol pelo carvão ativado do
Ensaio de adsorção III

Adsorção de fenol por carvão ativado do Ensaio de Adsorção III

carvão	concentração final no meio líquido	adsorção
(g)	(mg/l)	(%)
2,5	60,07	84,32
2,0	80,90	78,88
1,5	100,86	73,66
1,0	150,97	60,58
0,5	190,07	50,37
0.0	383,00	00,00

Anexo 4. Método de Yates

Método de Yates

Tratamentos	Y _i	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	Divisor	efeitos estimados	
							efeitos	nome
1	61.1	135.6	271.2	569.4	1121.0	16	70.063	I
2	74.5	135.6	298.7	551.6	121.2	8	15.150	a + bec + def
3	64.9	158.3	271.4	69.0	-27.8	8	-3.475	b + ace + cdf
4	70.7	139.9	280.2	52.2	-4.0	8	-0.500	ab + ce + cdf
5	66.6	147.2	19.2	-18.4	35.8	8	4.475	c + ahe + bdf
6	91.7	124.2	49.8	-9.4	28.4	8	3.550	ae + be + abd
7	57.6	133.3	27.2	-8.0	18.2	8	2.275	bc + ae + df
8	82.3	146.9	25.0	4.0	42.4	8	5.300	e + abc + adf
9	62.9	13.4	0.0	27.0	-17.8	8	-2.225	d + bcf + aef
10	84.3	5.8	-18.4	8.8	-16.8	8	-2.100	ad + ef
11	59.2	25.1	-23.0	30.6	9.0	8	1.125	hd + ef
12	65.0	24.7	13.6	-2.2	12.0	8	1.500	abd + cde + acf + bef
13	65.3	21.4	-7.6	-18.4	-18.2	8	-2.275	cd + bf
14	68.0	5.8	-0.4	36.6	-32.8	8	-4.100	acd + bde + abf + cef
15	62.3	2.7	-15.6	7.2	55.0	8	6.875	f + bed + abe
16	84.6	22.3	19.6	35.2	28.0	8	3.500	de + af

Anexo 5. Ajuste do modelo estatístico do
Ensaio de adsorção IV.

Ajuste do Modelo

A especificação de um modelo estatístico para a adsorção de fenol pode ser construído considerando os efeitos significantes dos fatores. Como visto anteriormente, a adsorção de fenol parece ser adequadamente explicada em termos de efeitos lineares em **concentração de carvão (a)**, **pH (c)**, **tipo de água** e **tempo**. Na construção de um modelo estatístico não é conveniente trabalhar com as atuais medidas numéricas das variáveis (ver tabela 1), mas sim com variáveis codificadas ou variáveis padronizadas que assumem valores -1 e +1. Por exemplo, pode-se considerar as seguintes variáveis codificadas:

$$x_1 = a - 1.5, \quad x_3 = \frac{c - 6.2}{1.3}$$

$$x_5 = \begin{cases} -1, & \text{água bruta} \\ 1, & \text{água dest.,} \end{cases}$$

$$x_6 = \begin{cases} -1, & \text{tempo } 10-20 \\ 1, & \text{tempo } 60 \end{cases}$$

onde a assume valores 0.5 (baixo) e 2.5 (alto) e c assume valores 4.9 (baixo) e 7.5 (alto)

