

10-32

**“INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO DQO/SO₄²⁻ E DA VELOCIDADE
SUPERFICIAL DO LÍQUIDO SOBRE A VELOCIDADE DE DEGRADAÇÃO
DA MATÉRIA ORGÂNICA EM REATORES ANAERÓBIOS DE LEITO
FIXO”**

FRANCISCO JOSÉ VELA



Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de “Mestre em Engenharia Civil – Área: Hidráulica e Saneamento”.

ORIENTADOR: PROF. DR. EUGENIO FORESTI

SÃO CARLOS - SP

1999

Class.	TESE-EESC
Cutt.	6384
Tombo	018/00

311 0000 8016

S/S 1070517

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

V432i Vela, Francisco José
Influência da relação DQO/SO_4^{2-} e da velocidade superficial do líquido sobre a velocidade de degradação da matéria orgânica em reatores anaeróbios de leito fixo / Francisco José Vela. -- São Carlos, 1999.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 1999.
Área: Hidráulica e Saneamento.
Orientador: Prof. Dr. Eugenio Foresti.

1. Relação DQO/Sulfato. 2. Tratamento anaeróbio de águas residuárias. 3. Cinética de consumo de substrato. 4. Parâmetros cinéticos. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Engenheiro **FRANCISCO JOSÉ VELA**

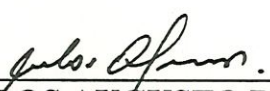
Dissertação defendida e aprovada em 09-12-1999
pela Comissão Julgadora:



Prof. Titular **EUGENIO FORESTI (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor **DURVAL RODRIGUES DE PAULA JUNIOR**
(Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP)



Prof. Doutor **CARLOS AUGUSTO DE LEMOS CHERNICHIARO**
(Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG)



Prof. Associado **EDUARDO CLETO PIRES**
Coordenador da Área de Hidráulica e Saneamento



JOSÉ CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

FOI DA REVISÃO

Comissão de Revisão de Projetos de Lei

Proposta de Lei nº 123/1999
de 1999



Relatório da Comissão de Revisão (1999)

Relatório de Trabalho da Comissão de Revisão - 1999

[Handwritten signature]

Relatório de Trabalho da Comissão de Revisão - 1999

Relatório de Trabalho da Comissão de Revisão - 1999

[Handwritten signature]

Relatório de Trabalho da Comissão de Revisão - 1999

Relatório de Trabalho da Comissão de Revisão - 1999

[Handwritten signature]

Relatório de Trabalho da Comissão de Revisão - 1999

Relatório de Trabalho da Comissão de Revisão - 1999

[Handwritten signature]

Relatório de Trabalho da Comissão de Revisão - 1999

Relatório de Trabalho da Comissão de Revisão - 1999

Dedico este trabalho aos meus pais,
Francisco (in memoriam) e Alice, aos
meus irmãos Rose (Edivaldo); Vânia
(Laércio); Júlio e Luciana, aos meus
sobrinhos Priscila e Paulo Vitor, à
Olga, pelo amor, pela confiança e por
compartilharem de todos os momentos
de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Eugenio Foresti e Marcelo Zaiat, pela excelente orientação, pelo incentivo à pesquisa, pela elaboração deste trabalho e pela grande amizade.

A Ulisses, Angelina, Olga, Paulo (Hermínia), Fábio (Adriana), pelo constante apoio.

Aos amigos José Tavares, Roberto Alves, Ariuska, Lorena, Ivana, Diana, Maria Lyda, Eloisa, Fabiano, Cláudio, Olímpio, Rogers, Marco, Fernando Passig, Werner, Giovana e Maria Angela, pela agradável convivência, pela amizade e companheirismo.

À Professora Elisabeth Moraes, pelo apoio, sugestões e correções na elaboração do trabalho.

A Maria Bernadete, pelo apoio na caracterização microbiológica e sugestões na elaboração do trabalho.

A Flávia, Pavi, Sá, Rose e Alex, pela constante colaboração.

Aos professores, funcionários e colegas do SHS/EESC/USP.

À FAPESP pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	6
3.1. Introdução.....	6
3.2. Microbiologia da Redução Desassimilatoria de Sulfato.....	9
3.3. Reatores Metanogênicos.....	11
3.4. Reatores Sulfetogênicos; Competição das Bactérias Redutoras de Sulfato com as Bactérias Acetogênicas e Microrganismos Produtores de Metano.....	12
3.5. Competição entre Bactérias Redutoras de Sulfato e outras Bactérias envolvidas no Processo de Degradação Anaeróbia.....	13
3.5.1. <i>Competição entre BRS e Bactérias Fermentativas (BF)</i>	19
3.5.2. <i>Competição entre BRS e Bactérias Acetogênicas Produtoras de Hidrogênio (BAPH)</i>	19
3.5.3. <i>Competição entre BRS e Bactérias Homoacetogênicas (BHA)</i>	21
3.5.4. <i>Competição entre BRS e Microrganismos Produtores de Metano (MPM)</i>	22
3.6. Influência da relação DQO/SO_4^{-2} no desempenho de reatores anaeróbios.....	27
3.7. Efeito da Resistência Externa à Transferência de Massa.....	29
3.8. Cinética de consumo de Substrato.....	31

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1. Descrição do Reator para ativação da Biomassa.....	38
4.2. Análises Físico-Químicas.....	41
4.3. Composição dos Gases por Cromatografia.....	41
4.4. Análises Microbiológicas.....	41
4.5. Descrição do Reator Diferencial para estimativa dos Parâmetros Cinéticos e estudos de Transferência de Massa.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1. Aspectos Gerais do Monitoramento do RAHLF.....	47
5.1.1. <i>Caracterização Microbiológica.....</i>	<i>49</i>
5.2. Estimativa dos Parâmetros Cinéticos Aparentes.....	54
5.2.1. <i>Experimento 1 (Sem adição de sulfato de sódio).....</i>	<i>55</i>
5.2.2. <i>Experimento 2 (Concentração de ion sulfato igual a 100 mg.l⁻¹).....</i>	<i>71</i>
5.2.3. <i>Experimento 3 (Concentração de ion sulfato igual a 500 mg.l⁻¹).....</i>	<i>78</i>
5.2.4. <i>Experimento 4 (Concentração de ion sulfato igual a 1000 mg.l⁻¹).....</i>	<i>85</i>
5.2.5. <i>Experimento 5 (Concentração de ion sulfato igual a 1750 mg.l⁻¹).....</i>	<i>93</i>
5.2.6. <i>Experimento 6 (Concentração de ion sulfato igual a 2800 mg.l⁻¹).....</i>	<i>99</i>
5.2.7. <i>Experimento 7 (Concentração de ion sulfato igual a 5500 mg.l⁻¹).....</i>	<i>105</i>
5.3. Discussão Geral.....	115
6. CONCLUSÕES.....	120
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1: Possíveis rotas anaeróbias da degradação de compostos orgânicos na presença de sulfato. BF: Bactérias Fermentativas; BRS: Bactérias Redutoras de Sulfato; BAPH: Bactérias Acetogênicas Produtoras de Hidrogênio; BHA: Bactérias Homoacetogênicas; MPM: Microrganismos Produtores de Metano..... 15
- Figura 4.1: Esquema do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada. (1) Reservatório de substrato, (2) Bomba Peristáltica, (3) Amostradores, (4) Medidor de produção de gás..... 39
- Figura 4.2: Aparato experimental para avaliação do coeficiente de transferência de massa na fase líquida e para estimativa dos parâmetros cinéticos. (1) Reator diferencial; (2) Tanque agitado; (3) Banho de gelo; (4) Agitador magnético; (5) Amostrador; (6) Trocador de calor; (7) Bomba peristáltica Watson-Marlow..... 42
- Figura 5.1: Espécies microbianas observadas em espuma obtidas do RAHLF operando com relação DQO/SO_4^{-2} de 0,47, no ponto L/D de 1,2. Microscopia por contraste de fase (x1250): a) células em formato de cocos b) células semelhantes a *Methanosaeta* c) cadeia de cocos não fluorescentes d) bacilos curvos e) bacilos fluorescentes f) células

semelhante a *Methanosarcina* (objetiva 100, ocular 10 e zoom 1,25)..... 50

Figura 5.2: Espécies microbianas observadas em espuma obtidas do RAHLF operando com relação DQO/SO_4^{-2} de 0,47, no ponto L/D de 4. Microscopia por contraste de fase (x1250): a) 1-bacilos curvos; 2-células em formato de cocos e 3-bacilos retos b) 1-cadeia de cocos e 2-bacilos curvos c) bacilos retos fluorescentes d) células semelhantes a *Methanosaeta* e) bacilos fluorescentes f) cocos metanogênicos (objetiva 100, ocular 10 e zoom 1,25)..... 51

Figura 5.3: Espécies microbianas observadas em espuma obtidas do RAHLF operando com relação DQO/SO_4^{-2} de 0,47. Microscopia por contraste de fase (x1250): a) (L/D de 8) 1-bacilos curvos; 2-células em formato de cocos; 3-bacilos retos e 4-bacilos retos b) cadeia de cocos c) (L/D de 12) bacilos d) 1-bacilos ovalados 2-bacilos curvos e) (L/D de 16) cadeia de cocos f) 1-bacilos pontiagudos; 2-filamentos finos e 3-bacilos curvos (objetiva 100, ocular 10 e zoom 1,25)..... 52

Figura 5.4: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,059 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.4) ajustada (—). Sem adição de sulfato..... 58

Figura 5.5: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,081 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.5) ajustada (—). Sem adição de sulfato..... 58

Figura 5.6: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,100 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.6)

ajustada (—). Sem adição de sulfato.....	59
Figura 5.7: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,135 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.7) ajustada (—). Sem adição de sulfato.....	59
Figura 5.8: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,155 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.8) ajustada (—). Sem adição de sulfato.....	60
Figura 5.9: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,180 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.9) ajustada (—). Sem adição de sulfato.....	60
Figura 5.10: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial (a linha contínua ajustada, foi utilizada somente para orientação visual). Sem adição de sulfato.....	63
Figura 5.11: Expressões polinomiais ajustadas aos dados gerados pela expressão cinética (5.4). Sem adição de sulfato.....	68
Figura 5.12: Perfil da velocidade específica de utilização de substrato (r_{obs}^*) em função da concentração de substrato na fase líquida. Sem adição de sulfato.....	70
Figura 5.13: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,058 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.12) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l^{-1}	74
Figura 5.14: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida	

(S _b) em função do tempo para v _s de 0,083 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.13) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l ⁻¹	74
Figura 5.15: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,107 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.14) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l ⁻¹	75
Figura 5.16: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,138 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.15) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l ⁻¹	75
Figura 5.17: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,162 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.16) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l ⁻¹	76
Figura 5.18: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l ⁻¹	77
Figura 5.19: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,046 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.17) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l ⁻¹	80
Figura 5.20: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,070 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.18) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l ⁻¹	81
Figura 5.21: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,094 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.19) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l ⁻¹	81

Figura 5.22: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,119 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.20) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1}	82
Figura 5.23: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,159 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.21) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1}	82
Figura 5.24: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,182 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.22) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1}	83
Figura 5.25: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1}	84
Figura 26: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,042 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.23) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1}	88
Figura 27: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,065 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.24) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1}	88
Figura 28: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,086 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.25) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1}	89
Figura 29: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,107 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.26)	

ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l ⁻¹	89
Figura 30: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,144 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.27) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l ⁻¹	90
Figura 31: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,166 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.28) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l ⁻¹	90
Figura 5.32: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l ⁻¹	92
Figura 5.33: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,048 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.29) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l ⁻¹	95
Figura 5.34: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,071 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.30) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l ⁻¹	95
Figura 5.35: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,098 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.31) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l ⁻¹	96
Figura 5.36: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S _b) em função do tempo para v _s de 0,119 cm.s ⁻¹ (●) e expressão (5.32) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l ⁻¹	96
Figura 5.37: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida	

<p>(S_b) em função do tempo para v_s de $0,159 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.33) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1}.....</p>	97
<p>Figura 5.38: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1}.....</p>	98
<p>Figura 5.39: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,033 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.34) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1}.....</p>	101
<p>Figura 5.40: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,042 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.35) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1}.....</p>	101
<p>Figura 5.41: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,068 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.36) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1}.....</p>	102
<p>Figura 5.42: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,094 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.37) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1}.....</p>	102
<p>Figura 5.43: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,120 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.38) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1}.....</p>	103
<p>Figura 5.44: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1}.....</p>	104

- Figura 5.45: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,023 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.39) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} 108
- Figura 5.46: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,033 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.40) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} 109
- Figura 5.47: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,046 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.41) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} 109
- Figura 5.48: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,070 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.42) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} 110
- Figura 5.49: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,070 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.43) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} 110
- Figura 5.50: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,070 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.44) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} 111
- Figura 5.51: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,070 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.45) ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} 111
- Figura 5.52: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,102 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.46)

ajustada (—). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} 112

Figura 5.53: Variação dos parâmetros cinéticos específicos aparentes de ordem zero K_0^{app} com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator

diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} 114

Figura 5.54: Correlação da variação dos parâmetros cinéticos aparentes de 1ª ordem para os experimentos com relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ variando de 22,59

a 0,81..... 116

Figura 5.55: Correlação da variação da eficiência para os experimentos com

relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ variando de 22,59 a 0,81..... 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Algumas reações de redução de sulfato realizadas pelas BRS.....	11
Tabela 3.2: Fatores que influenciam na competição entre os MPM e as BRS.....	27
Tabela 4.1: Composição de meio sintético utilizado em experimentos para ativação da biomassa e avaliação dos parâmetros cinéticos.....	40
Tabela 5.1: Resumo das Condições Experimentais para cada fase de operação no RAHLF.....	48
Tabela 5.2: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO.l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Sem adição de sulfato.....	56
Tabela 5.3: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Sem adição de sulfato.....	63
Tabela 5.4: Valores de coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_s) de números de Biot (Bi) em função da velocidade superficial de líquido (v_s). Sem adição de sulfato.....	65
Tabela 5.5: Valores de r_{obs} correlacionados com Bi^{-1} e os parâmetros cinéticos aparentes. Sem adição de sulfato.....	66
Tabela 5.6: Coeficiente da expressão polinomial de segunda ordem	

correlacionando R_{obs} com Bi^{-1} e coeficientes de correlação correspondentes (R^2). Sem adição de sulfato.....	67
Tabela 5.7: Valores de r_{obs}^* e ϕ_{obs} para cada concentração de substrato (S_b). Sem adição de sulfato.....	69
Tabela 5.8: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO. l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 100 mg. l^{-1}	72
Tabela 5.9: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Concentração de íon sulfato igual a 100 mg. l^{-1}	77
Tabela 5.10: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO. l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 500 mg. l^{-1}	78
Tabela 5.11: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Concentração de íon sulfato igual a 500 mg. l^{-1}	84
Tabela 5.12: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO. l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg. l^{-1}	86
Tabela 5.13: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Concentração de	

íon sulfato igual a 1000 mg. l^{-1}	91
Tabela 5.14: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO. l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg. l^{-1}	93
Tabela 5.15: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg. l^{-1}	98
Tabela 5.16: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO. l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg. l^{-1}	99
Tabela 5.17: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg. l^{-1}	104
Tabela 5.18: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO. l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg. l^{-1}	106
Tabela 5.19: Valores dos parâmetros cinéticos aparentes de ordem zero K_0^{app} em função da velocidade superficial de líquido (v_s) aplicada ao reator diferencial e os coeficientes de correlação (R^2). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg. l^{-1}	113
Tabela 5.20: Parâmetros cinéticos aparentes de 1ª ordem para os experimentos com relação DQO/SO_4^{-2} variando de 22,59 a 0,81.....	116

LISTA DE SIMBOLOS

- Bi - número de Biot, adimensional;
- d_p - diâmetro da esfera equivalente com volume igual ao da partícula cúbica, [L];
- D - diâmetro do reator RAHLF, [L];
- D_L - difusão de substrato na fase líquida, $[L]^2 \cdot [T]^{-1}$;
- D_e - difusividade efetiva do substrato na biopartícula, $[L]^2 \cdot [T]^{-1}$;
- DQO - demanda química de oxigênio, [M];
- k_s - coeficiente de transferência de massa na fase líquida, $[L] \cdot [T]^{-1}$;
- K_1^{app} - constante cinética aparente de primeira ordem, $[T]^{-1}$;
- K_1^{app} - constante cinética específica aparente de primeira ordem, $[L]^3 \cdot [M]^{-1} \cdot [T]^{-1}$;
- K_1 - constante cinética intrínseca de primeira ordem, $[L]^3 \cdot [M]^{-1} \cdot [T]^{-1}$;
- K_0^{app} - constante cinética específica aparente de ordem zero, $[T]^{-1}$;
- K_0^{app} - constante cinética aparente de ordem zero, $[T]^{-1}$;
- K_s - constante de saturação do substrato da expressão de Monod, $[M] \cdot [L]^{-3}$;
- L - comprimento do reator RAHLF, [L];
- r - velocidade inerente de reação, sem resistência à transferência de massa, $[T]^{-1}$;
- $r_{máx}$ - velocidade máxima específica de utilização de substrato, $[T]^{-1}$;

- r_s - velocidade específica de utilização de substrato, $[T]^{-1}$;
 r_{obs} - velocidade de utilização de substrato observada, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$;
 r_{obs}^* - velocidade de utilização de substrato observada se não houvesse resistência externa à transferência de massa, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$;
 r_{obs} - velocidade específica de utilização de substrato observada, $[T]^{-1}$;
 $r_{obs} |_{t=0}$ - velocidade específica inicial de utilização de substrato observada, $[T]^{-1}$;
 R_p - raio da esfera equivalente com mesmo volume que a partícula cúbica, $[L]$;
 S - concentração de substrato, $[M].[L]^{-3}$;
 S_b - concentração de substrato no meio líquido, $[M].[L]^{-3}$;
 S_{b0} - concentração inicial de substrato no meio líquido, $[M].[L]^{-3}$;
 SSV - sólidos suspensos voláteis, $[M].[L]^{-3}$;
 v - velocidade rotacional de agitação, rpm;
 v_s - velocidade superficial do líquido, $[L].[T]^{-1}$;
 X - concentração de biomassa, $[M].[L]^{-3}$;
 $\frac{dS_b}{dt}$ - representa a velocidade de utilização de substrato por unidade de volume de reator, $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$;
 ε - porosidade do leito;
 ϕ - módulo de Thiele, adimensional;
 ϕ_{obs} - módulo de Thiele observado, adimensional;
 η - fator de efetividade, adimensional;
 μ_L - viscosidade do líquido, $[M].[L]^{-1}.[T]^{-1}$;
 ρ_L - densidade do líquido, $[M].[L]^{-3}$;

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AVT	- ácidos voláteis totais;
BAC	- bactérias acetogênicas;
BAPH	- bactérias acetogênicas produtoras obrigatórias de hidrogênio;
BF	- bactérias fermentativas;
BHA	- bactérias homoacetogênicas;
BRS	- bactérias redutoras de sulfato;
BRSA	- bactérias redutoras de sulfato acetotróficas;
DQO	- demanda química de oxigênio;
HAc	- ácido acético;
L/D	- relação comprimento:diâmetro;
MPM	- microrganismos produtores de metano;
RAHLF	- reator anaeróbio horizontal de leito fixo;
SSV	- sólidos em suspensão voláteis;

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. This includes both traditional manual processes and modern digital technologies, highlighting the benefits of automation and data integration.

3. The third part focuses on the role of human resources in data management. It discusses how training and development programs can help employees effectively use data to make informed decisions and improve organizational performance.

4. The fourth part addresses the challenges and risks associated with data handling, such as data security, privacy concerns, and the potential for data misuse. It provides strategies to mitigate these risks and ensure compliance with relevant regulations.

5. The fifth part concludes by summarizing the key findings and recommendations. It stresses the need for a continuous and collaborative approach to data management, involving all levels of the organization to achieve long-term success.

20/02/2019

RESUMO

A influência da relação DQO/SO_4^{-2} sobre os parâmetros cinéticos de consumo de matéria orgânica foi avaliada em ensaios utilizando reator diferencial preenchido com matrizes de espuma de poliuretano obtidas de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF). Os experimentos foram realizados com substrato sintético contendo glicose, acetato de amônio e metanol, além de bicarbonato e soluções nutricionais de sais e traços de metais. A demanda química de oxigênio (DQO) no afluente foi de, aproximadamente, $2272 \pm 74 \text{ mg.l}^{-1}$ ao longo dos experimentos, inicialmente sem adição de sulfato e, posteriormente, a concentração de sulfato no afluente foi progressivamente aumentada, resultando em relações DQO/SO_4^{-2} de 22,59; 4,78; 2,27; 1,26; 0,81 e 0,39. O valor do parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem (K_1) para o experimento sem adição de sulfato foi estimado como $1,26 \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Os valores dos parâmetros cinéticos aparentes de primeira ordem (K_1^{app}) variaram de $1,96 \times 10^{-4}$ a $1,55 \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para relações DQO/SO_4^{-2} entre 22,59 e 0,81. O ensaio para relação DQO/SO_4^{-2} de 0,39, seguiu o modelo de ordem zero com constante cinética aparente (K_0^{app}) de $2,42 \times 10^{-4} \text{ mg DQO.mg SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Palavras-chave: Relação DQO/Sulfato, tratamento anaeróbio de águas residuárias, cinética de consumo de substrato, parâmetros cinéticos.

ABSTRACT

The influence of the COD/SO₄⁻² ratio on the substrate consumption kinetic parameters was evaluated using a differential reactor filled with polyurethane foam matrices, taken from an horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactor. The experiments were carried out with synthetic substrate containing glucose, ammonium acetate and methanol, besides sodium bicarbonate and solutions of salts and trace metals. The average value of the influent chemical oxygen demand (COD) was 2272 ± 74 mg.l⁻¹ in all experiments. The first experiment was performed without sulfate source and, afterwards, sulfate was supplied progressively, thus resulting in COD/SO₄⁻² ratios ranging from 22,59 to 0,39. A first order intrinsic kinetic parameter (K₁) of 1,26x10⁻⁴ l.mg VSS⁻¹.h⁻¹ was obtained in the experiment without sulfate. First order apparent kinetic parameters (K₁^{app}) varying from 1,96x10⁻⁴ to 1,55x10⁻⁴ l.mg VSS⁻¹.h⁻¹ were found, as the COD/SO₄⁻² ratio decreased from 22,59 to 0,81. A zero order kinetic behavior was observed for COD/SO₄⁻² ratio of 0,39, with apparent kinetic constant (K₀^{app}) estimated as 2,42x10⁻⁴ mg COD.mg VSS⁻¹.h⁻¹.

Key words: Anaerobic wastewater treatment, COD/SO₄⁻² ratio, substrate consumption kinetics, kinetic parameters.

1. INTRODUÇÃO

Sulfatos, sulfitos e tiosulfatos, em suas várias formas, são amplamente empregados em certos processos industriais e, portanto, fazem parte da composição das águas residuárias resultantes desses processos.

Segundo LENS et al. (1998), o esgoto doméstico contém, tipicamente, entre 20 e 500 mg/l de sulfato. Várias águas residuárias industriais apresentam concentrações muito mais altas de sulfato, sulfito ou outros íons de enxofre. A contaminação de águas residuárias industriais por íons contendo enxofre pode ser oriunda da matéria-prima utilizada nos processos industriais (por exemplo, indústria alimentícia e de polpa de papel) ou pelas características da água de processo (por exemplo, água do mar).

De acordo com SPEECE (1996), fermentação de melaços, algumas operações das indústrias de papel e celulose e de refinarias de petróleo, produções de ácido cítrico, óleo comestível, leveduras e glutamato monossódico geram águas residuárias com altas concentrações de sulfato e DQO elevada. Em ambientes anaeróbios, essas águas residuárias podem produzir sulfeto em quantidades apreciáveis, emitido juntamente com os efluentes líquidos e gasosos.

Em reatores anaeróbios utilizados no tratamento de águas residuárias, a produção de sulfeto pode apresentar sérios problemas operacionais, caso a metanogênese venha a ser afetada. Nessas condições, o processo torna-se instável.

Além disso, sulfeto causa problema de odor e é responsável pela corrosão de estruturas internas e externas dos reatores. Atualmente, os problemas de mau odor e de corrosão têm sido adequadamente resolvidos através da coleta e tratamento dos gases e do uso de materiais resistentes à corrosão. No entanto, a manutenção da estabilidade da metanogênese só é possível se as condições de auto-controle do processo forem mantidas, o que requer um manejo adequado dos fatores que interferem no equilíbrio das populações de microrganismos presentes nos reatores anaeróbios (COLLERAN et al., 1994).

Sulfeto de hidrogênio (H_2S), em solução aquosa e gasosa, ocasiona problemas químicos (corrosão, odores, aumento da DQO no efluente) e biológicos (toxicidade, inibição), que podem levar o processo ao fracasso. Esses fatores têm impedido a aplicação, em larga escala, dos processos de tratamento anaeróbio para águas residuárias de diversos tipos de indústrias. Portanto, é necessário esclarecer os fatores que governam as interações entre os diferentes tipos de bactérias envolvidas no processo, e desenvolver tecnologias e estratégias que garantam que o tratamento anaeróbio possa ser aplicado com êxito em águas residuárias contendo sulfato (COLLERAN et al., 1994).

Dentre os principais problemas decorrentes da presença de concentrações elevadas de sulfato no afluente de reatores anaeróbios, destacam-se:

- Competição entre bactérias redutoras de sulfato (BRS) e os microrganismos produtores de metano (MPM), pelos mesmos substratos (CO_2/H_2 , acetato);
- Sensibilidade dos MPM ao sulfeto, levando à inibição da metanogênese, quando a concentração de sulfeto ultrapassar determinados limites;

- Precipitação de metais traços por sulfetos, provocando deficiências nutricionais no reator.

A ocorrência desses fenômenos, em conjunto, durante a operação de um reator anaeróbio, pode levá-lo ao colapso, uma vez que a etapa final do processo metanogênico, isto é, a conversão de acetato e CO_2/H_2 a metano, poder ser inviabilizada (SPEECE 1996).

Por outro lado, VERSTRAETE & VANDEVIVERE (1997) fazem referência a trabalhos na área de processos anaeróbios, cujo objetivo principal foi a remoção de altas concentrações de sulfato de águas residuárias. Segundo os autores, essa tecnologia vem sendo otimizada para a recuperação de enxofre, evitando sua emissão como poluente, e reciclando-o como matéria prima.

Constata-se, desse modo, que o estudo de processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias, contendo altas concentrações de sulfato, permanece atual.

O Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos iniciou programa de pesquisa sobre efeitos de presença de altas concentrações de sulfato no afluente de reatores anaeróbios em 1990. CALLADO & FORESTI (1992) apresentaram os resultados obtidos em pesquisa sobre o efeito do aumento progressivo da concentração de sulfato no desempenho de reator anaeróbio de manta de lodo de bancada, objetivo da dissertação de mestrado do primeiro autor, concluída em 1992. Esses resultados contrariavam, de certa forma, aqueles encontrados na literatura, no que se refere à competição entre MPM e BRS. Por esse motivo, MONTENEGRO (1994) procedeu à avaliação da comunidade microbiana desenvolvida no reator operado por CALLADO (1992). Constatou-se a possibilidade de que, sob determinadas condições, sintrofismo e não competição possa ser o

fenômeno dominante em reatores anaeróbios submetidos ao aumento progressivo da concentração de sulfato afluente.

CADAVID (1997) submeteu um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) de bancada a aumentos progressivos da concentração afluente de sulfato, utilizando o mesmo substrato reportado por CALLADO (1992). Os resultados obtidos foram apresentados por CADAVID et al. (1999) e comprovam algumas das hipóteses enunciadas por CALLADO (1992) e MONTENEGRO (1994).

Este trabalho dá continuidade à linha de pesquisa em desenvolvimento de processos anaeróbios no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (SHS-EESC-USP), enfocando o efeito do íon sulfato nos parâmetros cinéticos na remoção de matéria orgânica em reator anaeróbio contendo biomassa imobilizada em matrizes de espuma de poliuretano.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos da pesquisa são:

- Estimar os parâmetros cinéticos aparentes de modelos de remoção de substrato por biomassa imobilizada em matrizes de espuma de poliuretano, submetidas ao aumento progressivo da concentração de sulfato afluente;
- Avaliar os efeitos da velocidade superficial do líquido nesses parâmetros;
- Verificar a possibilidade de obtenção dos parâmetros cinéticos intrínsecos, a partir da aplicação de modelos matemáticos, aos resultados experimentais.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Introdução

Em ambientes anaeróbios, sulfato é a forma mais estável e mais abundante de enxofre, geralmente sendo considerado não tóxico. Em concentrações muito altas, em águas residuárias, a toxicidade por sulfeto, produto da redução de sulfato, conduz à inibição significativa da metanogênese (RINZEMA¹ apud COLLERAN et al. 1994). Em condições anaeróbias, o sulfeto é altamente reativo, corrosivo e tóxico a microrganismos, plantas, animais e homem (WIDDEL 1988). Conseqüentemente, os problemas primários associados ao tratamento anaeróbio de águas residuárias ricas em sulfato são devidos à produção de sulfeto pela desassimilação do íon sulfato, pelas bactérias redutoras de sulfato (COLLERAN et al. 1994).

O efeito inibitório mais óbvio na metanogênese é a redução da produção de metano, por unidade de DQO convertida: A redução de 1,5 g SO_4^{2-} requer a oxidação de 1 g DQO. Cada quilograma de SO_4^{2-} reduzido durante o tratamento anaeróbio resultará em uma diminuição de 0,233 m³ no rendimento do metano (ANDERSON et al. 1982).

A redução na produção de metano, como conseqüência da presença de sulfato, pode também estar associada a outros fenômenos como: toxicidade do

¹ RINZEMA, A. & LETTINGA, G. (1986) Anaerobic treatment of sulfat-containing wastewater. IN: Wise DL (Ed) Biotreatment Systems Vol III (pp 65-109). Crc Press, Boca Raton, USA.

sulfeto para os microrganismos, inibição de microrganismos produtores de metano, precipitação de nutrientes ou competição entre os MPM e as BRS (CADAVID 1997).

Segundo COLLERAN et al. (1994), outros problemas associados ao tratamento anaeróbio de águas residuárias ricas em sulfato resultam da presença de sulfeto no biogás e no efluente. O sulfeto de hidrogênio é reconhecível por seu mau cheiro característico, e pode causar problemas significativos. A presença de H_2S no biogás também pode causar problemas severos de corrosão. Quando dissolvido no efluente do tratamento anaeróbio, também apresenta problemas de mau odor e de aumento da demanda química de oxigênio. Quando em altas concentrações no efluente, pode exigir um pós-tratamento, que geralmente é realizado através de precipitação química com sais de ferro ou oxidação biológica ou química.

Segundo LENS et al. (1998), considerando os problemas potenciais relacionados ao processo de redução de sulfato, a supressão completa de sulfato e a conversão completa da matéria orgânica em metano poderiam ser consideradas a configuração ótima de um processo.

Em todos os projetos de reatores metanogênicos desenvolvidos para tratamento de águas residuárias ricas em sulfato, a matéria orgânica é removida via redução de sulfato e metanogênese. Porém, o fracasso do reator durante o tratamento metanogênico de águas residuárias ricas em sulfato é de difícil previsão. Apesar de pesquisa intensiva nas últimas duas décadas, ainda não há dados suficientes para formular diretrizes práticas para controlar a competição entre BRS e MPM (LENS et al. 1998).

A presença de sulfato também pode ter efeitos benéficos no tratamento

anaeróbio de águas residuárias. Os microrganismos produtores de metano têm a capacidade de produzir metano como produto final do seu metabolismo, a partir de compostos simples como o hidrogênio, dióxido de carbono, acetato, formiato, metanol e amidas metiladas. Além destas fontes energéticas, os MPM requerem, para seu crescimento, fontes de nitrogênio (na forma de amônia), e de enxofre (na forma de sulfeto ou cisteína) e sais minerais. Conseqüentemente, a produção de sulfeto por desassimilação do sulfato pode aumentar a metanogênese, satisfazendo as exigências de enxofre para o crescimento dos microrganismos produtores de metano. Por exemplo, KHAN & TROTTIER² apud COLLERAN (1994), mostraram que a adição de sulfato em concentrações até 25 mg SO₄⁻²// estimulou a metanogênese no tratamento anaeróbio de efluente de Indústria de papel e celulose.

O sulfeto produzido durante a digestão anaeróbia, através de redução desassimilatória de sulfato, também pode ter efeitos benéficos devido à precipitação de metais pesados tóxicos, como cromo na forma de hidróxido de cromo, cobre, zinco, etc., (COLLERAN 1994).

A redução desassimilatória de sulfato em reatores anaeróbios tem merecido a atenção crescente, no momento, por vários motivos, dentre os quais destaca-se a possibilidade de remoção biológica de sulfato de águas residuárias ricas nesse íon (van HOUTEN, 1996). O sulfeto assim formado, através de métodos adequados, pode ser recuperado como enxofre elementar (BUISMAN et al., 1990).

O uso de tecnologias que visam a remoção e recuperação do enxofre elementar, a partir da redução de sulfatos e oxidação dos sulfetos, é especialmente

² KHAN, A.W. & TROTTIER, T.M. (1978) Effect of sulfur containing compounds on degradation of cellulose to methane by a mixed culture obtained from sewage sludge. *Applied and Environmental Microbiology* 35:1027-1034.

aplicável ao tratamento de águas residuárias que contém altas concentrações de sulfato, principalmente quando existem limites para a emissão desse íon. Nesse caso, para baixas relações de DQO/SO_4^{2-} , a maior parte da DQO pode ser degradada via redução de sulfato (van HOUTEN, 1996).

Para a maioria das águas residuárias, no entanto, a relação DQO/SO_4^{2-} é suficientemente elevada para que os problemas de competição, inibição e toxicidade sejam levados em consideração.

O conhecimento da microbiologia e bioquímica da desassimilação redutora do íon sulfato é essencial à compreensão dos fatores que controlam a competição entre metanogênicas e sulfetogênicas, nos digestores que tratam águas residuárias contendo sulfato (COLLERAN et al. 1994).

Nesta revisão, será comentado a respeito da microbiologia da redução desassimilatória de sulfato, e será dada ênfase aos aspectos fundamentais dos processos anaeróbios, tais como competição entre os grupos bacterianos, e a influência das relações DQO/SO_4^{2-} .

3.2. Microbiologia da Redução Desassimilatória de Sulfato

Segundo PFENNING apud SAKAMOTO (1996), as bactérias redutoras do íon sulfato estão amplamente distribuídas em ambientes anaeróbios terrestres e aquáticos, onde haja atividade microbiana de decomposição de matéria orgânica de origem animal ou vegetal. Nos ambientes onde a atividade metabólica dessas bactérias é grande, o odor de sulfeto de hidrogênio é facilmente detectável bem como a precipitação de sulfetos metálicos escuros.

PFENNING

A principal característica das bactérias redutoras de sulfato é sua capacidade de usar sulfato como aceptor final de elétrons durante a oxidação anaeróbia de substratos, gerando sulfeto como produto final. Essas bactérias são capazes de utilizar hidrogênio e muitos compostos orgânicos como doadores de elétrons (van HOUTEN, 1996).

Segundo WIDDEL (1988), as BRS são o grupo mais heterogêneo de microrganismos que possuem, em comum, a capacidade de desassimilar o íon sulfato sob condições de anaerobiose estrita. Na presença de hidrogênio, são possíveis tanto o crescimento autotrófico, como o heterotrófico. Por exemplo, *Desulfovibrio sp* requer acetato como fonte de carbono, enquanto *Desulfobacterium sp* pode usar CO_2 como única fonte de carbono.

Do ponto de vista nutricional, dois grupos metabólicos podem ser distinguidos pela sua capacidade de oxidar compostos orgânicos: um primeiro grupo, abrange as espécies que promovem a oxidação incompleta de compostos orgânicos, levando-os a acetato, produto final do metabolismo desse grupo; outro grupo, pertencem as espécies capazes de oxidar completamente os substratos orgânicos, inclusive acetato, fornecendo CO_2 e H_2S como produto final (MONTENEGRO, 1994).

Na Tabela 3.1 são apresentadas algumas reações importantes realizadas pelas BRS e a variação da energia livre padrão dessas reações (van HOUTEN, 1996).

Tabela 3.1: Algumas reações de redução de sulfato realizadas pelas BRS.

Reação	ΔG_o (kJ/mol)
$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$	- 38,1
Acetato + $SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3^- + HS^-$	- 47,6
Propionato + $\frac{3}{4}SO_4^{2-} \rightarrow$ Acetato ⁻ + $HCO_3^- + \frac{3}{4}HS^- + \frac{1}{4}H^+$	- 37,7
Butirato + $\frac{1}{2}SO_4^{2-} \rightarrow 2$ Acetato ⁻ + $\frac{1}{2}HS^- + \frac{1}{2}H^+$	- 27,8
Lactato + $\frac{1}{2}SO_4^{2-} \rightarrow$ Acetato ⁻ + $HCO_3^- + \frac{1}{2}HS^- + \frac{1}{2}H^+$	- 80,0
Etanol + $\frac{1}{2}SO_4^{2-} \rightarrow$ Acetato ⁻ + $\frac{1}{2}HS^- + \frac{1}{2}H^+ + H_2O$	- 66,4

Observa-se que todas as reações de redução desassimilatória do íon sulfato são termodinamicamente favoráveis, sendo a oxidação de lactato a acetato a mais favorável. É importante destacar que as espécies incapazes de oxidar completamente os substratos orgânicos funcionam, nos reatores anaeróbios, como bactérias acetogênicas.

3.3. Reatores Metanogênicos

Em reatores metanogênicos a conversão da matéria orgânica para metano e gás carbônico é realizada pela ação combinada de vários grupos metabólicos de microrganismos. Polímeros, como carboidratos, proteínas, ácidos nucleicos e lipídeos são primeiramente hidrolisados a monômeros, e então fermentados a produtos que podem ser usados diretamente na metanogênese (acetato, hidrogênio, formiato), ou a compostos orgânicos reduzidos como propionato, butirato e ácidos graxos de cadeia longa, álcool, lactato e succinato. Os ácidos graxos de cadeia longa

são oxidados anaerobiamente por bactérias acetogênicas (BAc) a acetato, dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio e formiato. Lactato e etanol podem ser oxidados a acetato pelas bactérias acetogênicas. Porém, esses compostos também podem ser fermentados para, por exemplo, acetato e propionato. Succinato pode ser descarboxilado a propionato. Na última fase, acetato, formiato e hidrogênio são convertidos a metano, pelos microrganismos produtores de metano (OUDE ELFERINK et al. 1998).

3.4. Reatores Sulfetogênicos; Competição das Bactérias Redutoras de Sulfato com as Bactérias Acetogênicas e Microrganismos Produtores de Metano.

O processo de degradação anaeróbia pode se tornar muito complexo na presença de sulfato, porque as bactérias redutoras de sulfato competem com microrganismos produtores de metano, por compostos como formiato e hidrogênio e, com bactérias acetogênicas, por propionato e butirato. As propriedades cinéticas das redutoras de sulfato podem ser usadas para prever o resultado da competição com os microrganismos produtores de metano e as bactérias acetogênicas, para esses substratos comuns. Para microrganismos que crescem em suspensão, podem ser usados os parâmetros cinéticos da expressão do tipo Monod, como a constante de saturação de substrato (K_s) e a velocidade específica máxima de utilização de substrato ($r_{\text{máx}}$). Quando o crescimento de microrganismos é desprezível, como ocorre frequentemente no caso de reatores com alta concentração de biomassa, a expressão cinética de Michaelis-Menten pode indicar o tipo de organismo que apresenta os sistemas de enzima mais apropriados para degradar a matéria orgânica.

Então, a relação de $V_{\text{máx}}/K_M$ e $r_{\text{máx}}/K_S$ fornece uma indicação do resultado de competição a baixas concentrações de substrato. Outro dado importante na competição entre as BRS, os MPM e as BAc é a relação entre demanda química de oxigênio (DQO) e a concentração de sulfato das águas residuárias, porque essa relação determina a parte da matéria orgânica (baseado em gramas de DQO) que pode ser degradada por redução de sulfato. De acordo com OUDE ELFERINK et al. (1998), teoricamente, toda matéria orgânica pode ser degradada por redução de sulfato, se a relação de DQO/sulfato (g/g) estiver abaixo de 0,66. Se essa relação estiver igual ou acima de 0,66, as redutoras de sulfato não só competirão com os MPM e as BAc, pelo substrato disponível, mas também com outras redutoras de sulfato, pelo sulfato disponível.

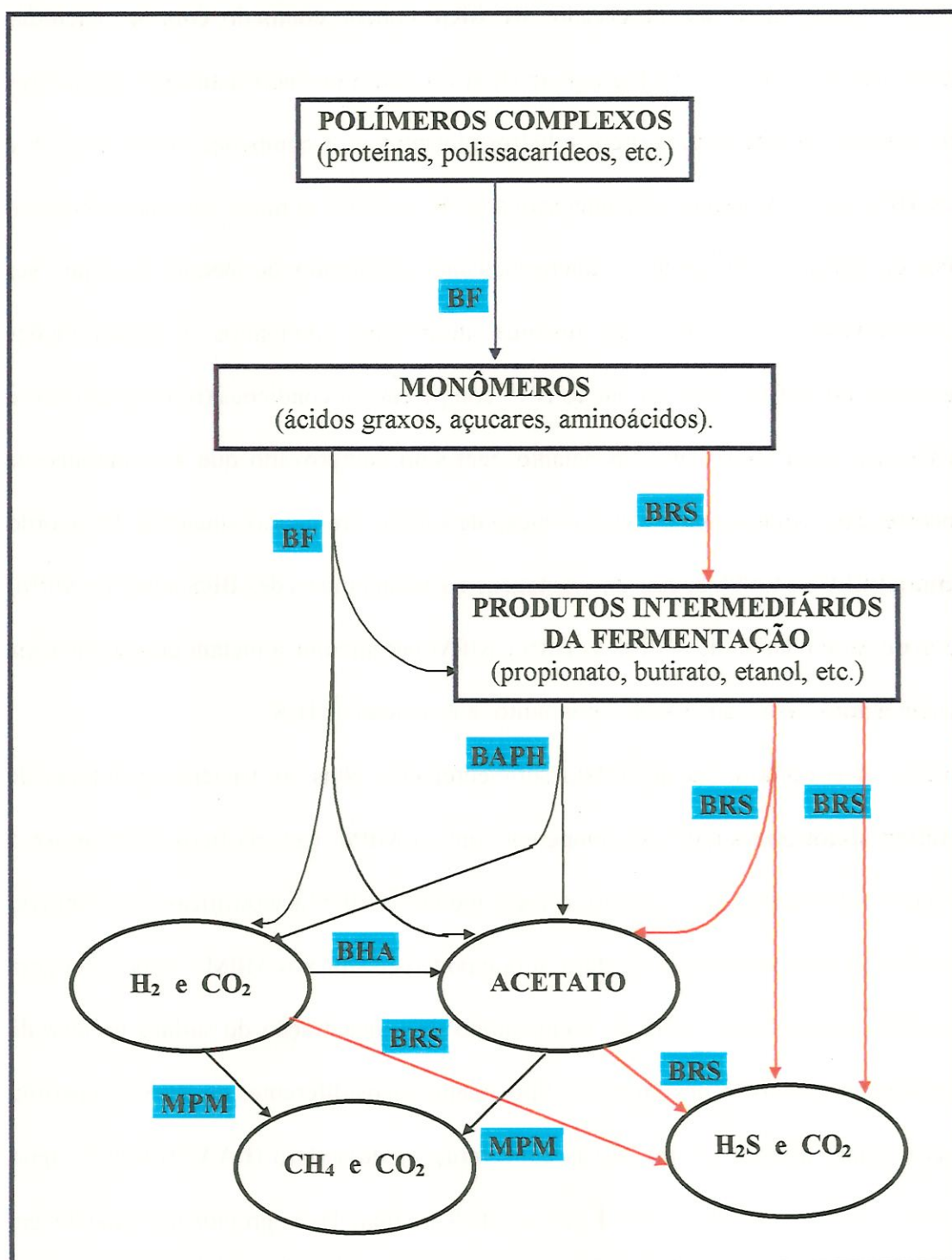
3.5. Competição entre Bactérias Redutoras de Sulfato e outras Bactérias envolvidas no Processo de Degradação Anaeróbia.

O ecossistema de degradação anaeróbia requer cooperação e envolvimento de diferentes grupos sintróficos de bactérias com substratos, características termodinâmicas e cinéticas (GIBSON³; apud COLLERAN et al. 1994). De acordo com as condições anaeróbias, compostos orgânicos são oxidados parcialmente, de uma maneira sucessiva, sendo o produto final de cada fase de oxidação, substrato para a próxima associação da cadeia alimentar. A rota percorrida depende, principalmente, da natureza dos aceptores de elétrons disponíveis e da pressão parcial de hidrogênio no ecossistema (WIDDEL 1988; COLLERAN et al. 1994). A

³ GIBSON, G.R. (1990) Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria. *Journal of Applied Bacteriology* 69:769-797.

Figura 3.1 ilustra a possível rota de degradação anaeróbia de compostos orgânicos, de acordo com as condições metanogênicas e sulfetogênicas. Na ausência de sulfato (ou outros aceptores de elétron inorgânico oxidado, como nitrato, Fe^{+3} , etc.), são degradadas combinações orgânicas a CH_4 e CO_2 por um consórcio de microrganismos que envolve espécies de Bactérias Fermentativas (BF), Bactérias Acetogênicas Produtoras Obrigatórias de Hidrogênio (BAPH), MPM Acetoclásticos e Hidrogenotróficos, e Bactérias Homoacetogênicas (ZEHNDER⁴; apud COLLERAN et al. 1994). Na presença de sulfato, vários níveis diferentes de competição podem ocorrer entre as redutoras de sulfato e os microrganismos anaeróbios envolvidos na metanogênese. Nesse caso, as redutoras de sulfato competem com: i) bactérias fermentativas, por compostos orgânicos, como açúcares, aminoácidos, etc.; ii) BAPH, por produtos da fermentação intermediário, como propionato, butirato, etanol, etc.; iii) bactérias homoacetogênicas por H_2 e iv) microrganismos produtores de metano por H_2 e acetato.