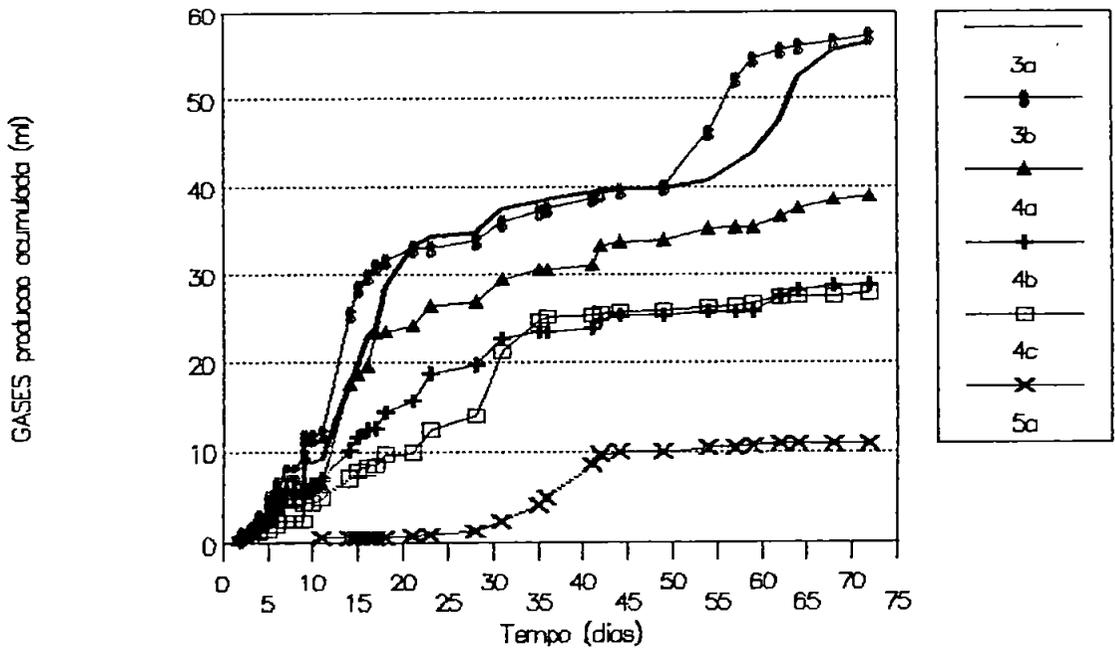
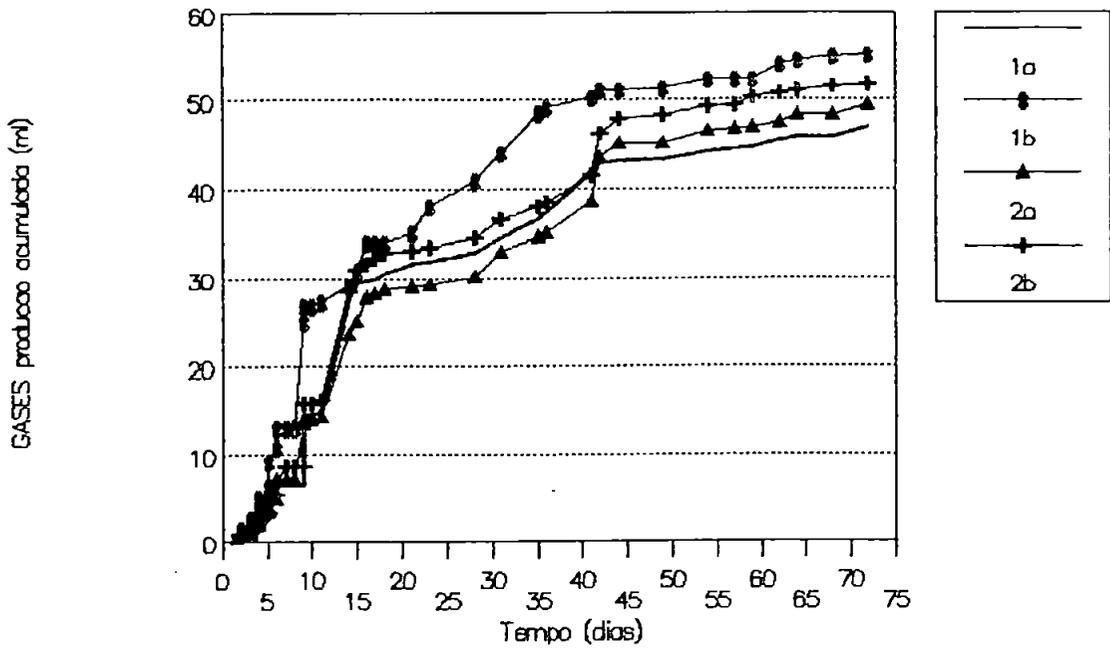
A equação de regressão linear ajustada em x_1 , x_3 , x_5 e x_6 usando as 16 observações é dada por:

$$Y\text{-ajustado} = 70.1 + 7.57 x_1 + 2.24 x_3 + 2.65 x_5 + 3.44 x_6,$$

(1.32) (1.32) (1.32) (1.32) (1.32)

Onde Y -ajustado corresponde a adsorção de fenol estimado e o valores entre parênteses são os erros padrões dos coeficientes (ver quadro abaixo).

Anexo 6. Produção acumulada de gases nos tratamentos do Ensaio de toxicidade I



Anexo 7. Gases produzidos acumulados no
Ensaio de toxicidade II

Producao de gases (ml)