⁴ ZEHNDER, A.J.B., INGVORSEN, K. & MARTI, T.(1982) Microbiology of methane bacteria. In: Hughes DE, Stafford DA, Wheatley BI, Baader W, Lettinga G, Nyns E-J & Verstraete W (Eds.) Proceedings of Second International Symposium on Anaerobic Digestion (pp 45-68). Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.



Fonte: COLLERAN et al., 1994

Figura 3.1: Possíveis rotas anaeróbicas da degradação de compostos orgânicos na presença de sulfato. **BF**: Bactérias Fermentativas; **BRS**: Bactérias Redutoras de Sulfato; **BAPH**: Bactérias Acetogênicas Produtoras de Hidrogênio; **BHA**: Bactérias Homoacetogênicas; **MPM**: Microrganismos Produtores de Metano.

Como pode ser observado, as BRS podem competir com as bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio (BAPH) e com os microrganismos produtores de metano (MPM) acetoclásticos e hidrogenotróficos. A competição entre as BRS e os MPM tem sido extensivamente estudada. No entanto, algumas dúvidas persistem. Por exemplo, teoricamente, os microrganismos produtores de metano deveriam ser completamente eliminados de reatores anaeróbios submetidos a concentrações elevadas de sulfato, uma vez que as BRS competem em condições (termodinâmicas e cinéticas) mais favoráveis. No entanto, tem sido comprovado que a metanogênese ocorre concomitantemente com a redução de sulfato, em muitas situações. De acordo com SPEECE (1996), apesar das vantagens termodinâmicas das BRS sobre os MPM, a toxicidade relativa do sulfeto às BRS e MPM permite que a metanogênese prossiga e, em alguns casos, que exceda, em muito, a produção de H₂S.

A concentrações de sulfato suficientemente altas, as bactérias redutoras de sulfato acetotróficas (BRSA) competem com os MPM acetoclásticos e tornam-se a espécie dominante. Ao contrário, o crescimento de BRS acetotróficas será limitado em baixas concentrações de sulfato, o que pode permitir aos MPM competirem com as BRS acetotróficas. Além do efeito direto da concentração de sulfato na taxa de crescimento das BRS acetotróficas, tipos metabólicos diferentes de BRS competirão pelo sulfato disponível, em baixas concentrações de sulfato (LAANBROEK⁵ apud LENS et al. 1998). É provável que as BRS oxidem H₂ e propionato, quando em baixas concentrações de sulfato ou altas relações de DQO/Sulfato, enquanto o acetato continua disponível para os MPM acetoclásticos. Entretanto, os MPM

⁵ LAANBROEK, H.J., et al (1984) Competition for sulfate and ethanol among *Desulfobacter*, *Desulfobulbus*, and *Desulfovibrio* species isolated from intertidal sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 47, 329-334

predominam para relações de DQO/Sulfato que excedam 2,7, considerando que as BRSA tornam-se os organismos predominantes quando relações de DQO/Sulfato não ultrapassam 1,7 (CHOI & RIM; 1991). Sob relações intermediárias de DQO/Sulfato (entre 1,7 e 2,7), MPM acetoclásticos e BRS acetotróficas competirão ativamente pelo substrato disponível.

PAULA Jr. (1992) avaliou os efeitos do aumento progressivo da concentração de sulfeto na toxicidade num reator UASB, alimentado com substrato sintético composto de glicose, acetato de amônia e metanol, verificando os efeitos de estimulação no reator, até uma concentração de sulfeto de 100 mg.l^{-1} , para a qual obteve uma eficiência máxima de remoção de DQO de 99%. Acima dessa concentração, os efeitos da toxicidade tornaram-se evidentes, com a redução gradativa da eficiência, que atingiu 70% para 500 mg.l^{-1} de sulfeto.

Os resultados obtidos por CALLADO (1992), em estudo da toxicidade do sulfato no mesmo reator UASB, demonstram claramente que a simples presença de sulfato no meio, mesmo em concentrações elevadas, não é suficiente para eliminar a metanogênese em reatores submetidos ao aumento progressivo da concentração de sulfato afluente. Quando o reator foi submetido à concentração de 10 g.l^{-1} de sulfato, a inibição ocorrida foi atribuída ao cátion (sódio) do composto adicionado (sulfato de sódio), uma vez que a inibição da metanogênese não foi acompanhada por aumento da produção de H_2S , ou da taxa de redução de sulfato.

A partir da pesquisa realizada por MONTENEGRO (1994), foi formulada a hipótese de que há competição entre as BRS e os MPM por hidrogênio, mas não por acetato. O exame da composição microbiológica do lodo presente no reator operado por CALLADO (1992) revelou a presença de BRS (principalmente as que oxidam

compostos orgânicos a acetato) e MPM (principalmente acetoclásticos). O lodo apresentou baixa concentração de microrganismos produtores de metano hidrogenotróficos, confirmando a constatação de vários autores de que as BRS competem de forma efetiva com os microrganismos produtores de metano hidrogenotróficos. O crescimento simultâneo de MPM acetoclásticos e de BRS, em meio contendo lactato e sulfato, levou a autora a concluir que a relação predominante entre as BRS e MPM foi de sintrofismo e não de competição. Essa hipótese tem fundamento na termodinâmica do processo, uma vez que o ganho de energia, na oxidação de lactato a acetato, é maior do que em qualquer outra reação de redução do sulfato, conforme mostra a Tabela 3.1.

Baseado em trabalhos do grupo de Parkin na Universidade de IOWA, SPEECE (1996) concluiu que, se altas concentrações de sulfato forem mantidas por longo período, em meio alimentado com propionato, os MPM acetoclásticos e as BRS oxidantes de propionato prevalecerão. Essa conclusão confirma a hipótese de MONTENEGRO (1994), uma vez que lactato e propionato são produtos intermediários da fermentação anaeróbia de carboidratos.

Essas hipóteses foram confirmadas também por CADAVID (1997) operando reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), e submetendo-o a aumentos progressivos da concentração de sulfato. O substrato adicionado foi idêntico ao utilizado por CALLADO (1992) e os resultados, semelhantes, na faixa de concentração de sulfato testadas.

Não foi possível abranger toda a faixa de concentração de sulfato testada por CALLADO (1992), devido ao aumento excessivo de precipitado de sulfeto ferroso, acompanhado de deficiência no sistema de separação do gás e de aumento do nível

de líquido no interior do reator. Esses fatores evidenciavam problemas de entupimento do leito, e formação de caminho preferencial. Após o esvaziamento e reposição do meio, reiniciou-se o experimento com a mesma concentração de sulfato da fase anterior (500 mg.l^{-1}), para a mesma DQO afluente (2000 mg.l^{-1}), não sendo possível atingir as condições de estabilidade observadas nas etapas anteriores. Na nova partida, o desempenho do reator foi instável, chegando-se à conclusão de que o sintrofismo entre as BRS e os MPM pode ser dependente de um processo natural de seleção, a partir do aumento progressivo da concentração de sulfato afluente.

3.5.1. Competição entre BRS e Bactérias Fermentativas (BF)

As BRS não competem, efetivamente, com as BF que participam da hidrólise de polímeros e da degradação de monômeros no processo anaeróbio (WIDDEL, 1988). Devido ao fato de que as BRS não hidrolisam polímeros, a competição não ocorre nas etapas iniciais de hidrólise (HANSEN, 1994). Embora exista um número limitado de BRS capazes de crescer em ambientes fermentativos de açúcares e aminoácidos, é mais provável que, em ecossistemas naturais e em digestores anaeróbios, as BRS participem das últimas etapas no processo de mineralização (acetogênese e sulfetogênese), do que da etapa fermentativa inicial (POSTGATE⁶ apud COLLERAN et al., 1994).

⁶ POSTGATE, J.R. (1984) *The Sulfate-Reducing Bacteria*. Cambridge University Press, Cambridge, England.

3.5.2. Competição entre BRS e Bactérias Acetogênicas Produtoras de Hidrogênio (BAPH)

Como pode-se observar na Figura 3.1, o envolvimento de BRS na mineralização de compostos intermediários, como propionato, butirato, etanol, lactato, etc., é bastante complexa e pode envolver diferentes associações, dependentes das concentrações de sulfato, sulfeto, e de substrato, bem como da pressão parcial de hidrogênio (WIDDEL 1988). Teoricamente, quatro diferentes condições são possíveis envolvendo as BRS: - (i) oxidação completa de compostos intermediários levando à formação de CO_2 e sulfeto, através das redutores de sulfato; (ii) oxidação incompleta de compostos intermediários produzindo acetato, por redutores de sulfato, seguida da conversão de acetato, através de microrganismos produtores de metano acetoclásticos; (iii) degradação sintrófica na fermentação de intermediários, por espécies de BAPH, com as BRS utilizando H_2 e, possivelmente acetato, e (iv) atuação como fermentativas redutoras de sulfato em substratos como: propionato, etanol, etc., na ausência de sulfato, e em associação sintrófica com os microrganismos produtores de metano, consumindo H_2 e acetato.

WIDDEL (1988) propôs que as oxidações, completa ou incompleta, de compostos intermediários pelas BRS deveriam ser favorecidas em relação ao sintrofismo com as BAPH, devido à rota anterior provocar um grande aumento da pressão parcial de H_2 . Na presença de sulfato, as BRS promotoras da oxidação incompleta são consideradas competidoras com as espécies que oxidam completamente, devido às maiores taxas de crescimento e de formação de compostos intermediários como propionato, etanol, lactato, etc. (McCARTNEY &

OLESZKIEWICZ 1993).

Em sedimentos salinos, compostos conhecidos como propionato e butirato são utilizados diretamente pelas BRS. Em reatores que tratam águas residuárias ricas em sulfato, não é provável que o íon sulfato esteja limitante na fermentação de compostos intermediários. Conseqüentemente, o resultado da competição pelos compostos intermediários, como butirato, propionato, etc., pode ser bastante diferente daquele obtido em sedimentos cuja concentração de sulfato e/ou substratos orgânicos podem ser limitantes. Nas reações tanto em ambientes naturais como em digestores, os níveis de hidrogênio são geralmente baixos e as BRS vencem a competição com os microrganismos produtores de metano hidrogenotróficos, por causa das suas características termodinâmicas e cinéticas mais favoráveis (WIDDEL, 1988; COLLERAN et al. 1994). Por conseguinte, é possível a ocorrência de sintrofismo entre BAPH e espécies de BRS hidrogenotróficas, na presença de sulfato.

As interações competitivas potenciais entre BRS e bactérias envolvidas nas fases referentes à penúltima etapa da degradação da matéria orgânica, na presença ou ausência de sulfato, são complexas e, conclusões sobre o provável resultado de competição dependerão de informações detalhadas sobre a afinidade pelo substrato, condições termodinâmicas e cinéticas de crescimento dos vários grupos tróficos envolvidos.

3.5.3. Competição entre BRS e Bactérias Homoacetogênicas (BHA)

Poucos estudos fazem referências à possibilidade de competição entre BRS e BHA em ambientes anaeróbios. Até certo ponto, isto reflete a falta de conhecimento

da função desempenhada por BHA, particularmente em digestores de anaeróbios. De acordo com as considerações termodinâmicas (variação da energia livre padrão ΔG°) e cinéticas (afinidade pelo substrato), as BRS que oxidam H_2 , prevalecem sobre as BHA nos digestores (ZINDER⁷ apud COLLERAN et al. 1994). No entanto, as BHA prevalecem em digestores anaeróbios, fato que pode ser explicado pela sua capacidade de crescimento com ampla variedade de compostos orgânicos e à sua versatilidade (ZEHNDER & STUMM 1988). O grau de competição entre redutoras de sulfato e homoacetogênicas pelos substratos orgânicos, contendo ou não sulfato, não tem sido pesquisado até agora.

3.5.4. Competição entre BRS e Microrganismos Produtores de Metano (MPM)

Estudos sobre a competição entre redutoras de sulfato e MPM foram limitados principalmente aos substratos H_2 e acetato (WIDDEL 1988). Inicialmente, estudos de sedimentos marinhos sugeriam que metanol e metilaminas eram convertidos a metano na presença de altos níveis de sulfato. OREMLAND & POLCIN⁸ apud COLLERAN et al. (1994) sugeriram que bactérias anaeróbias poderiam utilizar esses compostos para crescimento ou que competiam com os microrganismos produtores de metano utilizadores de metanol. Relatórios mais recentes evidenciam a existência de BRS utilizadoras de metanol e em sedimentos marinhos, a oxidação do metanol depende das BRS (COLLERAN et al. 1994). Porém, a oxidação de metanol, em sedimentos ricos em sulfato ou em digestores

⁷ ZINDER, S.H. (1993) Physiological ecology of methanogens. In: Ferry JG (Ed.) Methanogens: Ecology, Physiology, Biochemistry and Genetics (pp 128-206). Chapman & Hall, London/New York.

⁸ OREMLAND, R.S. & POLCIN, S. (1982) Methanogenesis and sulfate reduction: competitive and noncompetitive substrates in estuarine sediments. *Appl. & Environ. Microb.* 53:802-809.

anaeróbios, necessariamente pode não refletir uma competição favorável de redutoras de sulfato utilizadoras de metanol em relação aos microrganismos produtores de metano utilizadores de metanol, como também a oxidação de metanol pode ser mediada por associações sintróficas de acetogênicas, utilizadoras de metanol e H_2 e/ou as que BRS que utilizam acetato (FLORENCIO⁹ apud COLLERAN et al. 1994).

Em ambientes naturais e em digestores, hidrogênio e acetato são compostos chaves intermediários, pelos quais a matéria orgânica é degradada durante a metanogênese e sulfetogênese. Por conseguinte, qualquer consideração sobre a competição entre BRS e MPM tem que focar, principalmente, as cinéticas de consumo de hidrogênio e de acetato. Considerações termodinâmicas são freqüentemente usadas para prever o resultado de competição entre BRS e MPM para ambos substratos (McCARTNEY & OLESZKIEWICZ 1993).

Como mencionado anteriormente, em geral, aspectos termodinâmicos e cinéticos têm sido utilizados para avaliar o resultado da competição entre as BRS e os MPM. Porém, segundo McCARTNEY & OLESZKIEWICZ (1993), na prática, as variações reais de energia livre dependem das atividades dos reagentes e produtos de cada reação e portanto, esses dados podem não prever corretamente o resultado da competição em digestores com diferentes substratos.

A expressão cinética de Monod é considerada como sendo a mais útil avaliação na competição entre BRS e MPM (WIDDEL, 1988). Algumas espécies de BRS têm uma afinidade mais alta por hidrogênio que os microrganismos produtores de metano. Essa maior afinidade, aliada aos dados de coeficiente de produção

⁹ FLORENCIO, L. (1994) The fate of metanol in anaerobic bioreactors. Ph.D. Thesis, The University of Wageningen, The Netherlands.

celular, sugerem que as BRS devem competir efetivamente com os MPM devido à baixa condição de crescimento e níveis limitados de substratos (McCARTNEY & OLESZKIEWICZ 1993).

Segundo COLLERAN et al. (1994), os dados cinéticos também sugerem que BRS devam competir favoravelmente com as *Metanosarcina sp*, a baixas concentrações de acetato prevalentes em ambientes naturais e em digestores. A vantagem cinética de espécie de BRS em relação às *Methanosaeta sp* não está tão clara por causa da afinidade significativamente maior das *Methanosaeta sp* que as *Metanosarcina sp* para acetato (ISA et al. 1986a). O valor K_s aparente estimado para utilização de acetato, através das *Metanosarcina sp* é 3-5 mM, sendo que os valores de K_s para as *Methanosaeta sp* são tipicamente menores que 1 mM.

Numerosos estudos confirmaram que BRS competem, com vantagem, por H_2 , com os microrganismos produtores de metano, durante a digestão de águas residuárias contendo sulfato, em digestores anaeróbios (McCARTNEY & OLESZKIEWICZ, 1991; COLLERAN et al. 1994). Os dados da literatura sobre a competição por acetato em digestores são contraditórios: alguns autores afirmam que a utilização de acetato pelas BRS foi predominante, enquanto a maioria indica a predominância de espécies de MPM acetoclásticos, na presença de sulfato no afluente. A discrepância entre os resultados obtidos é até certo ponto, relacionada ao tipo de configuração de reator anaeróbio usado nas investigações. Experiências com reatores de mistura (sem recirculação de lodo) mostram que acetato foi consumido por espécies de BRS na presença de altas concentrações de sulfato no afluente (MIDDLETON & LAWRENCE¹⁰ apud COLLERAN et al. 1994). Em reatores com

¹⁰ MIDDLETON, A.G. & LAWRENCE, A.W. (1977) Kinetics of microbial sulfate reduction. Journal Water Pollution Control Federation 49:1659-1670.

retenção de biomassa (UASB e Filtros Anaeróbios), a situação oposta prevaleceu, com acetato sendo convertido preferencialmente a metano (ISA et al. 1986a, b).

Várias hipóteses foram apresentadas para explicar a vantagem competitiva aparente dos MPM acetoclásticos em relação às BRS, em reatores com biomassa retida. ISA et al. (1986a, b) concluíram que a competição vantajosa dos microrganismos produtores de metano acetoclásticos pode ser atribuída à capacidade superior desses organismos de colonizar em materiais de suporte, sob as concentrações relativamente altas de acetato que prevaleceram nos reatores de teste. YODA¹¹ apud COLLERAN et al. (1994) concluíram que os microrganismos produtores de metano acetotróficos predominam, por apresentarem velocidade de crescimento mais alta que as BRS, para concentrações de acetato maior que 8 mgDQO.l⁻¹.

A produção de sulfeto, em reatores anaeróbios que tratam águas residuárias industriais, pode apresentar problemas operacionais de tal magnitude, que exijam atenção especial.

Nas condições ambientais e substratos encontrados em reatores anaeróbios, os nichos ecológicos das BRS e dos MPM são superpostos, resultando uma competição associada ao doador de elétrons, e produção de H₂S em vez de CH₄, sendo necessário determinar-se a fração relativa de substrato que será convertida em H₂S em vez de CH₄ (SPEECE 1996).

Não pode ser esperado que MPM e BRS apresentem exigências nutricionais idênticas. Então, a disponibilidade de metais traços, vitaminas, nutrientes, etc. também pode influir na competição entre essas classes de microrganismos (SPEECE,

¹¹ YODA M. KITAGAWA M & MIYAJI, Y. (1987) Long term competition between sulfate-reducing and methane-producing bacteria for acetate in anaerobic biofilms. *Water Research* 21:1547-1556.

1996).

Segundo COLLERAN et al. (1994), considerando as diferentes características orgânicas do afluente e as concentrações de sulfato que prevalecem durante a digestão anaeróbia das águas residuárias industriais, o resultado real da competição entre BRS e MPM pode ser bem diferente daquele previsto por considerações termodinâmicas e cinéticas.

Segundo SPEECE (1996), a competição entre as BRS e os MPM, num consórcio anaeróbio, é baseada em inter-relações sutis, ainda não bem esclarecidas. Considerando os aspectos cinéticos, o autor ressalta que microrganismos com alta velocidade específica máxima de utilização de substrato ($r_{m\acute{a}x}$) nem sempre predominam, o que indica que fatores adicionais, tais como K_s , requerimento de metais traços, inibição e toxicidade, exercem grande influência. Em condições ambientais não ideais, dentro de um reator anaeróbio, as BRS podem atuar suficientemente bem e causar dificuldades no processo, indicando a tenacidade desses organismos para sobreviver (SPEECE, 1996).

Como os fatores ambientais que influenciam na competição entre microrganismos são numerosos, e estão fortemente relacionados, a descrição real dessa competição envolve aspectos muitos complexos. Supor que a competição entre os MPM e as BRS é uma questão simples, não reflete a incongruência freqüentemente encontrada em diferentes pesquisas, encontradas na literatura. Assim, uma hipótese simples, baseada somente na termodinâmica, pode não esclarecer com precisão os resultados aparentemente contraditórios da competição (SPEECE, 1996). A Tabela 3.2 apresenta alguns fatores que influenciam na competição entre os MPM e as BRS.

Tabela 3.2: Fatores que influenciam na competição entre os MPM e as BRS.

-
- Concentração de substrato no afluente.
 - Concentração de sulfato no afluente.
 - Velocidade máxima específica de utilização do substrato ($r_{\text{máx}}$).
 - Constante de saturação de substrato (K_s).
 - Termodinâmica: Energia livre da reação.
 - Disponibilidade de nutrientes.
 - Propriedades de adesão.
 - Proximidade das células (biofilme vs células dispersas).
 - Temperatura.
 - Qualidade de substrato.
-

Fonte: Speece, 1996.

3.6. Influência da relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ no desempenho de reatores anaeróbios

A importância da relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ como parâmetro determinante no estabelecimento da competição efetiva entre as BRS e os MPM foi inicialmente proposta por ISA et al. (1986a). Segundo esses autores, relações menores que 2,0 determinariam o predomínio da BRS. Para SPEECE (1996), a redução total de sulfato ocorreria teoricamente para relações de $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,67. Segundo o mesmo autor, baixas taxas de carregamento orgânico tendem a favorecer o predomínio das BRS, enquanto altas taxas levam ao predomínio dos MPM. SPEECE (1996) conclui que o desempenho dos reatores não pode ser previsto, a menos que a taxa de carregamento orgânico seja levada em consideração.

Segundo LENS et al. (1998), para águas residuárias nas quais a relação DQO/Sulfato é maior ou igual a 0,67, há teoricamente sulfato suficiente disponível para remover completamente a matéria orgânica (DQO) por redução de sulfato. Para relação DQO/Sulfato abaixo de 0,67, a quantidade de matéria orgânica é insuficiente para a remoção completa do sulfato presente, e uma quantidade adicional de substrato deverá ser acrescida, se a remoção do sulfato for o objetivo do tratamento. Ao contrário, para águas residuárias com uma relação DQO/Sulfato que exceda 0,67, pode ser alcançada a remoção completa da matéria orgânica se, além da redução de sulfato, acontecer também a metanogênese.

McCARTNEY & OLESZKIEWICZ (1993) realizaram estudos sobre o efeito da relação DQO/SO_4^{-2} na degradação de lactato, em relação à competição entre os MPM e as BRS. Para a relação DQO/SO_4^{-2} de 3,7, não houve redução significativa de sulfato e, a degradação da matéria orgânica gerou propionato e acetato. Para relações menores do que 1,6, as BRS produziram acetato e ocorreu alta redução de sulfato. Para uma relação propionato/sulfato de 2,2, em condição limitante de sulfato, o acetato foi primeiramente utilizado pelos MPM, enquanto que, para ambientes ricos em sulfato, houve predomínio das BRS.

CALLADO (1992) realizou estudos em reator UASB, variando a relação DQO/Sulfato de 58,0 a 0,2, e relatou que, para a relação de 0,2 e concentração de sulfato de 10000 mg/l, foi observada a inibição da atividade metanogênica em 40% e inibição na eficiência de remoção de DQO de apenas 16,5%.

Segundo ^{LOADZA} CADAVID (1997), que variou a relação DQO/Sulfato nas proporções de 249 a 4,3, em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), houve equilíbrio entre as populações de bactérias redutoras de sulfato e de

microrganismos produtores de metano e, sob as condições estabelecidas, a produção de metano e a redução de sulfato não foram processos excludentes.

De fato, nas revisões da literatura efetuadas por vários autores (CALLADO, 1992; MONTENEGRO, 1994; SPEECE, 1996; CADAVID, 1997; LENS, 1998), existem inúmeras controvérsias sobre a hipótese de que a relação DQO/SO_4^{2-} , por si só, constitui um parâmetro determinante da predominância da redução de sulfato sobre a metanogênese, ou vice-versa.

Os resultados obtidos por CALLADO (1992) por exemplo, indicam que mesmo para relações DQO/SO_4^{2-} da ordem de 0,2, como citado anteriormente, não houve inibição completa da metanogênese.

Esses resultados são particularmente contraditórios quando a biomassa apresenta-se na forma de grânulos ou de biofilmes. Nesses casos, o arranjo espacial da biomassa oferece proteção aos MPM que se localizam, em geral, nas regiões centrais do biofilme, sendo favorecidos pela pequena distância que os separa das bactérias fermentativas, otimizando a transferência de substrato inter-espécies (SPEECE, 1996).

Os resultados contraditórios da literatura apontam para a necessidade de estudos fundamentais, uma vez que vários são os fatores que agem simultaneamente em processos tão complexos, como os anaeróbios.

3.7. Efeito da Resistência Externa à Transferência de Massa

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

dos processos anaeróbios.

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

Uma das questões não resolvidas, a respeito da influência da resistência externa à transferência de massa nos processos anaeróbios, diz respeito à possibilidade de obter-se menor velocidade de conversão de substrato, na condição de resistência mínima à transferência externa. Essa condição ocorreria, por exemplo, se o fluxo de substrato, para o interior das biopartículas, na ausência de resistência externa à transferência de massa, provocasse a geração de uma quantidade de ácidos orgânicos maior que a assimilável pelos MPM. Por esse motivo, um certo grau de resistência externa, à transferência de massa, poderia ser benéfico ao processo, adequando o fluxo do substrato à capacidade de assimilação da biomassa metanogênica. Esse aspecto ainda não foi investigado em profundidade, em reatores de leito fixo, na degradação de matéria orgânica. Não há referência, na literatura, de

que tenha sido investigado em relação ao efeito do íon sulfato nesses reatores.

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

3.8. Cinética de consumo de substrato

Na década de 80, o grande avanço na aplicação de sistemas anaeróbios, para tratamento de águas residuárias, levou ao aprofundamento do conhecimento sobre os fenômenos fundamentais das reações de conversão biológica da matéria orgânica e despertou um grande interesse em desenvolvimento e aplicações práticas de modelos cinéticos (SHIEH & MULCAHY, 1986).

Em função da estrutura dos grânulos formados, ou da biomassa aderida em meio suporte no interior dos sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias, a transferência de massa pode afetar o desempenho dos sistemas. Portanto, segundo SHIEH & MULCAHY (1986), há a necessidade de desenvolver-se modelos

experimentais adequados, que permitam avaliar os passos envolvidos nos processos de conversão biológica, ou seja, a cinética das reações bioquímicas e as transferências de massa externa e intraparticular.

A cinética bioquímica estuda as velocidades de crescimento dos organismos, de consumo de substratos e de formação de produtos. Tais velocidades devem ser expressas, em termos matemáticos, por modelos que representam adequadamente a dinâmica dos processos (FORESTI et al. 1999).

O conhecimento dos parâmetros cinéticos são de extrema importância para a modelação do processo bioquímico, pois permite avaliar as velocidades de utilização de substrato e de crescimento de biomassa em condições estabelecidas (ZAIAT et al. 1997).

Diversos parâmetros poderão influenciar na cinética de populações microbianas. Por exemplo, a cinética pode ser afetada pela composição da água residuária, o pH, a reologia e temperatura do meio ou pelas características multicomponentes, controles internos, adaptabilidade e heterogeneidade das populações celulares. Além disso, as interações entre a massa celular e o ambiente (meio), como transferências de nutrientes de produtos e de calor podem influenciar na cinética. Entretanto, não é prático ou possível tentar formular um modelo cinético que inclua todos os aspectos e detalhes envolvidos na relação meio/biomassa e devem ser feitas simplificações que tornem o modelo aplicável (BAILEY & OLLIS, 1986).

Os dados cinéticos, além de fornecerem informações sobre o crescimento e utilização do substrato por diversas culturas, podem ser úteis para a análise do sistema de tratamento e o aumento de escala dos reatores. Dessa forma, os

parâmetros cinéticos e operacionais podem ser equacionados para a verificação das relações existentes entre tais parâmetros e, conseqüentemente, da influência da cinética sobre a operação. Essa análise pode ser obtida através de balanços materiais em reatores bioquímicos utilizados para o tratamento de águas residuárias (FORESTI et al. 1999).

Reatores que contêm células imobilizadas têm sido extensivamente usados para o tratamento anaeróbio de águas residuárias. Como regra geral, tais reatores heterogêneos são projetados, baseados em parâmetros empíricos não adequados a fornecer bases racionais para simulação, otimização e aumento de escala. Para a obtenção de parâmetros racionais, estudos fundamentais em cinética bioquímica e suas relações com fenômenos de transferência de massa em sistemas sólido-líquido têm que ser investigados. Portanto, há necessidade de estabelecerem-se procedimentos experimentais que permitam elucidar os passos envolvidos no processo de conversão biológica (SHIEH & MULCAHY, 1986). Esses métodos devem permitir a estimativa de parâmetros cinéticos intrínsecos, sob condições de resistência à transferência de massa desprezíveis.

Porém, os parâmetros cinéticos intrínsecos são dependentes não só das características do lodo, da composição do substrato, como também das condições ambientais. Por conseguinte, esses parâmetros devem ser calculados especificamente para cada tipo de biomassa, de água residuária e das condições ambientais de trabalho. Dessa forma, é desejável que um método simples e rápido esteja disponível para executar estudos cinéticos para cada condição específica (VIEIRA et al. 1996).

Alguns métodos foram apresentados na literatura para estimativa dos parâmetros cinéticos no tratamento anaeróbio de águas residuárias. SHIEH &

MULKAHY (1986) desenvolveram metodologia utilizando reator no qual ocorre o desenvolvimento de biofilme bacteriano em um disco rotativo. As velocidades de rotação (v) do disco utilizadas variaram na faixa de 30 a 150 rpm, para minimizar a condição de resistência à transferência externa de massa. Em experimentação preliminar, com o biofilme delgado, as limitações à transferência de massa externa foram desprezíveis para $(v) = 150$ rpm, sendo que, a partir dessa velocidade rotacional, não houve aumento da velocidade de utilização de substrato. A resistência interna à transferência de massa foi avaliada pela variação da espessura do biofilme. Quando a velocidade de utilização de substrato permaneceu constante, com o decréscimo da espessura do biofilme, os parâmetros cinéticos aparentes foram considerados intrínsecos. A espessura crítica do biofilme, abaixo da qual pôde-se desprezar a resistência de massa interna, foi igual a $350 \mu\text{m}$.

KUS & WIESMANN (1995) determinaram os parâmetros cinéticos de crescimento e a constante cinética de inibição para degradação anaeróbia de acetato e propionato, operando simultaneamente dois reatores, contendo cultura mista de células imobilizadas em espuma de poliuretano, com temperatura controlada a 35°C . A resistência à transferência de massa foi avaliada experimentalmente, empregando-se matrizes de espuma de poliuretano. Em um reator, foram utilizadas partículas cúbicas da espuma, com 1 cm de lado, no outro reator, as espumas foram utilizadas na forma de discos com 1 cm de diâmetro e 0,4 cm de altura, ambos com a mesma concentração de biomassa imobilizada. Os autores consideraram a resistência externa desprezível, pois as velocidades de utilização do substrato foram iguais em ambos os reatores e concluíram que o tamanho das partículas não influenciou o processo. A resistência interna à transferência de massa foi desprezada, pois o biofilme atingiu

espessura máxima de 90 μm .

VIEIRA et al. (1996) apresentaram um método para estimativa de parâmetros cinéticos intrínsecos, em sistemas contendo biomassa anaeróbia imobilizada em espuma de poliuretano, com temperatura controlada de 30°C. Para avaliar e minimizar a resistência externa à transferência de massa, uma incubadora rotativa orbital (“Shaker”) foi utilizada, com velocidades de rotação entre 50 e 300 rpm. Os autores concluíram que a resistência à transferência de massa foi minimizada com velocidades de rotação iguais ou maiores que 150 rpm. Para minimizar a resistência à transferência de massa intraparticular, foram utilizadas relações de DQO/SSV (Sólidos Suspensos Voláteis) que resultassem em velocidades de reação muito baixas. Nessas condições, a cinética bioquímica foi considerada a etapa limitante do processo. Devido à alta velocidade de agitação, a conformação prévia da biomassa, no interior das matrizes de poliuretano, foi destruída. Mesmo assim, o método garantiu a minimização das resistências à transferência de massa. No entanto, o método proposto é aplicável à estimativa de parâmetros cinéticos intrínsecos de lodo anaeróbio firmemente aderido ao suporte, ou de lodo granular, caso a integridade dos grânulos possa ser mantida nas condições experimentais impostas pelo método.

ZAIAT & FORESTI (1997) estimaram os parâmetros cinéticos aparentes para consumo de DQO e para consumo de ácidos voláteis totais (AVT) no Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), com células imobilizadas em espuma de poliuretano, com temperatura controlada a 30°C. O reator foi considerado como tubular ideal. Os parâmetros aparentes obtidos para consumo de substrato, em termos de DQO e para consumo de ácidos voláteis totais, foram praticamente iguais. Os parâmetros cinéticos aparentes foram afetados significativamente pelas condições

operacionais, devido às variações nas resistências nas fases líquida e sólida, em função da velocidade superficial do líquido. Portanto, a resistência à transferência de massa na fase líquida pode ser significativamente reduzida pela operação do RAHLF, com velocidades superficiais adequadas de líquido.

ZAIAT et al. (1997) desenvolveram método para estimativa de parâmetros cinéticos intrínsecos da expressão de Monod, $r_{\text{máx}}$ e K_s e, para avaliação dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida, utilizando reator diferencial, com volume de 10 ml, temperatura a 30°C, com substrato sintético à base de glicose, e lodo anaeróbio imobilizado em espuma de poliuretano. A resistência à transferência de massa decresceu à medida que a velocidade superficial do líquido foi aumentada, resultado este, atribuído ao decréscimo da camada de líquido estagnada ao redor das biopartículas. Através dos perfis temporais, para cada velocidade superficial do líquido aplicada ao reator diferencial, foram estimados os parâmetros cinéticos aparentes e, aplicando-se um método de extrapolação gráfica, foram determinados os parâmetros cinéticos intrínsecos.

O conhecimento da cinética dos processos de conversão biológica é importante para o projeto de reatores anaeróbios e também para a previsão da qualidade do efluente final. Existe uma grande dificuldade em descrever-se matematicamente a cinética de conversão, devido à complexidade dos substratos e ao envolvimento de diversas populações bacterianas. Por outro lado, modelos matemáticos complexos não são desejáveis, especialmente se eles não conseguem descrever, com propriedade, as reações envolvidas no processo (CHERNICHARO, 1997).

Nesta revisão bibliográfica, foram encontrados poucos trabalhos relacionados à metodologia para estimativa dos parâmetros cinéticos de processos de conversão biológica, envolvendo, principalmente, bactérias redutoras de sulfato.

NIELSEN (1987) utilizou velocidade rotacional igual a 190 rpm para a determinação de parâmetros cinéticos intrínsecos, em sistema com bactérias redutoras de sulfato, imobilizadas na forma de biofilme. A resistência interna à transferência de massa foi avaliada utilizando modelo cinético do tipo Monod, e velocidade de difusão descrita pela segunda Lei da difusão de Fick. Essa metodologia não possui resolução analítica, tornando-se necessário o emprego de métodos numéricos. Foi observado que, para espessuras de 100 a 300 μm , o substrato penetrou completamente no biofilme, podendo ser desprezada a resistência interna à transferência de massa.

Segundo ZAIAT (1996), devem ser realizados estudos fundamentais em reatores para tratamento anaeróbio de águas residuárias, quantificando-se as contribuições dos fenômenos de transferência de massa e reações bioquímicas para a velocidade global de consumo de substrato e, conseqüentemente, para a eficiência do processo. Metodologias que visem a estimativa de coeficientes de transferência de massa e dos parâmetros cinéticos intrínsecos e aparentes devem ser propostas, a fim de fornecer subsídios para simulação, aumentos seguro de escala, e principalmente, otimização das unidades.

Neste trabalho foi utilizado um método simples, adequado e viável para calcular parâmetros cinéticos de utilização de substrato, através de lodo anaeróbio imobilizado em matrizes de espuma de poliuretano, conforme metodologia descrita por ZAIAT et al. (1997).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Descrição do Reator para ativação da Biomassa

Para ativação da biomassa e posteriores estudos cinéticos, foram utilizados o reator e a biomassa estudados por CADAVID (1997). O reator foi construído em vidro boro-silicato com comprimento de 100 cm e diâmetro de 5,04 cm (relação comprimento diâmetro de, aproximadamente, 20). A coleta de gás foi feita através de tubo perfurado localizado na parte superior do reator, junto à parede interna. O reator foi inoculado com lodo anaeróbio proveniente de um reator UASB que tratava efluentes de uma indústria de papel. O lodo foi imobilizado em matrizes cúbicas (3 - 5 mm de lado) de espuma de poliuretano com densidade de 20 Kg/m³, de acordo com a metodologia desenvolvida por ZAIAT et al. (1994).

O reator, com capacidade total de 1995 ml, 1738 ml de volume útil e 257 ml de volume para separação do gás, possui pontos intermediários para amostragem dispostos ao longo do comprimento do reator (L/D de 1,2; 4; 8; 12 e 16). As instalações experimentais são apresentadas na Figura 4.1.

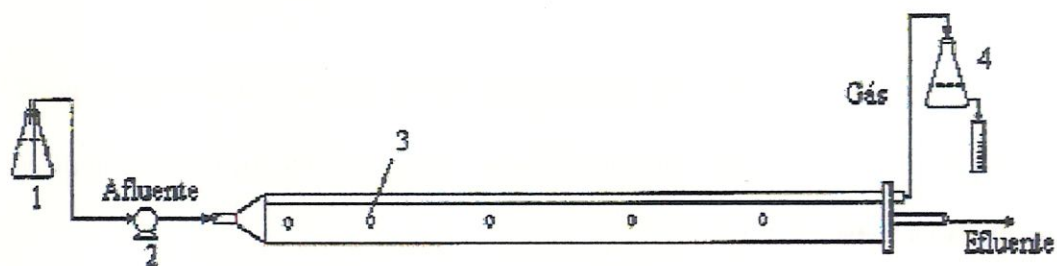


Figura 4.1: Esquema do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada. (1) Reservatório de substrato, (2) Bomba Peristáltica, (3) Amostradores, (4) Medidor de produção de gás.

O reator com o lodo imobilizado, foi alimentado com substrato sintético composto por glicose, acetato de amônio, metanol e nutrientes, estabelecendo concentração inicial de DQO afluente em torno de 2500 mg/l. O reator foi operado sob condição de temperatura controlada, a 30°C. No período inicial, o reator foi operado sem adicionar sulfato; posteriormente foram adicionadas progressivamente diferentes dosagens de sulfato na forma de Na_2SO_4 (100, 500, 1000, 1750, 2800 e 5500 mg/l de sulfato). Após cada fase de operação no Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), amostras de biopartículas contendo o lodo imobilizado foram retiradas do reator e utilizadas para os estudos cinéticos e de transferência de massa. Cada fase de adaptação da biomassa não teve um período pré-estabelecido. Portanto, foram realizadas análises de DQO, para avaliar a eficiência global do RAHLF, admitindo-se assim, que a biomassa estava adaptada à nova condição imposta. A operação do RAHLF teve uma duração de, aproximadamente, 3 anos.

Para manter a temperatura desejada foi utilizado um sistema eletrônico de

controle de temperatura no interior da câmara dotado de termostato, aquecedor e ventilador.

Utilizou-se água residuária sintética esterilizada em autoclave a 120°C por 15 minutos para manutenção das características ao longo do tempo, com composição apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição de meio sintético utilizado em experimentos para ativação da biomassa e avaliação dos parâmetros cinéticos.

Composto	Concentração (mg.l ⁻¹)
Glicose	1750,00
Acetato de amônio	400,00
Sulfato de níquel	0,50
Sulfato ferroso	5,00
Cloreto férrico	0,50
Cloreto de cálcio	44,50
Cloreto de cobalto	0,08
Sulfato de magnésio	22,50
Fosfato de potássio monobásico	8,50
Fosfato de potássio dibásico	21,75
Fosfato de sódio dibásico	33,40
Metanol	0,50

Fonte: CALLADO & FORESTI (1992).

4.2. Análises Físico-Químicas

Para monitorar o RAHLF, foram realizadas análises de potencial hidrogeniônico (pH), demanda química de oxigênio (DQO), determinação da concentração de sulfato, da concentração de sulfeto, da concentração de SSV, de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1989). Ácidos voláteis totais (AVT), como ácido acético (HAc), foram analisados de acordo com metodologia descrita por DILALLO & ALBERTSON (1961) e alcalinidade, como CaCO_3 , conforme metodologia descrita por RIPLEY et al. (1986)

4.3. Composição dos Gases por Cromatografia

A composição dos gases gerados pela degradação anaeróbia foi monitorada por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo Gow-Mac com detector de condutividade térmica e coluna "Porapak Q" (2m x 1/4" – 80 a 100mesh). O gás de arraste foi o hidrogênio a 1 mL.s^{-1} e o volume de injeção foi de 0,5 mL.

4.4. Análises Microbiológicas

Amostras de biopartículas foram tomadas nos amostradores intermediários e foi realizada a análise microscópica para caracterização da biomassa anaeróbia imobilizada. A análise microbiológica do lodo anaeróbio foi realizada por microscopia óptica (comum, de contraste de fase e fluorescência) utilizando microscópio Olympus modelo BH2 (objetiva 100, ocular 10, zoom 1,25).

Para as análises das amostras de lodo, várias matrizes de espuma de poliuretano foram retiradas de diferentes pontos de amostragem ao longo do RAHLF e o lodo, extraído diretamente pressionando-se as matrizes de espuma, era colocado entre lâmina e lamínula para sua observação.

4.5. Descrição do Reator Diferencial para estimativa dos Parâmetros Cinéticos e estudos de Transferência de Massa

Para avaliação dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida, em função de v_s , e para estimativa de parâmetros cinéticos, foram realizados experimentos utilizando-se um reator diferencial com volume de 10 ml e 1,5 cm de comprimento, conforme apresentado na Figura 4.2, conforme metodologia descrita por ZAIAT et al. (1996). Nesse sistema, o substrato foi recirculado em circuito fechado.

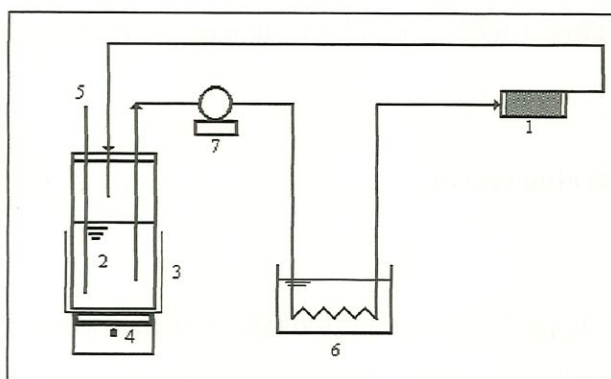


Figura 4.2: Aparato experimental para avaliação do coeficiente de transferência de massa na fase líquida e para estimativa dos parâmetros cinéticos. (1) Reator diferencial; (2) Tanque agitado; (3) Banho de gelo; (4) Agitador magnético; (5) Amostrador; (6) Trocador de calor; (7) Bomba peristáltica Watson-Marlow.

O reator diferencial foi preenchido com biopartículas de espuma de poliuretano obtidas de RAHLF utilizado no tratamento de água residuária sintética. No primeiro experimento foi utilizado meio conforme apresentado na Tabela 4.1 sem adição de sulfato de sódio e nos demais experimentos foram adicionados progressivamente sulfato na forma de Na_2SO_4 nas concentrações 100, 500, 1000, 1750, 2800 e 5500 mg/l de sulfato.

Bombeou-se 600 ml de substrato a partir do tanque agitado para o reator diferencial. Antes de entrar no reator, o substrato foi aquecido a 30°C, retornando ao tanque mantido a 5°C para minimizar a ocorrência de reações bioquímicas fora do reator.

O reator diferencial foi submetido a diferentes valores de vazão, permitindo a aplicação de diferentes v_s . Cada experimento teve duração de 10 horas e 12 ml de amostras foram tomadas a cada 2,5 horas para análise de DQO, a qual é feita em duplicata e sendo adotado o seu valor médio, que não sofreu variações significativas. Essa quantidade de amostra permitiu que apenas 8% do volume líquido total fosse alterado durante o período experimental. Portanto, para cada v_s aplicada foi possível obter o perfil temporal de concentração de substrato na fase líquida, expressa como DQO (S_b).

No final de cada experimento, determinou-se a massa total de SSV imobilizados no reator após remoção dos sólidos aderidos à espuma. A remoção do sólido é efetuada com a lavagem das espumas em uma seringa de 20 ml, com 100 ml de água destilada. A concentração de biomassa (X) foi obtida pela razão entre a massa de SSV medida e o volume líquido total no sistema.

Aos perfis temporais de S_b foram ajustados expressões utilizando-se o programa computacional Excel 97, o que permitiu a obtenção das velocidade globais de consumo de substrato observadas para cada v_s aplicada através de expressão de balanço de massa em reator descontínuo:

$$r_{obs}|_{t=t_i} = - \left. \frac{d(S_b)}{dt} \right|_{t=t_i} \quad (4.1)$$

Nessa expressão, S_b é a concentração de substrato na fase líquida expressa como DQO e t é o tempo.

A partir de dados de r_{obs} em função de S_b para cada v_s , modelos cinéticos puderam ser ajustados e os parâmetros aparentes, estimados.

A estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos deve ser realizada sob condições experimentais de resistências à transferência de massa desprezíveis. Entretanto, velocidades superficiais de líquido que garantam minimização da resistência externa na fase líquida podem ser muito altas, resultando em arraste significativo de biomassa do suporte. Por esse motivo, foi aplicado método alternativo que permitiu a estimativa dos parâmetros intrínsecos aplicando-se baixas velocidades superficiais de líquido, de acordo com ZAIAT et al. (1997).

O método gráfico desenvolvido foi baseado na relação entre a resistência à transferência de massa na fase líquida e na fase sólida, expressa pelo número de Biot (Bi), definido como:

$$Bi = \frac{k_s \cdot R_p}{D_e} \quad (4.2)$$

Nessa expressão, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, D_e é a difusividade efetiva de substrato na biopartícula e R_p é o raio de uma esfera equivalente com mesmo volume que a partícula cúbica.

O valor de k_s foi estimado por correlação da literatura apresentada por PERRY & CHILTON (1985), como:

$$\left(\frac{k_s \cdot d_p}{D_L}\right) \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L}\right)^{-1/3} \left(\frac{\varepsilon \cdot v_s \cdot \rho_L \cdot d_p}{\mu_L}\right)^{-1} = 1,90 \cdot \left(\frac{v_s \cdot \rho_L \cdot d_p}{(1-\varepsilon) \cdot \mu_L}\right)^{-0.50} \quad (4.3)$$

Nessa expressão, v_s é a velocidade superficial de líquido; ρ_L , a densidade do líquido; d_p , o diâmetro da biopartícula; ε , a porosidade do leito; μ_L , a viscosidade do líquido e D_L é a difusão do substrato na fase líquida.