LB: TRATAMENTOS

DIA	LbL	LbL	LbC	LbC	Lb1	Lb2	Lb3	Lb4	Lb5	Lb6	Lb7	Lb8	Lb9	Lb10	Lb11	Lb12	Lb13
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	1.9	1.8	10.1	11.3	11.6	10.9	9.4	10.1	6.6	4.5	6.97	2.9	2.8	2.0	1.5	0.9	0.2
3	3.2	3.1	12.7	13.4	14.4	16.5	12.0	14.0	10.1	8.8	10.4	5.9	4.9	2.3	1.5	1.7	0.4
4	4.0	4.5	13.1	14.7	15.6	17.5	13.3	15.2	11.4	10.4	12.0	8.8	6.8	3.2	2.2	1.7	0.4
5	4.9	5.8	16.0	16.3	18.4	19.1	14.7	16.6	13.2	11.7	13.3	11.4	9.6	3.8	2.2	1.7	0.4
6	6.7	5.8	17.2	16.9	19.1	20.1	15.7	17.8	14.5	11.8	14.3	12.2	10.4	3.8	2.2	1.7	0.4
7	7.4	7.5	17.2	17.7	20.0	20.6	16.2	18.3	15.3	12.6	14.8	12.6	11.5	4.7	2.2	1.7	0.4
8	8.4	8.3	18.8	18.7	20.7	21.6	17.0	18.8	16.5	12.6	15.7	13.1	12.6	4.7	2.7	1.7	0.4
10	9.8	10.2	20.1	20.4	22.1	22.9	17.9	20.6	18.2	14.0	16.9	13.6	13.5	5.4	2.7	1.7	0.4
12	10.5	11.2	20.6	21.7	23.5	24.2	18.9	21.9	18.4	14.5	17.0	14.6	13.6	5.8	3.0	1.7	0.7
14	12.9	13.6	23.8	23.9	26.7	26.5	21.4	23.9	21.9	16.2	20.2	16.0	14.5	5.8	3.3	1.5	0.7
16	13.4	15.1	24.8	24.4	27.1	27.9	22.2	24.7	23.4	16.8	21.3	17.1	14.8	5.8	3.3	1.9	0.8
20	16.3	15.8	26.5	26.3	28.7	31.2	24.8	25.5	26.1	17.2	22.2	18.9	15.6	6.2	3.3	1.9	0.8
23	18.2	19.4	28.6	28.6	31.4	34.6	27.5	28.3	28.0	18.1	22.9	19.6	16.7	7.0	3.5	1.9	0.8
28	20.9	22.4	28.6	31.1	41.6	43.4	34.2	31.5	30.9	19.8	25.3	21.0	18.0	8.8	4.0	2.5	0.8
30	21.4	23.5	30.1	31.7	43.7	46.4	39.7	33.6	33.3	20.5	25.8	21.5	18.3	8.8	4.0	2.5	1.0
31	22.7	25.0	30.6	32.7	44.4	47.0	41.6	34.2	35.1	20.9	26.4	21.7	19.3	9.0	4.0	2.5	1.1
35	23.8	26.0	31.6	33.2	45.6	47.7	42.4	38.2	40.8	21.4	26.8	21.8	19.3	9.0	4.0	2.5	1.1
38	24.2	27.1	31.9	34.3	46.9	48.5	42.9	45.5	49.2	21.9	27.1	22.0	19.3	9.0	4.0	2.5	1.1

LP: TRATAMENTOS

Dia	LpL	LpL	LpC	LpC	Lp1	Lp2	Lp3	Lp4	Lp5	Lp6	Lp7
1	1.9	2.1	2.8	3.6	4.6	4.6	4.8	4.0	3.1	1.8	0.8
2	5.8	7.9	9.7	14.8	12.9	11.8	13.1	13.0	12.5	10.1	6.2
3	8.8	11.6	14.6	19.1	15.3	14.5	15.8	15.4	14.4	12.0	9.2
4	10.9	15.7	17.4	21.0	17.3	16.5	17.9	17.5	15.9	13.7	11.6
5	14.5	20.5	19.8	24.6	20.0	18.2	21.2	19.5	18.5	15.7	14.6
6	16.0	22.6	21.4	26.2	21.7	19.4	22.5	21.0	19.8	17.2	15.2
7	16.9	24.0	25.0	27.0	22.5	20.2	23.4	21.7	20.4	17.8	15.5
8	17.8	25.5	25.6	28.0	23.7	21.0	24.3	22.5	21.2	19.1	15.7
10	19.6	27.4	30.0	29.9	27.4	23.7	26.4	24.1	22.9	20.6	16.5
12	21.2	28.9	32.4	31.5	31.6	26.7	29.0	26.0	24.9	22.1	17.1
14	23.7	32.8	36.4	33.5	36.6	34.3	35.6	30.4	28.7	24.5	17.9
16	23.8	34.1	38.1	34.7	38.0	37.7	41.9	34.6	32.1	25.4	18.0
20	25.8	36.1	39.8	36.3	39.8	40.0	48.2	44.1	39.7	27.6	18.2
23	27.7	37.8	41.3	37.7	41.7	41.4	50.6	49.2	49.0	29.5	19.0
28	30.1	40.8	43.4	40.1	44.3	44.0	53.2	51.2	53.2	32.5	19.8
30	31.1	42.5	44.6	41.4	45.9	45.2	54.8	52.3	54.7	34.1	19.9
31	31.3	42.8	45.0	41.7	46.4	45.5	55.3	52.8	55.0	34.6	19.9
35	31.6	43.6	45.4	42.5	47.4	46.5	56.4	53.3	55.6	35.7	19.9
38	32.2	44.6	46.3	43.9	48.6	47.5	57.7	53.9	56.4	37.0	19.9

Anexo 8. Tamnho de biopartículas no reator de leito fluidificado

Biopartículas (mm²). Area do perfil projetado dividido por 50.

	menor	maior	≈35%*
Cravão virgem	0.8	3.4	1.8
Superior	0.3	2.6	1.2
Fundo	0.4	2.8	1.6

* cerca de 35% das partículas apresentaram uma faixa de área aproximadamente uniforme.