A estimativa de parâmetros cinéticos intrínsecos seguiu a seguinte seqüência:

- (i) Inicialmente, para cada v_s , foram gerados valores de r_{obs} numa faixa de S_b variando de 500 a 2500 mg DQO. l^{-1} utilizando-se os coeficientes cinéticos aparentes estimados previamente.
- (ii) Os valores de r_{obs} foram correlacionados com o inverso do número de Biot para diferentes S_b .
- (iii) A velocidade específica de utilização de substrato que seria observada se não houvesse resistência externa à transferência de massa (r_{obs}^*) foi obtida por extrapolação da correlação de r_{obs} em função de Bi^{-1} , ou seja:

$$r_{\text{obs}}^* = \lim_{\text{Bi}^{-1} \rightarrow 0} r_{\text{obs}} \quad (4.4)$$

(iv) Valores de módulo de Thiele observado (ϕ_{obs}) foram calculados, para cada S_b , para verificar se as velocidades de utilização de substrato eram limitadas pela velocidade de transferência de massa na fase sólida. O valor de ϕ_{obs} foi obtido pela expressão definida por BAILEY & OLLIS (1986), como:

$$\phi_{\text{obs}} = \frac{r_{\text{obs}}^* \cdot X \cdot R_p^2}{D_e \cdot S_b \cdot 9} \quad (4.5)$$

Se ϕ_{obs} for menor que 0,3 (BAILEY & OLLIS, 1986), r_{obs}^* pode ser considerada a velocidade inerente (r)

(v) Finalmente, os parâmetros cinéticos intrínsecos foram estimados através de ajuste entre (r) e concentração de substrato.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Aspectos Gerais do Monitoramento do RAHLF

O reator foi mantido a 30°C e alimentado continuamente com substrato sintético contendo glicose, acetato de amônio e metanol como fontes de carbono, conforme composição apresentada na Tabela 4.1 (concentração inicial de DQO afluente em torno de 2500 mg/l), inicialmente sem adição de sulfato e, posteriormente submetido a aumentos progressivos na concentração de sulfato na forma de Na₂SO₄ da ordem de: 100, 500, 1000, 1750, 2800 e 5500 mg/l de sulfato, estabelecendo relações DQO/Sulfato de 25,5; 5; 2,48; 1,39; 0,88 e 0,47, respectivamente.

Para cada fase de adaptação da biomassa, que teve uma duração variável de 2 a 8 meses, foram realizadas análises de DQO, para avaliar a eficiência global do RAHLF conforme Tabela 5.1, admitindo-se assim, que a biomassa estava adaptada à nova condição imposta. A operação total do RAHLF, teve uma duração de, aproximadamente, 3 anos.

Na Tabela 5.1 é apresentado uma resumo das condições experimentais para cada fase de operação.

Tabela 5.1: Resumo das Condições Experimentais para cada fase de operação no RAHLF.

PARÂMETRO	I (3 meses)	II (4 meses)	III (4 meses)	IV (4 meses)	V (4 meses)	VI (5 meses)	VII (12 meses)
DQO _{AFL} , mg.l ⁻¹	2510 ± 70	2550 ± 150	2504 ± 120	2480 ± 140	2430 ± 90	2470 ± 40	2605 ± 30
DQO _{EFL} , mg.l ⁻¹	86 ± 16	87 ± 15	208 ± 30	229 ± 47	330 ± 78	435 ± 120	1100 ± 175
Eficiência (Remoção DQO) %	96,6 ± 0,5	96,6 ± 0,4	91,7 ± 0,8	90,0 ± 1,4	86,4 ± 2,7	82,4 ± 4,6	51,6 ± 6,2
pH	7,3 a 7,7	7,3 a 7,7	7,5 a 7,9	7,4 a 8,0	7,6 a 8,0	7,5 a 8,1	7,9 a 8,6
SSV, mg.l ⁻¹	26640	18402	19380	26520	21660	24040	24000
Sulfato _{AFL} , mg.l ⁻¹	----	110 ± 9 *	500 ± 28 *	1000 ± 55	1750 ± 50	2800 ± 60	5500 ± 100
Sulfato _{EFL} , mg.l ⁻¹	----	21 ± 3	50 ± 10	N.R.	N.R.	1300 ± 55	1350 ± 95
Relação DQO/SO ₄ ⁻²	----	25,50 ± 1,50	5,00 ± 0,24	2,48 ± 0,14	1,39 ± 0,05	0,88 ± 0,01	0,47 ± 0,005
Sulfeto _{EFL} , mg.l ⁻¹	----	13 ± 3 *	85 ± 25 *	N.R.	N.R.	25 ± 6	38 ± 7
Ácidos Voláteis, mgHAc.l ⁻¹	36 ± 2	70 ± 2	48 ± 5	75 ± 20	40 ± 3	46 ± 3	260 ± 20
Alcalinidade, mgCaCO ₃ .l ⁻¹	664 ± 15	1000 ± 10	1247 ± 20	2139 ± 15	2170 ± 10	2600 ± 10	2920 ± 35
Relação CH ₄ :CO ₂ (%)	70,9:29,1	79,8:20,2	86,0:14,0	84,3:15,7	80,0:20,0	80,3:19,7	82,2:17,8

TDH, h⁻¹ 20,0 ± 1,2 ao longo de todas as fases

N.R não realizado

* (Fonte: CADAVID (1997)).

A eficiência de remoção de DQO diminuiu de 96,6 a 51,6% à medida que a relação DQO/SO_4^{-2} vai de 25,5 até 0,47 respectivamente, indicando possível inibição da velocidade global de conversão de matéria orgânica.

A concentração celular (X), ao longo da operação, permanece em torno de 22949 ± 3259 mg SSV/l, indicando que o crescimento de biomassa dentro do reator é auto-controlado ou que o coeficiente de rendimento celular para os microrganismos imobilizados, é menor que o de células em suspensão.

A concentração de ácidos voláteis no efluente permaneceu praticamente constante ao longo da operação do reator horizontal, alterando apenas para relação DQO/SO_4^{-2} de 0,47, indicando menor equilíbrio entre as populações produtoras e consumidoras de ácidos voláteis, ou ainda, indicando o predomínio da atividade acidogênica, devido à baixa relação DQO/SO_4^{-2} .

A alcalinidade a bicarbonato, foi crescente à medida que decresceu a relação DQO/SO_4^{-2} , devido à maior geração de alcalinidade quando há remoção de sulfato.

A relação $CH_4:CO_2$ não apresentou alteração significativa nas relações DQO/SO_4^{-2} de 25,5 a 0,47, mesmo com o aumento da alcalinidade a bicarbonato gerada pela remoção de sulfato, que foi crescente ao longo dos ensaios, não alterando a porcentagem de concentração de CO_2 no gás.

5.1.1. Caracterização Microbiológica

Com o objetivo de caracterizar a biomassa imobilizada nas matrizes de espuma, foi realizada análise microscópica do lodo, ao final dos experimentos. As amostras de espuma contendo lodo, foram coletadas em vários pontos do RAHLF (L/D 1,2; 4; 8; 12 e 16). Conforme Figuras 5.1; 5.2 e 5.3.

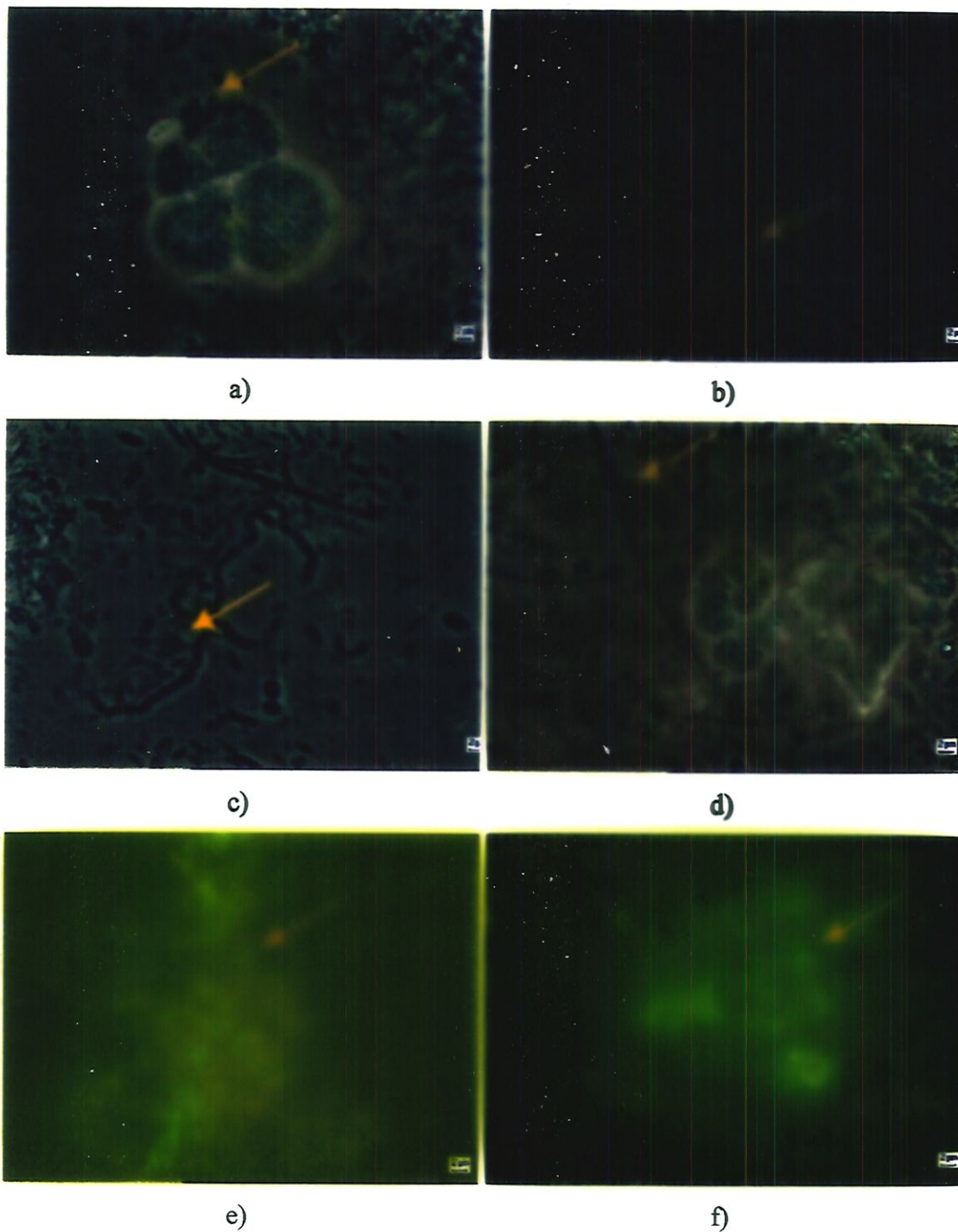


Figura 5.1: Espécies microbianas observadas em espuma obtidas do RAHLF operando com relação DQO/SO_4^{2-} de 0,47, no ponto L/D de 1,2. Microscopia por contraste de fase (x1250): a) células em formato de cocos b) células semelhantes a *Methanosaeta* c) cadeia de cocos não fluorescentes d) bacilos curvos e) bacilos fluorescentes f) células semelhante a *Methanosarcina* (objetiva 100, ocular 10 e zoom 1,25).

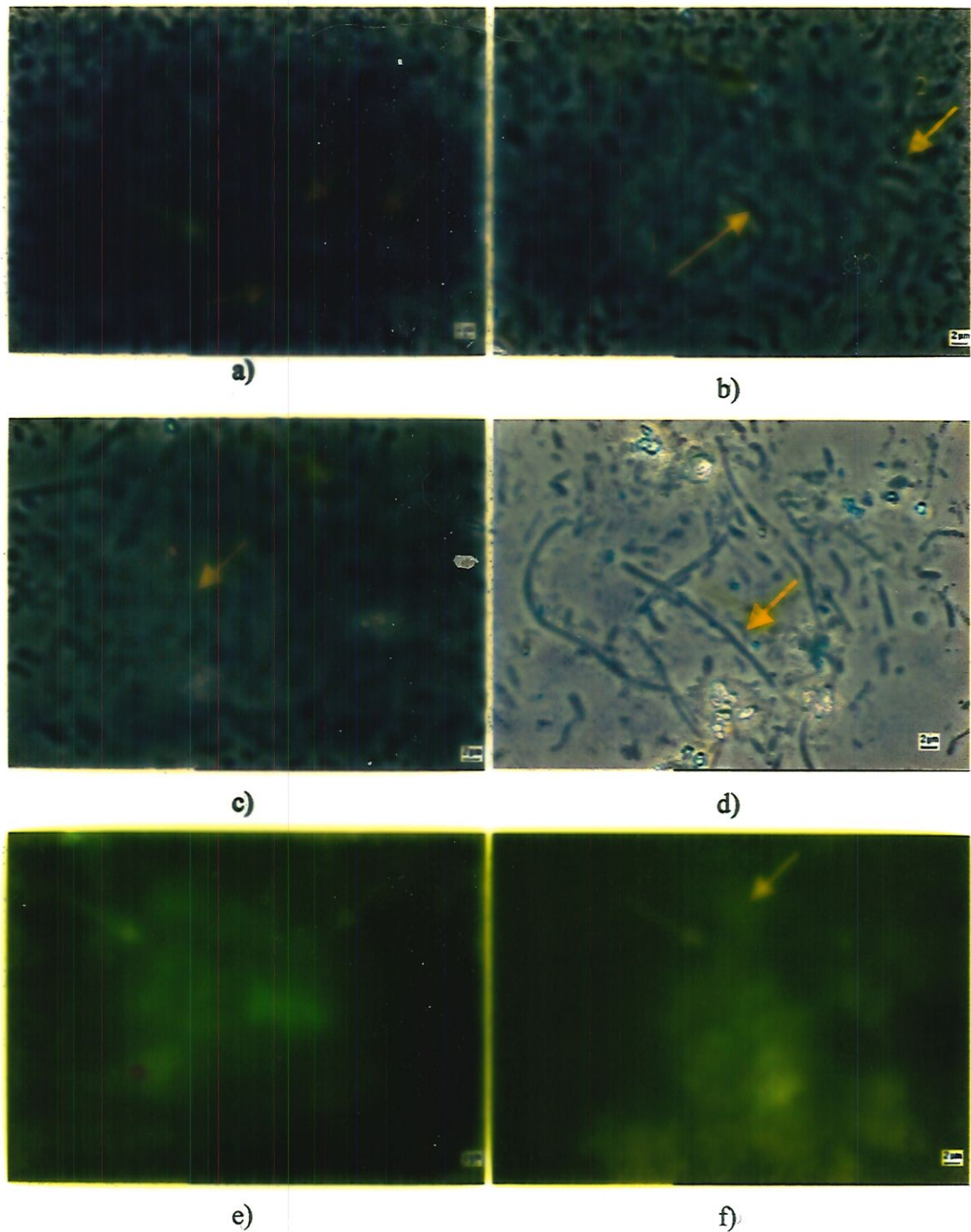


Figura 5.2: Espécies microbianas observadas em espuma obtidas do RAHLF operando com relação DQO/SO_4^{2-} de 0,47, no ponto L/D de 4. Microscopia por contraste de fase (x1250): a) 1-bacilos curvos; 2- células em formato de cocos e 3-bacilos retos b) 1-cadeia de cocos e 2-bacilos curvos c) bacilos retos fluorescentes d) células semelhantes a *Methanosaeta* e) bacilos fluorescentes f) cocos metanogênicos (objetiva 100, ocular 10 e zoom 1,25).

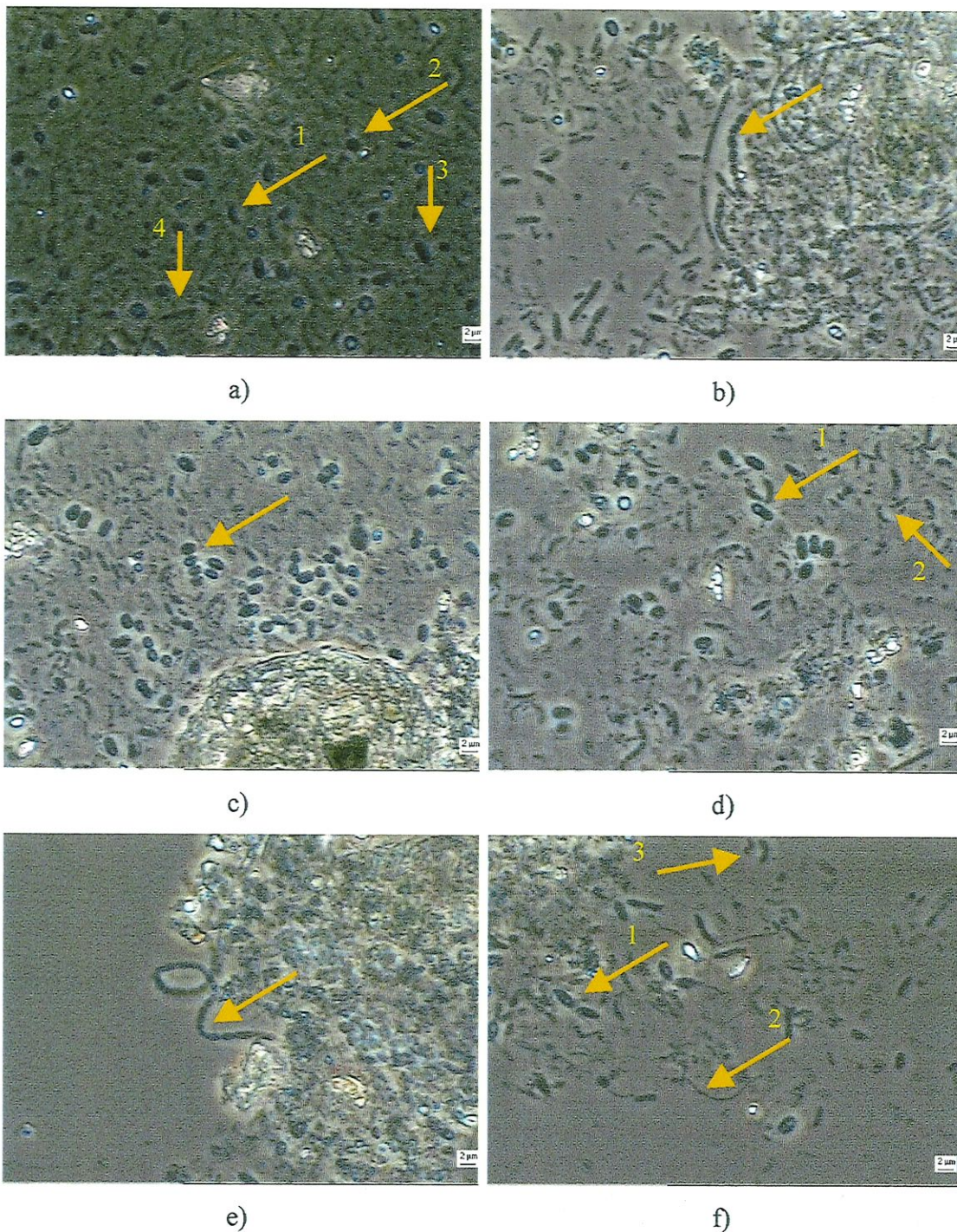


Figura 5.3: Espécies microbianas observadas em espuma obtidas do RAHLF operando com relação DQO/SO_4^{-2} de 0,47. Microscopia por contraste de fase ($\times 1250$): a) (L/D de 8) 1-bacilos curvos; 2-células em formato de cocos; 3-bacilos retos e 4-bacilos retos b) cadeia de cocos c) (L/D de 12) bacilos d) 1-bacilos ovalados 2-bacilos curvos e) (L/D de 16) cadeia de cocos f) 1-bacilos pontiagudos; 2-filamentos finos e 3-bacilos curvos (objetiva 100, ocular 10 e zoom 1,25).

Distintas morfologias bacterianas foram observadas no material de suporte obtido ao longo do reator, no final dos experimentos, com relação DQO/SO_4^{-2} de 0,47: microrganismos semelhantes ao gênero *Methanosaeta* e *Methanosarcina*; cocos fluorescentes, (Figura 5.1 e 5.2); bacilos curvos, bacilos retos, filamentos delgados e cadeia de cocos, (Figura 5.3).

De acordo com a Figura 5.1, na caracterização microscópica do lodo, foi verificada a presença predominante de bactérias curvas não fluorescentes, provavelmente, relacionadas com bactérias redutoras do íon sulfato. Foi visualizado também, a presença marcante de bacilos metanogênicos (Figura 5.1).

Nas condições estudadas, ou seja, para DQO/SO_4^{-2} de 0,47, foram observadas a presença de *Methanosaeta*, cocos metanogênicos e *Methanosarcina*. CADAVID (1997) estudou a relação DQO/SO_4^{-2} de 66, com o mesmo reator e substrato idêntico, e verificou a presença predominante dos mesmos tipos morfológicos. Provavelmente, a alta concentração de sulfato (5500 mg.l^{-1}) favoreceu satisfatoriamente as bactérias redutoras do íon sulfato.

A presença dos cocos metanogênicos (Figura 5.2) foi favorecida provavelmente pelo metanol adicionado ao substrato sintético e, de acordo com VOGELS (1988), a grande maioria das espécies pertencentes a este gênero utilizam como substratos formiato, H_2/CO_2 e metanol. Além disso, a presença marcante destes cocos fluorescentes pode estar ligada à aparição das bactérias em formato de sarcinas fluorescente, uma vez que, segundo VAZOLLER (1995), as sarcinas formam “pacotes” aderidos entre si, constituídos por células em formato de cocos (figura 5.1).

Foram realizadas análises microscópicas em 5 pontos ao longo do reator (L/D

1,2; 4; 8; 12 e 16). Nos dois primeiros pontos, mantiveram-se os tipos morfológicos semelhantes ao gênero *Methanosaeta* e *Methanosarcina*; cocos fluorescentes, destacados anteriormente. No entanto, a partir do 3º ponto (Figura 5.3), foram observados o predomínio dos bacilos curvos, cadeia de cocos e bacilos ovalados. Esses últimos, provavelmente, referem-se a bactérias fototróficas e anoxigênicas utilizadoras de sulfeto com produção de enxofre extracelular (VARESCHE, 1997). Essa característica foi possível visualizar macroscópica e microscopicamente.

5.2. Estimativa dos Parâmetros Cinéticos Aparentes

Para obtenção de uma expressão que melhor representasse o comportamento do sistema estudado, foram realizados diversos estudos, correlacionando os dados obtidos com o emprego de gráficos, tabelas e equações matemáticas, através de programa computacional Excel 97. Foram estudados modelos cinéticos do tipo Monod, Integral (ordem zero, primeira e segunda ordem) e Diferencial (com ajustes de regressão do tipo, Linear, Logarítmica, Polinomial, Exponencial e Potência). O modelo que melhor se ajustou foi o de primeira ordem para o experimento sem adição de sulfato e para os experimentos com concentrações de Sulfato de 100 a 2800 mg.l⁻¹ de sulfato e para o experimento com 5500 mg.l⁻¹ de sulfato o melhor modelo foi de ordem zero.

Para os experimentos sem sulfato e com relação DQO/SO₄⁻² variando de 23 até 0,81 a reação global de consumo de substrato pôde ser bem representada por modelo de primeira ordem, como:



$$r_{\text{obs}} = k_1^{\text{app}} \cdot (S_b) \quad (5.1)$$

Nessa expressão, r_{obs} é a velocidade de utilização de substrato observada e k_1^{app} é a constante cinética aparente de primeira ordem.

Substituindo a expressão (5.1) na expressão do balanço em reator de batelada (4.1), resulta a expressão exponencial variando com o tempo, a qual permite estimar o parâmetro cinético aparente, a partir de ajuste aos dados experimentais de S_b em função do tempo:

$$S_b = S_{b0} \cdot \exp(-K_1^{\text{app}} \cdot t) \quad (5.2)$$

onde: S_{b0} é a concentração inicial de substrato na fase líquida expressa como DQO e t é o tempo.

O parâmetro cinético específico aparente K_1^{app} é obtido através da relação:

$$K_1^{\text{app}} = \frac{K_1^{\text{app}}}{X} \quad (5.3)$$

onde: X é a concentração celular em relação ao volume líquido do sistema.

5.2.1. Experimento 1 (Sem adição de sulfato de sódio)

Através de experimentos em reator diferencial, foram obtidos os perfis de concentração de substrato na fase líquida (S_b) expressa como DQO para cada



velocidade superficial de líquido (v_s) aplicada. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO. l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Sem adição de sulfato.

t(h)	v_s (cm.s ⁻¹)					
	0,059	0,081	0,100	0,135	0,155	0,180
0,0	2350	2293	2378	2293	2354	2354
2,5	2209	2022	2088	2016	2106	2112
5,0	2094	1871	1925	1702	1907	*
7,5	1980	1690	1672	1473	1630	1895
10,0	*	1497	1558	1364	1485	1666

* ponto não representativo (possivelmente, erro analítico)

Aos perfis de S_b , foram ajustadas linhas de tendência exponenciais, utilizando-se o aplicativo Excel 97.

As expressões, ajustadas aos pontos experimentais para cada v_s e os respectivos coeficientes de correlação do ajuste (R^2) são apresentados a seguir:

$$-v_s = 0,059 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$y = 2345,5 \cdot \exp^{-0,0227 \cdot (t)} \quad (5.4)$$

$$R^2 = 0,9992$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,081 \text{ cm.s}^{-1} \\ y &= 2280,7.\exp^{-0,0413.(t)} \\ R^2 &= 0,9947 \end{aligned} \tag{5.5}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,100 \text{ cm.s}^{-1} \\ y &= 2355,8.\exp^{-0,0427.(t)} \\ R^2 &= 0,9905 \end{aligned} \tag{5.6}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,135 \text{ cm.s}^{-1} \\ y &= 2277,1.\exp^{-0,0541.(t)} \\ R^2 &= 0,9872 \end{aligned} \tag{5.7}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,155 \text{ cm.s}^{-1} \\ y &= 2367,5.\exp^{-0,0471.(t)} \\ R^2 &= 0,9940 \end{aligned} \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,180 \text{ cm.s}^{-1} \\ y &= 2336,2.\exp^{-0,032.(t)} \\ R^2 &= 0,9732 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Os ajustes das expressões (5.4) a (5.9) aos pontos experimentais são apresentados nas Figuras 5.4 a 5.9.

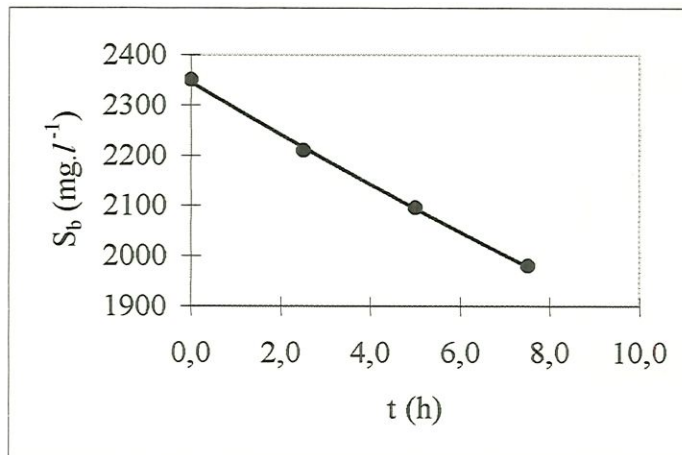


Figura 5.4: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,059 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.4) ajustada (—). Sem adição de sulfato.

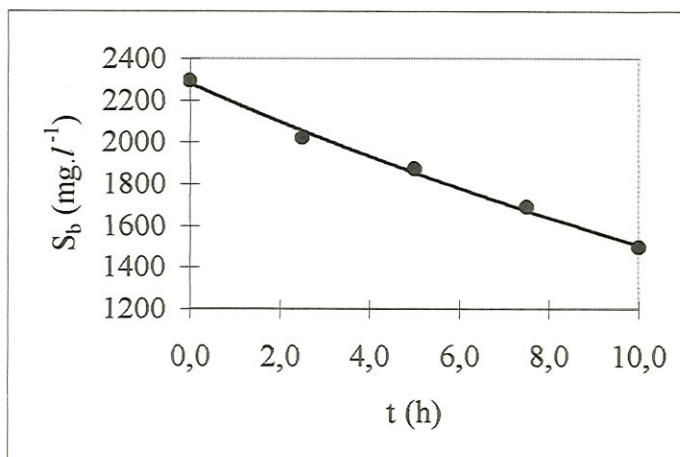


Figura 5.5: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,081 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.5) ajustada (—). Sem adição de sulfato.

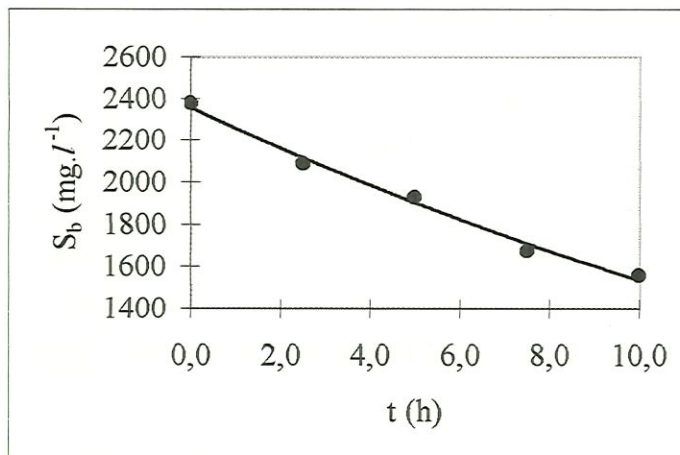


Figura 5.6: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,100 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.6) ajustada (—). Sem adição de sulfato.

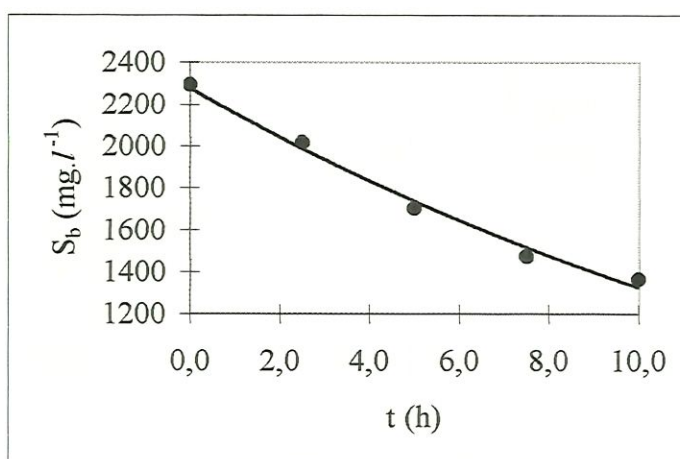


Figura 5.7: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,135 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.7) ajustada (—). Sem adição de sulfato.

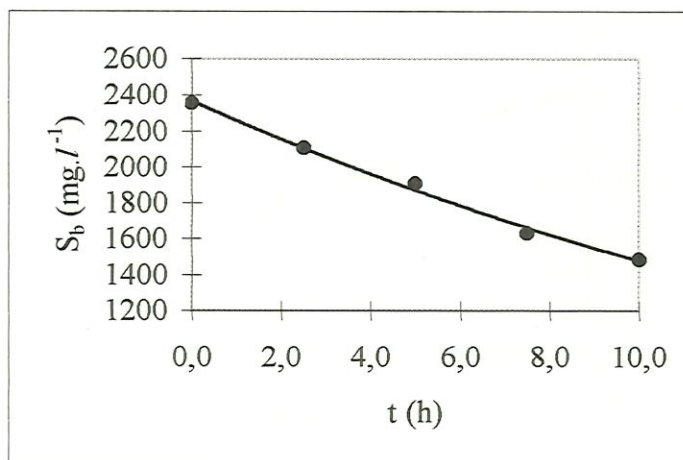


Figura 5.8: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,155 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.8) ajustada (—). Sem adição de sulfato.

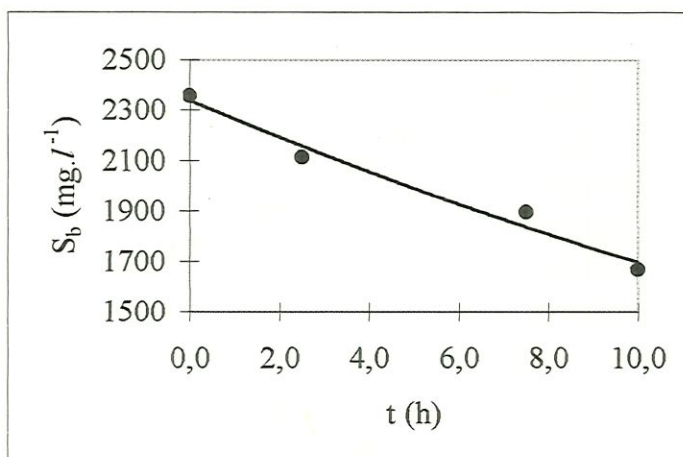


Figura 5.9: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,180 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.9) ajustada (—). Sem adição de sulfato.

Os perfis temporais de concentração de substrato na fase líquida permitiram estimar os parâmetros cinéticos específicos aparente de primeira ordem (K_1^{app}) para cada velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Este parâmetro pôde ser estimado através da expressão (5.3) para uma concentração de biomassa (X) de $444 \text{ mg SSV.l}^{-1}$. Esses resultados e os respectivos coeficientes de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 5.3. O perfil de K_1^{app} em função de v_s é apresentado na Figura 5.10.

As velocidades iniciais de utilização de substrato observadas ($r_{obs} |_{t=0}$) foram avaliadas através da expressão (4.1) e as velocidades iniciais específicas de utilização de substrato observadas ($r_{obs} |_{t=0}$) foram obtidas através da expressão (5.10) abaixo, para cada v_s aplicada, para concentração de biomassa em relação ao volume líquido do sistema (X) de $444 \text{ mg SSV.l}^{-1}$.

$$r_{obs} = \frac{K_1^{app}}{X} \cdot S_b \quad (5.10)$$

Nessa expressão, X é a concentração celular em relação ao volume líquido do sistema.

A utilização desta expressão pressupõe que a concentração celular seja praticamente constante ao longo de todo o experimento.

Pode-se observar que a velocidade específica de utilização de substrato aumenta até v_s de $0,135 \text{ cm.s}^{-1}$ e, após esse valor, há um decréscimo significativo no

valor de K_1^{app} indicando inibição. Três hipóteses são levantadas para explicar este fato. Primeira, a inibição é irreversível, existindo uma velocidade superficial ótima para operação de reatores de leito fixo. Neste caso, a cinética intrínseca existiria apenas conceitualmente e os valores dos parâmetros intrínsecos obtidos não teriam utilidade prática em simulação e projeto. Na segunda hipótese a inibição observada é reversível. Desta forma, a inibição observada não ocorreria em reatores após um determinado período de adaptação da biomassa. Neste caso, os parâmetros cinéticos intrínsecos podem ser determinados utilizando-se a metodologia de extrapolação gráfica descrita. Se esta hipótese for correta, tal metodologia seria imprescindível, pois a condição de resistência à transferência de massa desprezível dificilmente seria obtida nas condições experimentais. Na terceira hipótese, o decréscimo na velocidade observada de consumo de substrato a altas v_s se deve a um problema com o aparato experimental. Nesse caso, o “tempo de residência” no leito de biopartículas pode ser tão curto que não se processam as reações de forma adequada, interferindo no valor de K_1^{app} . Dessa forma, os valores decrescentes de velocidade de reação a partir de uma determinada v_s não seriam representativos e os parâmetros cinéticos intrínsecos podem ser estimados.

Tabela 5.3: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2)

para cada estimativa. Sem adição de sulfato.

v_s (cm.s^{-1})	K_1^{app} ($\text{l.mg SSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	R^2
0,059	$5,11 \times 10^{-5}$	0,9732
0,081	$9,30 \times 10^{-5}$	0,9947
0,100	$9,62 \times 10^{-5}$	0,9905
0,135	$1,22 \times 10^{-4}$	0,9872
0,155	$1,06 \times 10^{-4}$	0,9940
0,180	$7,21 \times 10^{-5}$	0,9732

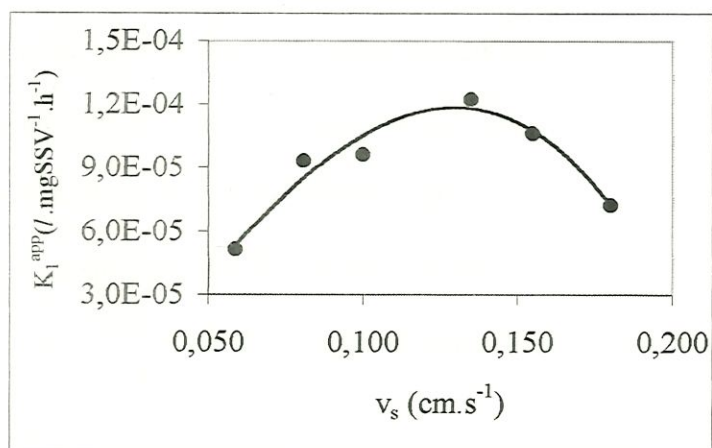


Figura 5.10: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial (a linha contínua ajustada, foi utilizada somente para orientação visual). Sem adição de sulfato.

Admitindo-se a segunda hipótese de que a inibição observada é reversível, tal inibição não ocorrerá em reatores após um determinado período de adaptação da biomassa. Neste caso, os parâmetros cinéticos intrínsecos podem ser determinados utilizando-se a metodologia de extrapolação gráfica descrita. Se esta hipótese for correta, tal metodologia seria imprescindível, pois a condição de resistência à transferência de massa desprezível dificilmente seria obtida nas condições experimentais.

Para estimativa do coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_s), foi utilizada a expressão (4.3). Sendo diâmetro partícula (d_p) 0,62 cm, difusão do substrato na fase líquida (D_L) $7,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (PERRY & CHILTON, 1985), viscosidade do líquido (μ_L) 0,008 Poise, densidade do líquido (ρ_L) $1,186 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (ZAIAT, 1996), porosidade do leito (ϵ) 0,4 e velocidade superficial de líquido (v_s) estudada em cada experimento. Dessa forma, além dos coeficientes de transferência de massa, pôde-se estimar os valores do número de Biot (bi) através da expressão (4.2) considerando-se uma esfera equivalente com raio de 0,31 cm e utilizando-se o valor de difusividade efetiva da glicose (principal fonte de carbono e energia) nas biopartículas de espuma de poliuretano (D_e) $0,75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (VELA et al. 1999).

Os valores obtidos de coeficiente de transferência de massa na fase líquida e do número de Biot estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Valores de coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_s) e de números de Biot (Bi) em função da velocidade superficial de líquido (v_s). Sem adição de sulfato.

v_s (cm.s ⁻¹)	k_s (cm.h ⁻¹)	Bi
0,059	2,20x10 ⁻⁴	9,10
0,081	2,58x10 ⁻⁴	10,67
0,100	2,87x10 ⁻⁴	11,85
0,135	3,33x10 ⁻⁴	13,77
0,155	3,57x10 ⁻⁴	14,76
0,180	3,85x10 ⁻⁴	15,90

De acordo com BAILEY & OLLIS (1986), se Bi for da ordem de 100 ou maior, os efeitos da resistência à transferência de massa não serão significativos. Os valores de Bi obtidos nesses experimentos foram relativamente baixos quando comparados com os limites propostos por esses autores.

Inicialmente, para cada v_s , foram gerados valores de r_{obs} numa faixa de S_b variando de 500 a 2500 mg DQO.l⁻¹ utilizando-se expressão cinética de primeira ordem (5.1), dividida pela concentração celular em relação ao volume líquido do sistema (X), e os coeficientes cinéticos aparentes estimados previamente.

Os valores de r_{obs} foram correlacionados com o inverso do número de Biot para diferentes S_b , conforme apresentado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores de r_{obs} correlacionados com Bi^{-1} e os parâmetros cinéticos aparentes. Sem adição de sulfato.

S_b (mg DQO.l ⁻¹)	r_{obs} (mg DQO.mg SSV ⁻¹ .h ⁻¹)			
	(Bi=9,10)	(Bi=10,67)	(Bi=11,85)	(Bi=13,77)
2500	0,128	0,233	0,240	0,305
2300	0,118	0,214	0,221	0,280
2100	0,107	0,195	0,202	0,256
1900	0,097	0,177	0,183	0,232
1700	0,087	0,158	0,163	0,207
1500	0,077	0,140	0,144	0,183
1300	0,066	0,121	0,125	0,158
1100	0,056	0,102	0,106	0,134
900	0,046	0,084	0,087	0,110
700	0,036	0,065	0,067	0,085
500	0,026	0,047	0,048	0,061

Posteriormente, foram obtidas correlações de r_{obs} como função de Bi^{-1} através de regressão polinomial de segunda ordem utilizando-se aplicativo Excel 97, como:

$$r_{\text{obs}} = \alpha + \beta.(Bi^{-1}) + \gamma.(Bi^{-1})^2 \quad (5.11)$$

Os coeficientes α , β e γ e os coeficientes de correlação R^2 correspondentes a cada ajuste são apresentados na Tabela 5.6. As curvas polinomiais ajustadas aos dados gerados são apresentadas na Figura 5.11.

Tabela 5.6: Coeficiente da expressão polinomial de segunda ordem correlacionando R_{obs} com Bi^{-1} e coeficientes de correlação correspondentes (R^2). Sem adição de sulfato.

S_b (mg DQO. l^{-1})	α	β	γ	R^2
2500	0,314	2,643	- 39,256	0,9638
2300	0,289	2,431	- 36,115	0,9638
2100	0,264	2,220	- 32,975	0,9638
1900	0,239	2,008	- 29,834	0,9638
1700	0,2138	1,797	- 26,694	0,9638
1500	0,189	1,586	- 23,554	0,9638
1300	0,164	1,374	- 20,413	0,9638
1100	0,138	1,163	- 17,273	0,9638
900	0,1132	0,951	- 14,132	0,9638
700	0,088	0,740	- 10,992	0,9638
500	0,0629	0,529	- 7,851	0,9638

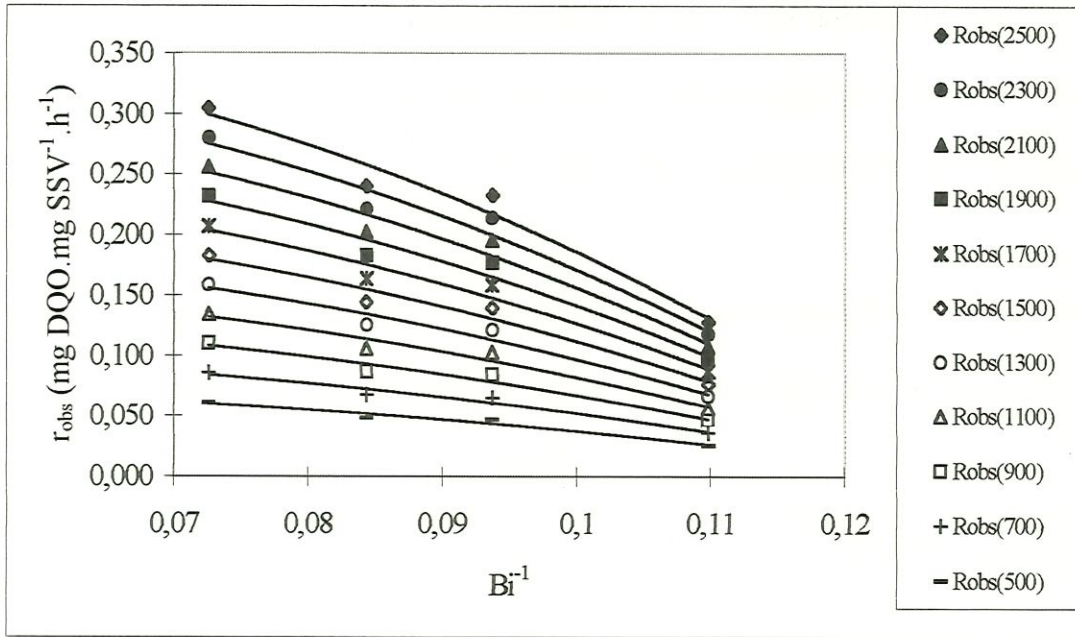


Figura 5.11: Expressões polinomiais ajustadas aos dados gerados pela expressão cinética (5.4). Sem adição de sulfato.

A extrapolação das curvas de r_{obs} em função de Bi^{-1} para condição de resistência à transferência de massa na fase líquida desprezível permitiu a obtenção de valores de r_{obs}^* . De acordo com a expressão (4.4) a velocidade específica de utilização de substrato que seria observada se não houvesse resistência externa à transferência de massa (r_{obs}^*) foi obtida por extrapolação da correlação de r_{obs} em função de Bi^{-1} equivale ao valor do coeficiente α da expressão polinomial (5.11), considerando o limite de r_{obs} quando Bi^{-1} tende a zero. A fim de se verificar a condição de resistência à transferência de massa intraparticular desprezível, os valores de módulo de Thiele observados (ϕ_{obs}) foram calculados. Os valores de r_{obs}^* e ϕ_{obs} são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Valores de r_{obs}^* e ϕ_{obs} para cada concentração de substrato (S_b). Sem adição de sulfato.

S_b (mg DQO. l^{-1})	r_{obs}^* (mg DQO. mg^{-1} SSV. h^{-1})	ϕ_{obs}
2500	0,314	0,022082
2300	0,289	0,022086
2100	0,264	0,022083
1900	0,239	0,022087
1700	0,214	0,022083
1500	0,189	0,022089
1300	0,164	0,022084
1100	0,138	0,022076
900	0,113	0,022085
700	0,088	0,022074
500	0,063	0,022089

Valores de módulo de Thiele observado (ϕ_{obs}) foram calculados, para cada S_b , para verificar se as velocidades de utilização de substrato eram limitadas pela velocidade de transferência de massa na fase sólida. O valor de ϕ_{obs} foi obtido pela expressão definida por BAILEY & OLLIS (1986), conforme expressão (4.5).

Como os valores de ϕ_{obs} foram menores que 0,3, valor apresentado pelo critério de BAILEY & OLLIS (1986), pode-se considerar que a limitação interna à

transferência de massa é desprezível e quem governa o processo global é a velocidade inerente de reação bioquímica. Portanto, os valores de r_{obs}^* podem ser considerados como valores de velocidade reação que seriam obtidos se não houvesse resistência externa e interna à transferência de massa (r).

Finalmente, os parâmetros cinéticos intrínsecos foram estimados através de regressão linear, apresentado na Figura 5.12.

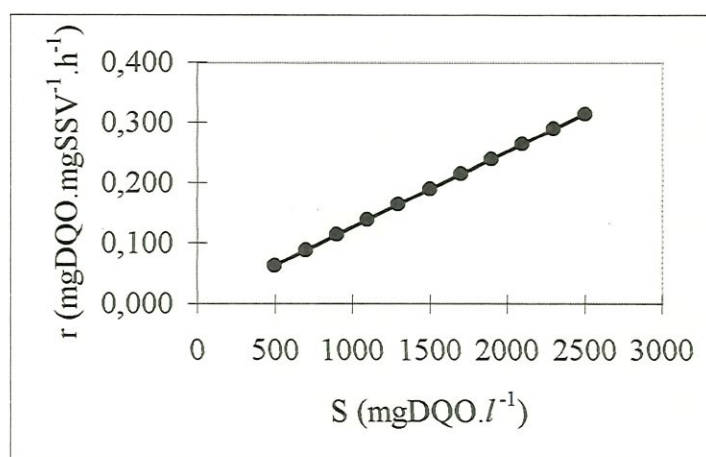


Figura 5.12: Perfil da velocidade específica de utilização de substrato (r_{obs}^*) em função da concentração de substrato na fase líquida. Sem adição de sulfato.

O valor do parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem K_1 foi estimado em $1,26 \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Este valor está na mesma ordem de grandeza do parâmetro estimado por VIEIRA (1996), para degradação de glicose por biomassa aderida em espuma de poliuretano ($2,01 \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

ZAIAT (1996) estimou o parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem para degradação de substrato sintético à base de glicose e biomassa anaeróbia imobilizada em espuma de poliuretano com valor $1,05 \times 10^{-3} \text{ l.mg SSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Este

valor é bem superior ao obtido neste trabalho, mas o meio utilizado e o substrato são bem diferentes, impossibilitando uma comparação direta.

Vale a pena ressaltar que os valores de velocidade inerente extrapolada (r) estão muito próximos aos valores máximos de r_{obs} obtidos para Bi de 14. Isso indica que, em v_s igual a $0,135 \text{ cm.s}^{-1}$, a resistência à transferência de massa externa teria pouca influência na velocidade global de reação.

5.2.2. Experimento 2 (Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l^{-1})

Através de experimentos em reator diferencial, foram obtidos os perfis de concentração de substrato na fase líquida expressa como DQO (S_b) para cada velocidade superficial de líquido (v_s) aplicada. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO. l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s).

Concentração de íon sulfato igual a 100 mg. l^{-1} .

t(h)	v_s (cm.s $^{-1}$)					
	0,028	0,058	0,083	0,107	0,138	0,162
0,0	2232	2241	2253	2229	2241	2357
2,5	2183	*	2034	•	1832	1960
3,0	•	•	•	1814	•	•
5,0	2095	1753	1692	1497	*	1765
7,5	2059	1485	1473	1290	1400	1436
10,0	*	1265	1302	1204	1229	1259

* ponto não representativo (possivelmente, erro analítico)

• pontos que não fazem parte da curva. Devido a um erro na hora de retirar a amostra, houve esta defasagem de 30 minutos no experimento.

Aos perfis de S_b , foram ajustados linhas de tendência exponenciais, utilizando-se o aplicativo Excel 97.

As expressões, ajustadas aos pontos experimentais para cada v_s e os respectivos coeficientes de correlação do ajuste (R^2) são apresentados a seguir:

$$-v_s = 0,058 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2271,7 \cdot \exp^{-0,057 \cdot (t)} \quad (5.12)$$

$$R^2 = 0,9939$$

$$-v_s = 0,083 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2279,1 \cdot \exp^{-0,0568 \cdot (t)} \quad (5.13)$$

$$R^2 = 0,9937$$

$$-v_s = 0,107 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2170,4 \cdot \exp^{-0,0641 \cdot (t)} \quad (5.14)$$

$$R^2 = 0,9696$$

$$-v_s = 0,138 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2187,9 \cdot \exp^{-0,0588 \cdot (t)} \quad (5.15)$$

$$R^2 = 0,9925$$

$$-v_s = 0,162 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2342,5 \cdot \exp^{-0,0626 \cdot (t)} \quad (5.16)$$

$$R^2 = 0,9926$$

Os ajustes das expressões (5.12) a (5.16) aos pontos experimentais são apresentados nas Figuras 5.13 a 5.17.

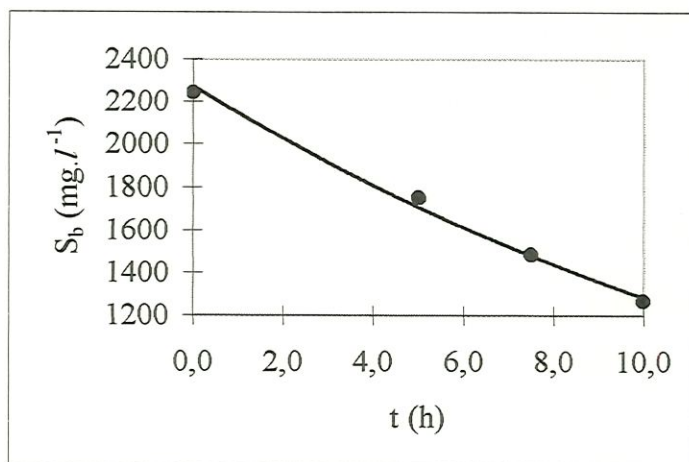


Figura 5.13: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,058 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.12) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l^{-1} .

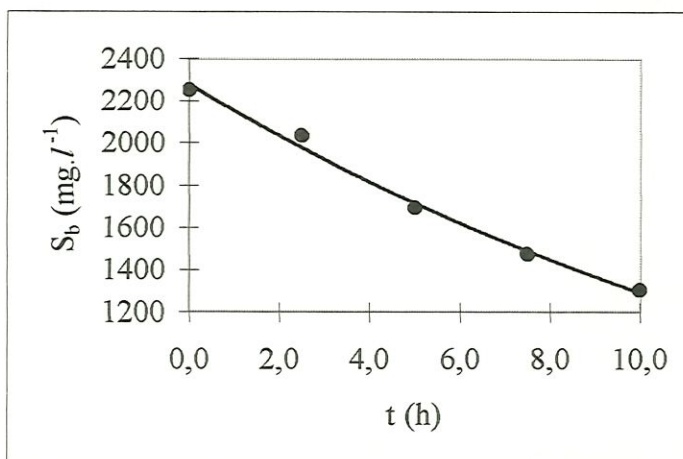


Figura 5.14: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,083 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.13) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l^{-1} .

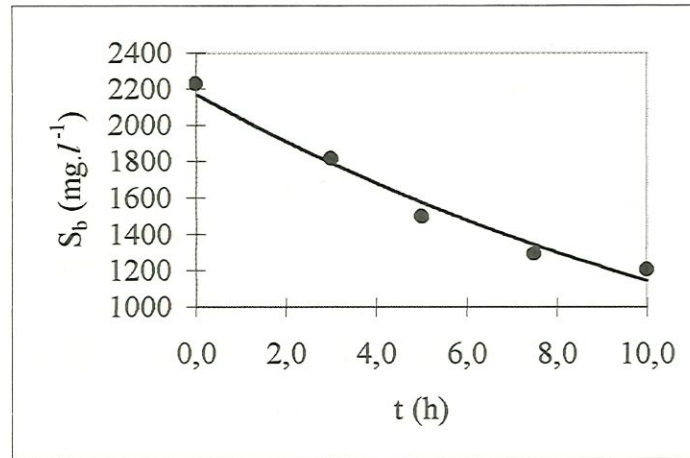


Figura 5.15: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,107 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.14) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l^{-1} .

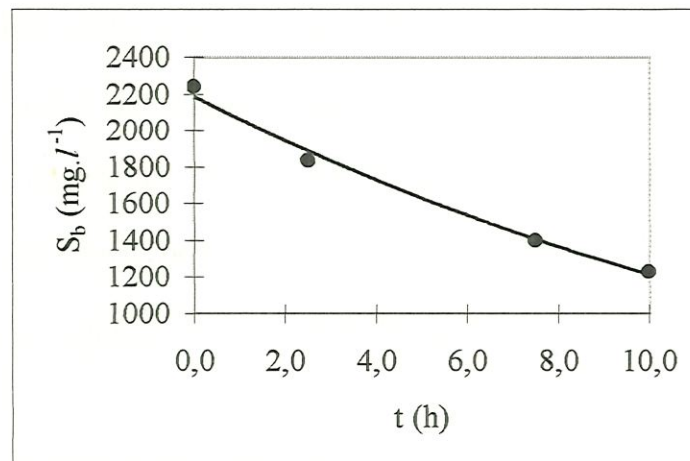


Figura 5.16: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,138 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.15) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l^{-1} .

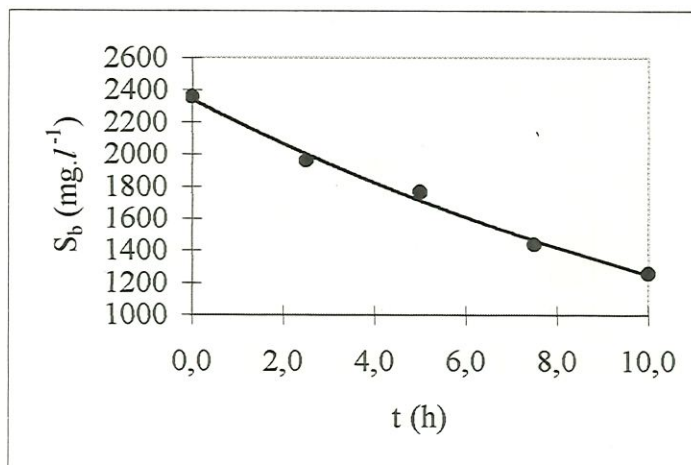


Figura 5.17: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,162 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.16) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l^{-1} .

Os perfis temporais de concentração de substrato na fase líquida permitiram estimar os parâmetros cinéticos específicos aparente de primeira ordem (K_1^{app}) para cada velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Este parâmetro pôde ser estimado através da expressão (5.3) para uma concentração de biomassa (X) de $306 \text{ mg SSV.l}^{-1}$. Esses resultados e os respectivos coeficientes de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 5.9. O perfil de K_1^{app} em função de v_s é apresentado na Figura 5.18.

Tabela 5.9: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l^{-1} .

$v_s \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	$K_1^{\text{app}} \text{ (l.mg SSV}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$	R^2
0,058	$1,86 \times 10^{-4}$	0,9939
0,083	$1,86 \times 10^{-4}$	0,9937
0,107	$2,10 \times 10^{-4}$	0,9696
0,138	$1,92 \times 10^{-4}$	0,9300
0,162	$2,05 \times 10^{-4}$	0,9926

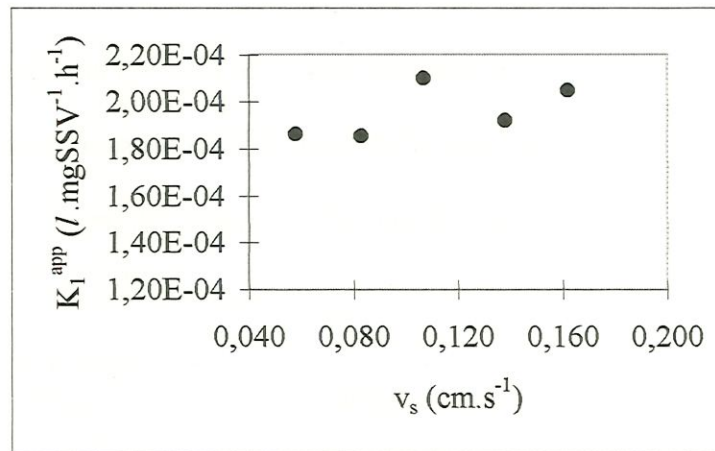


Figura 5.18: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 100 mg.l^{-1} .

Os valores de K_1^{app} não apresentaram tendência alguma à medida que se aumentou a velocidade superficial de líquido. Isso indica que a resistência à

transferência de massa na fase líquida parece não influenciar a velocidade global de reação nessa caso. O valor médio de K_1^{app} observado para relação DQO/SO₄⁻² de aproximadamente 22,59 é $(1,96 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. O pequeno desvio observado indica que o parâmetro cinético aparente não sofreu grandes variações à medida que se aumentou v_s .

5.2.3. Experimento 3 (Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l⁻¹)

Através de experimentos em reator diferencial, foram obtidos os perfis de concentração de substrato na fase líquida expressa como DQO (S_b) para cada velocidade superficial de líquido (v_s) aplicada. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO.l⁻¹ em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l⁻¹.

t(h)	$v_s \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$					
	0,046	0,070	0,094	0,119	0,159	0,182
0,0	2361	2404	2404	2398	2355	2411
2,5	2076	2063	2007	1989	2007	1921
5,0	1728	1828	1629	1679	1579	1561
7,5	1536	1561	1412	1449	1400	1431
10,0	1350	1474	1251	1337	1313	1275

Aos perfis de S_b , foram ajustados linhas de tendência exponenciais, utilizando-se o aplicativo Excel 97.

As expressões, ajustadas aos pontos experimentais para cada v_s e os respectivos coeficientes de correlação do ajuste (R^2) são apresentados a seguir:

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,046 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2356,1 \cdot \exp^{-0,0568 \cdot (t)} \\ R^2 &= 0,9949 \end{aligned} \tag{5.17}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,070 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2361,1 \cdot \exp^{-0,0503 \cdot (t)} \\ R^2 &= 0,9827 \end{aligned} \tag{5.18}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,094 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2358,5 \cdot \exp^{-0,0664 \cdot (t)} \\ R^2 &= 0,9894 \end{aligned} \tag{5.19}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,119 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2328,7 \cdot \exp^{-0,0594 \cdot (t)} \\ R^2 &= 0,9810 \end{aligned} \tag{5.20}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,159 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2292,5 \cdot \exp^{-0,0612 \cdot (t)} \\ R^2 &= 0,9601 \end{aligned} \tag{5.20}$$

$$-v_s = 0,182 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2291,9 \cdot \exp^{-0,0627 \cdot t} \quad (5.22)$$

$$R^2 = 0,9623$$

Os ajustes das expressões (5.17) a (5.22) aos pontos experimentais são apresentados nas Figuras 5.19 a 5.24.

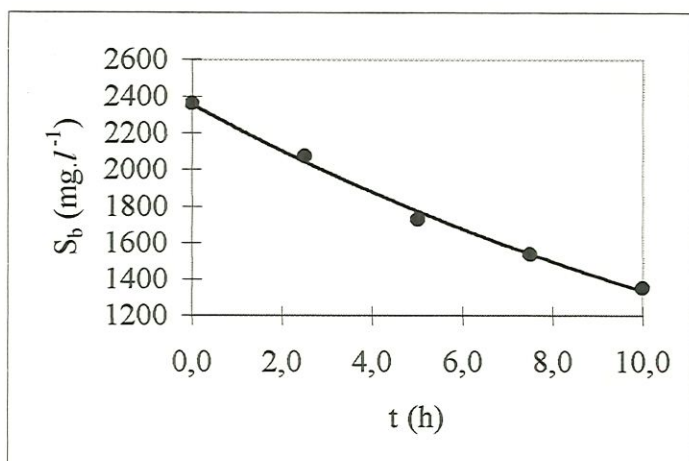


Figura 5.19: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em

função do tempo para v_s de $0,046 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.17) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1} .

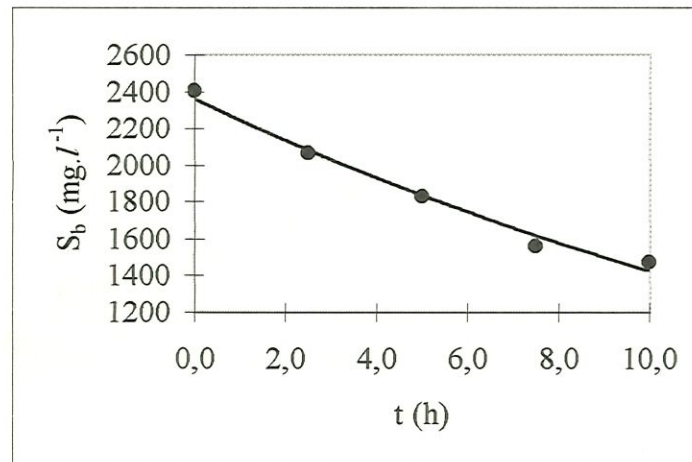


Figura 5.20: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,070 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.18) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1} .

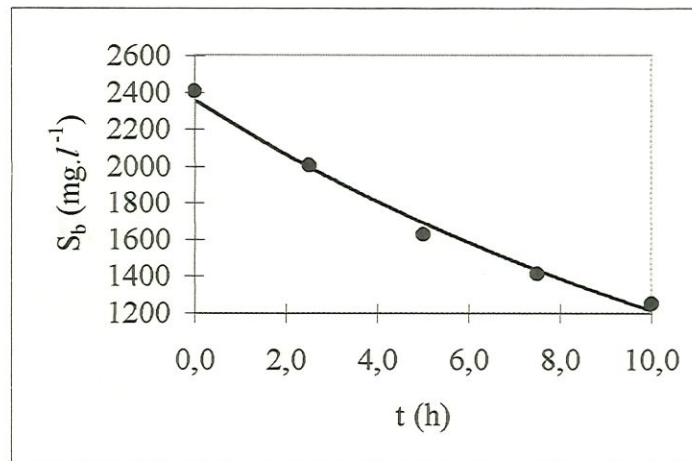


Figura 5.21: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,094 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.19) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1} .

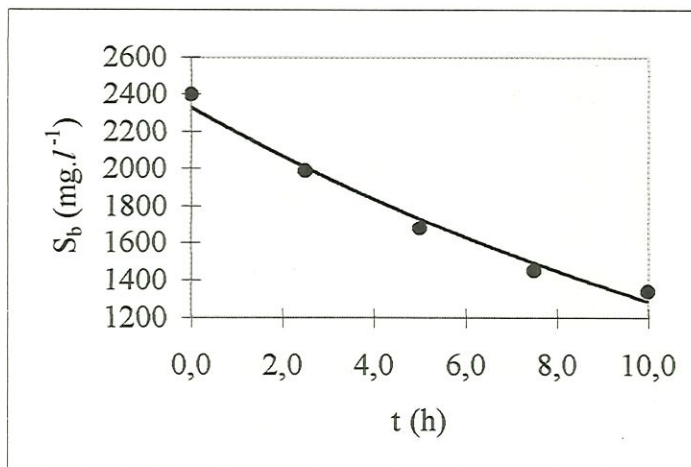


Figura 5.22: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,119 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.20) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1} .

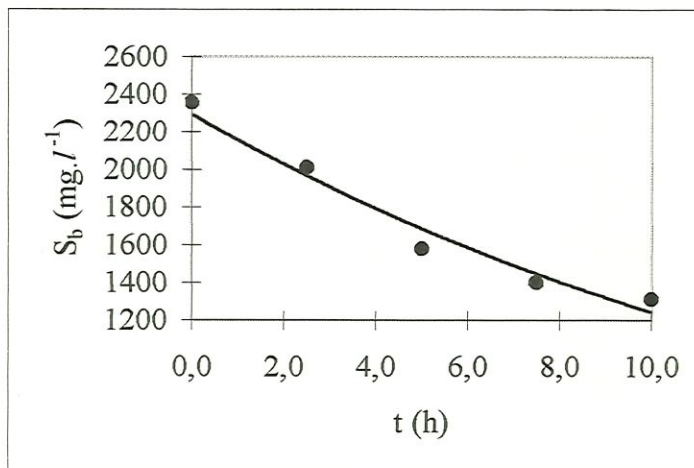


Figura 5.23: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,159 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.21) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1} .

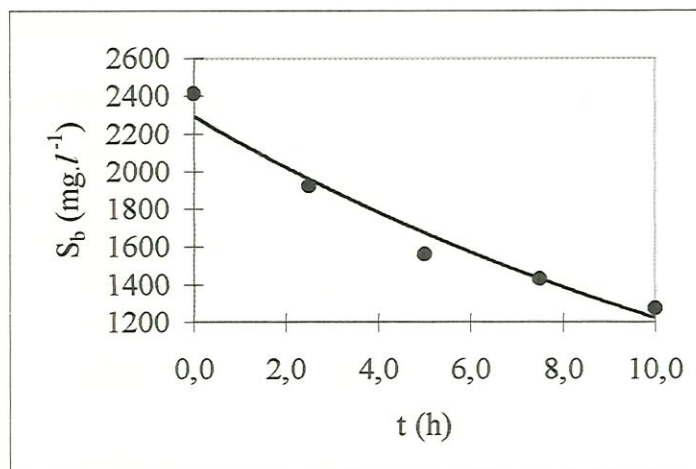


Figura 5.24: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,182 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.22) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1} .

Os perfis temporais de concentração de substrato na fase líquida permitiram estimar os parâmetros cinéticos específicos aparente de primeira ordem (K_1^{app}) para cada velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Este parâmetro pôde ser estimado através da expressão (5.3) para uma concentração de biomassa (X) de $323 \text{ mg SSV.l}^{-1}$. Esses resultados e os respectivos coeficientes de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 5.11. O perfil de K_1^{app} em função de v_s é apresentado na Figura 5.25.

Tabela 5.11: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1} .

$v_s \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	$K_1^{\text{app}} \text{ (l.mg SSV}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$	R^2
0,046	$1,76 \times 10^{-4}$	0,9949
0,070	$1,56 \times 10^{-4}$	0,9827
0,094	$2,06 \times 10^{-4}$	0,9894
0,119	$1,84 \times 10^{-4}$	0,9810
0,159	$1,89 \times 10^{-4}$	0,9601
0,182	$1,94 \times 10^{-4}$	0,9623

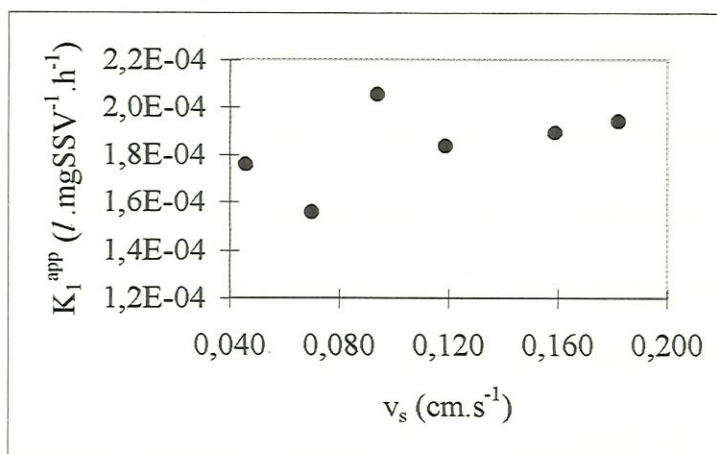


Figura 5.25: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 500 mg.l^{-1} .

Neste caso também, os valores de K_1^{app} não apresentaram tendência alguma a medida que se aumentou a velocidade superficial de líquido. Isso indica que a resistência à transferência de massa na fase líquida parece não influenciar a velocidade global de reação nessa caso. O valor médio de K_1^{app} observado para relação DQO/SO₄⁻² de aproximadamente 4,78 é de $(1,84 \pm 0,17) \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. O pequeno desvio observado indica que o parâmetro cinético aparente não sofreu grandes variações à medida que se aumentou v_s .

5.2.4. Experimento 4 (Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l⁻¹)

Através de experimentos em reator diferencial, foram obtidos os perfis de concentração de substrato na fase líquida expressa como DQO (S_b) para cada velocidade superficial de líquido (v_s) aplicada. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO.l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1} .

t(h)	$v_s \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$					
	0,042	0,065	0,086	0,107	0,144	0,166
0,0	2243	2274	2256	2274	2311	2274
2,5	1958	1877	1790	1902	1914	1945
5,0	1648	1567	1542	1617	1654	1654
7,5	1362	1319	1362	1443	1406	1493
10,0	1213	1151	1232	1356	1275	1381

Aos perfis de S_b , foram ajustados linhas de tendência exponenciais, utilizando-se o aplicativo Excel 97.

As expressões, ajustadas aos pontos experimentais para cada v_s e os respectivos coeficientes de correlação do ajuste (R^2) são apresentados a seguir:

$$-v_s = 0,042 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2258,4 \cdot \exp^{-0,063 \cdot (t)} \quad (5.23)$$

$$R^2 = 0,9947$$

$$-v_s = 0,065 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2240,4 \cdot \exp^{-0,0686 \cdot (t)} \quad (5.24)$$

$$R^2 = 0,9962$$

$$-v_s = 0,086 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2151,0 \cdot \exp^{-0,0593 \cdot (t)} \quad (5.25)$$

$$R^2 = 0,9724$$

$$-v_s = 0,107 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2193,0 \cdot \exp^{-0,0524 \cdot (t)} \quad (5.26)$$

$$R^2 = 0,9672$$

$$-v_s = 0,144 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2257,9 \cdot \exp^{-0,0599 \cdot (t)} \quad (5.27)$$

$$R^2 = 0,9898$$

$$-v_s = 0,166 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2215,0 \cdot \exp^{-0,0505 \cdot (t)} \quad (5.28)$$

$$R^2 = 0,9780$$

Os ajustes das expressões (5.23) a (5.28) aos pontos experimentais são apresentados nas Figuras 5.26 a 5.31.

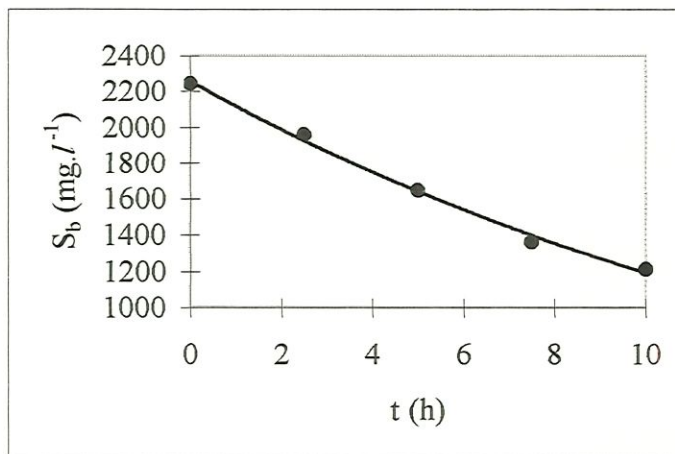


Figura 26: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,042 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.23) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1} .

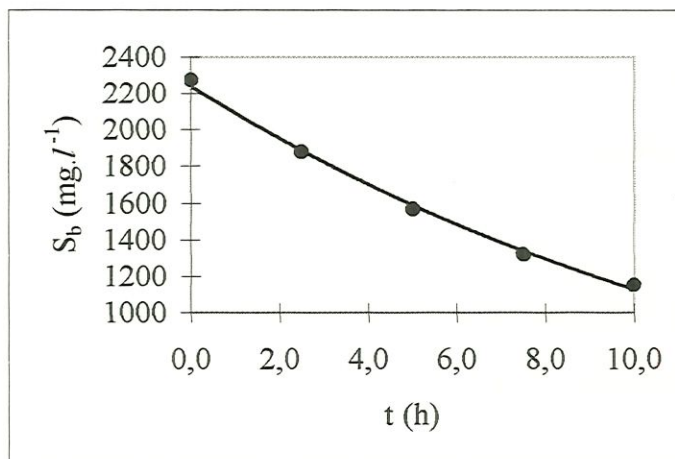


Figura 27: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,065 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.24) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1} .

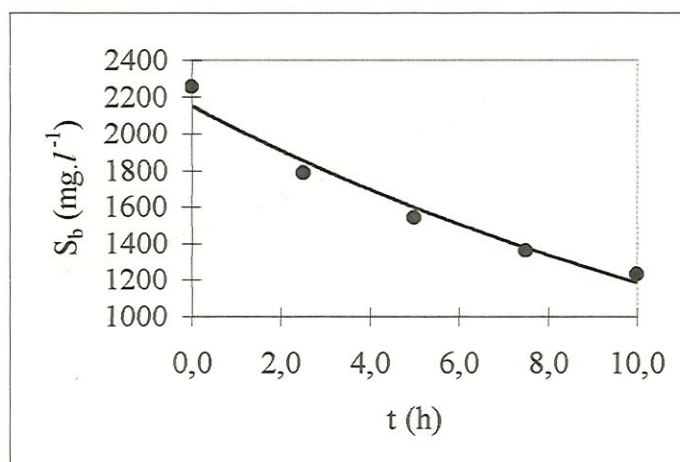


Figura 28: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,086 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.25) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1} .

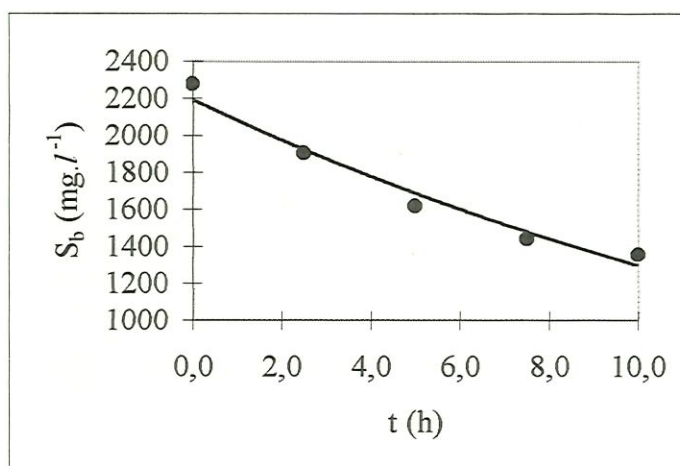


Figura 29: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,107 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.26) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1} .

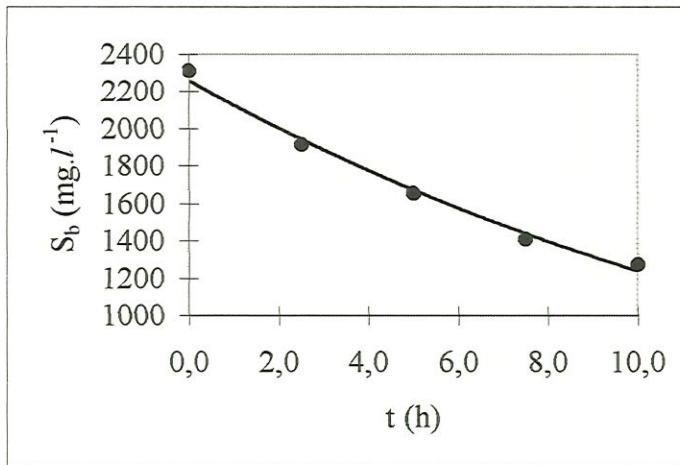


Figura 30: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em

função do tempo para v_s de $0,144 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.27) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1} .

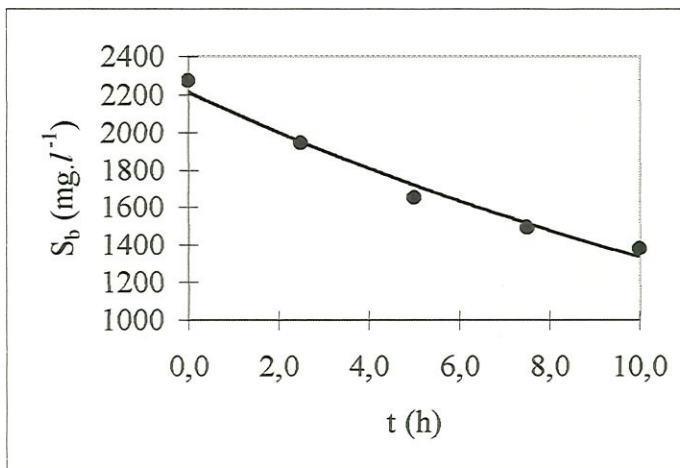


Figura 31: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em

função do tempo para v_s de $0,166 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.28) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1} .

Os perfis temporais de concentração de substrato na fase líquida permitiram

estimar os parâmetros cinéticos específicos aparente de primeira ordem (K_1^{app}) para cada velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Este parâmetro pôde ser estimado através da expressão (5.3) para uma concentração de biomassa (X) de 442 mg SSV. l^{-1} . Esses resultados e os respectivos coeficientes de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 5.13. O perfil de K_1^{app} em função de v_s é apresentado na Figura 5.32

Tabela 5.13: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg. l^{-1} .

v_s (cm. s^{-1})	K_1^{app} (l.mg SSV $^{-1}$.h $^{-1}$)	R^2
0,042	$1,44 \times 10^{-4}$	0,9947
0,065	$1,14 \times 10^{-4}$	0,9962
0,086	$1,36 \times 10^{-4}$	0,9724
0,107	$1,19 \times 10^{-4}$	0,9672
0,144	$1,34 \times 10^{-4}$	0,9898
0,166	$1,55 \times 10^{-4}$	0,9780

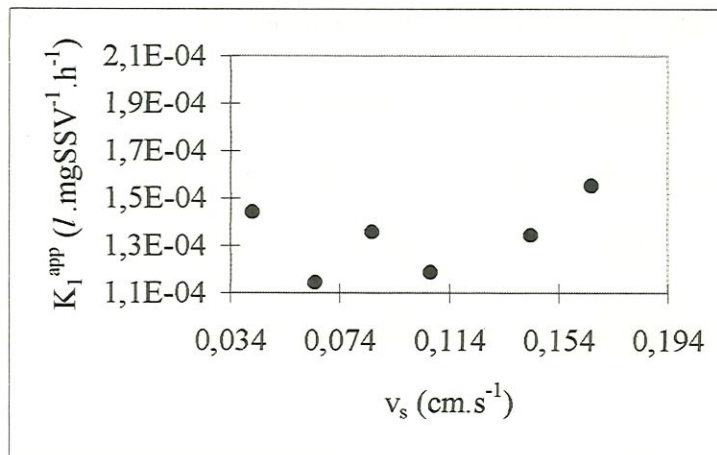


Figura 5.32: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 1000 mg.l^{-1} .

Neste caso também, os valores de K_1^{app} não apresentaram tendência a medida que se aumentou a velocidade superficial de líquido. Isso indica que a resistência à transferência de massa na fase líquida parece não influenciar a velocidade global de reação nessa caso. Considerando que o valor de K_1^{app} não variou de um experimento para outro, o valor médio de K_1^{app} observado para relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ de aproximadamente 2,27 é de $(1,34 \pm 0,15) \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$. O pequeno desvio observado indica que o parâmetro cinético aparente não sofreu grandes variações à medida que se aumentou v_s .

5.2.5. Experimento 5 (Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1})

Através de experimentos em reator diferencial, foram obtidos os perfis de concentração de substrato na fase líquida expressa como DQO (S_b) para cada velocidade superficial de líquido (v_s) aplicada. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO.l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1} .

t(h)	$v_s \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$				
	0,048	0,071	0,098	0,119	0,159
0,0	2226	2143	2226	2190	2202
2,5	2012	1973	1833	1893	1952
5,0	*	1655	1482	1524	1667
7,5	1595	1429	1274	1250	1357
10,0	1393	1226	1143	1119	1179

* ponto não representativo (possivelmente, erro analítico)

Aos perfis de S_b , foram ajustados linhas de tendência exponenciais, utilizando-se o aplicativo Excel 97.

As expressões, ajustadas aos pontos experimentais para cada v_s e os respectivos coeficientes de correlação do ajuste (R^2) são apresentados a seguir:

$$-v_s = 0,048 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2244,4 \cdot \exp^{-0,0468 \cdot (t)} \quad (5.29)$$

$$R^2 = 0,9978$$

$$-v_s = 0,071 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2188,2 \cdot \exp^{-0,0587 \cdot (t)} \quad (5.30)$$

$$R^2 = 0,9983$$

$$-v_s = 0,098 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2169,8 \cdot \exp^{-0,0679 \cdot (t)} \quad (5.31)$$

$$R^2 = 0,9850$$

$$-v_s = 0,119 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2197,8 \cdot \exp^{-0,0703 \cdot (t)} \quad (5.32)$$

$$R^2 = 0,9901$$

$$-v_s = 0,159 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2249,4 \cdot \exp^{-0,0646 \cdot (t)} \quad (5.33)$$

$$R^2 = 0,9931$$

Os ajustes das expressões (5.29) a (5.33) aos pontos experimentais são apresentados nas Figuras 5.33 a 5.37.

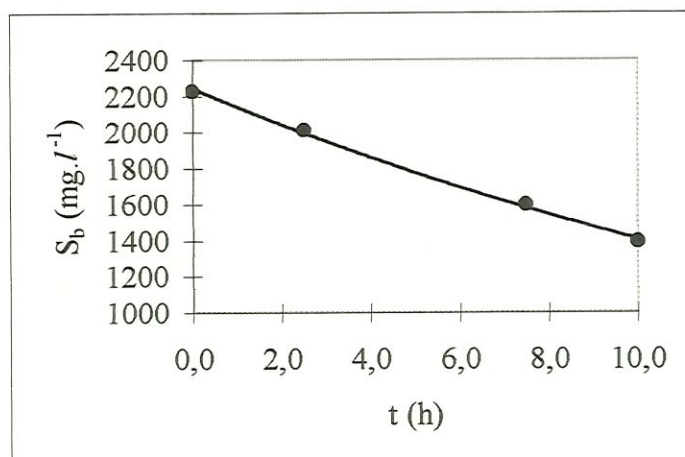


Figura 5.33: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,048 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.29) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1} .

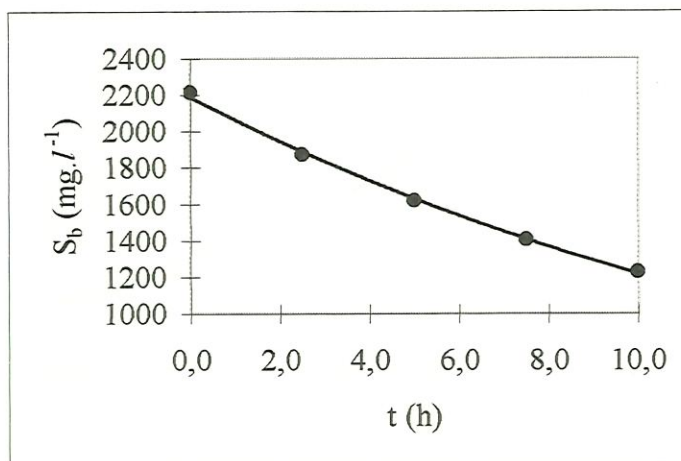


Figura 5.34: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,071 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.30) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1} .

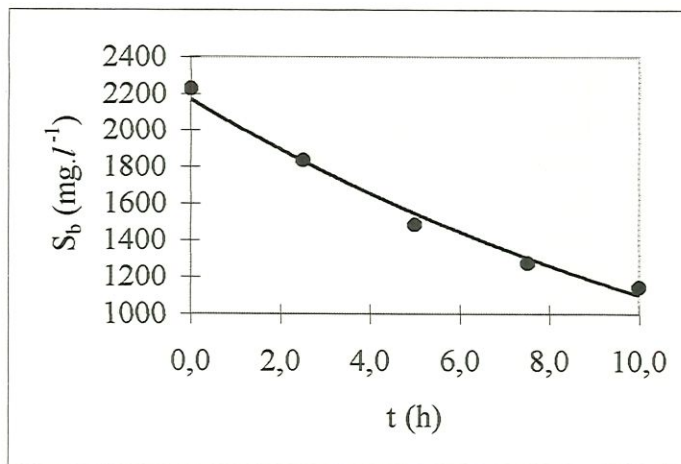


Figura 5.35: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,098 \text{ cm.s}^{-1}$ (•) e expressão (5.31) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1} .

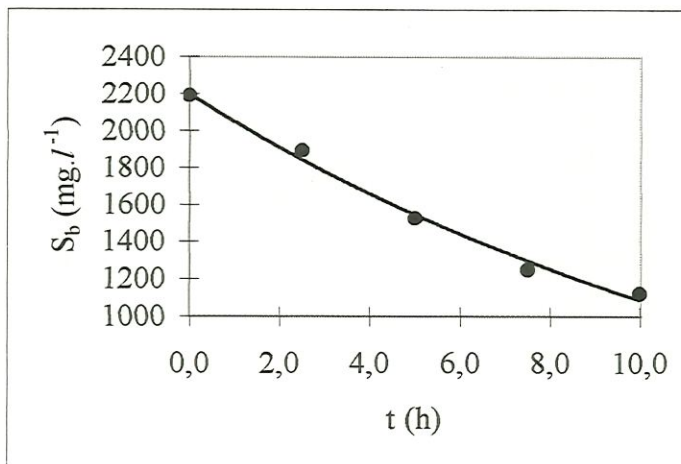


Figura 5.36: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,119 \text{ cm.s}^{-1}$ (•) e expressão (5.32) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1} .

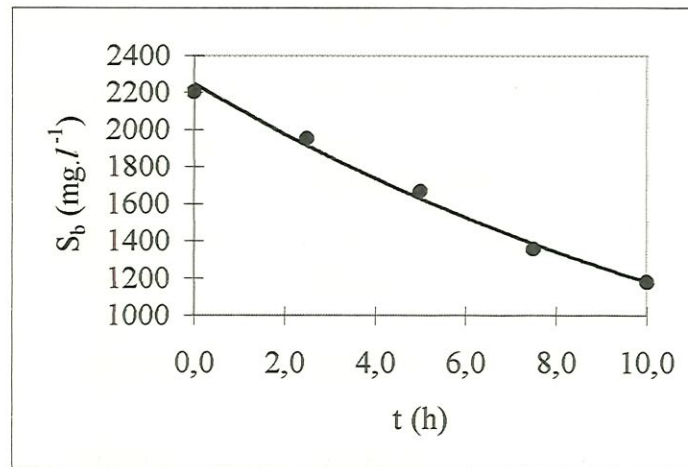


Figura 5.37: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,159 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.33) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1} .

Os perfis temporais de concentração de substrato na fase líquida permitiram estimar os parâmetros cinéticos específicos aparente de primeira ordem (K_1^{app}) para cada velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Este parâmetro pôde ser estimado através da expressão (5.3) para uma concentração de biomassa (X) de $361 \text{ mg SSV.l}^{-1}$. Esses resultados e os respectivos coeficientes de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 5.15. O perfil de K_1^{app} em função de v_s é apresentado na Figura 5.38.

Tabela 5.15: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1} .

$v_s \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	$K_1^{\text{app}} \text{ (l.mg SSV}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$	R^2
0,048	$1,30 \times 10^{-4}$	0,9978
0,071	$1,63 \times 10^{-4}$	0,9983
0,098	$1,88 \times 10^{-4}$	0,9850
0,119	$1,95 \times 10^{-4}$	0,9901
0,159	$1,79 \times 10^{-4}$	0,9931

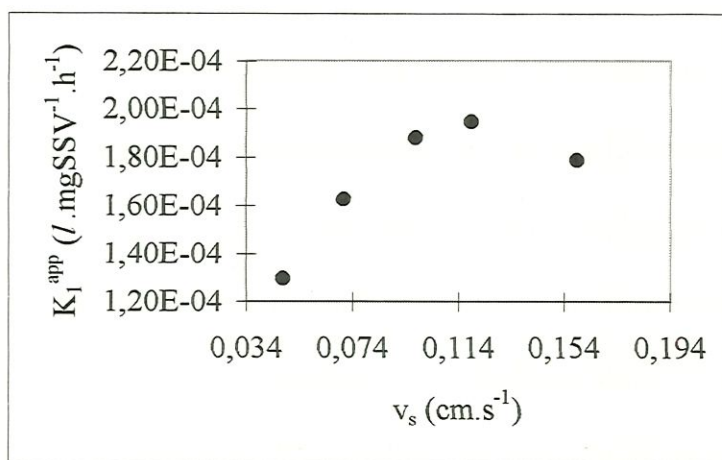


Figura 5.38: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 1750 mg.l^{-1} .

Aparentemente os valores de K_1^{app} são crescentes à medida que se aumenta a v_s até $0,119 \text{ cm.s}^{-1}$. No entanto, a pequena variação observada de um valor para outro permite considerar que não há considerável influência de v_s sobre o parâmetro K_1^{app} , para relação DQO/SO₄⁻² de 1,26, o qual apresenta valor médio de $(1,71 \pm 0,26) \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

5.2.6. Experimento 6 (Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1})

Através de experimentos em reator diferencial, foram obtidos os perfis de concentração de substrato na fase líquida expressa como DQO (S_b) para cada velocidade superficial de líquido (v_s) aplicada. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO.l^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1} .

	$v_s \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$				
$t(\text{h})$	0,033	0,042	0,068	0,094	0,120
0,0	2345	2333	2214	2226	2223
2,5	2060	1929	1833	1750	1762
5,0	1774	1631	1482	1435	1500
7,5	1524	1440	1327	1268	1345
10,0	1405	1212	1226	1071	1167

Aos perfis de S_b , foram ajustados linhas de tendência exponenciais, utilizando-se o aplicativo Excel 97.

As expressões, ajustadas aos pontos experimentais para cada v_s e os respectivos coeficientes de correlação do ajuste (R^2) são apresentados a seguir:

$$-v_s = 0,033 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2332,8 \cdot \exp^{-0,0531 \cdot (t)} \quad (5.34)$$

$$R^2 = 0,9916$$

$$-v_s = 0,042 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2293,5 \cdot \exp^{-0,0639 \cdot (t)} \quad (5.35)$$

$$R^2 = 0,9955$$

$$-v_s = 0,068 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2132,3 \cdot \exp^{-0,0602 \cdot (t)} \quad (5.36)$$

$$R^2 = 0,9649$$

$$-v_s = 0,094 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2143,6 \cdot \exp^{-0,0714 \cdot (t)} \quad (5.37)$$

$$R^2 = 0,9861$$

$$-v_s = 0,120 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2129,8 \cdot \exp^{-0,0624 \cdot (t)} \quad (5.38)$$

$$R^2 = 0,9798$$



Os ajustes das expressões (5.34) a (5.38) aos pontos experimentais são apresentados nas Figuras 5.39 a 5.43.

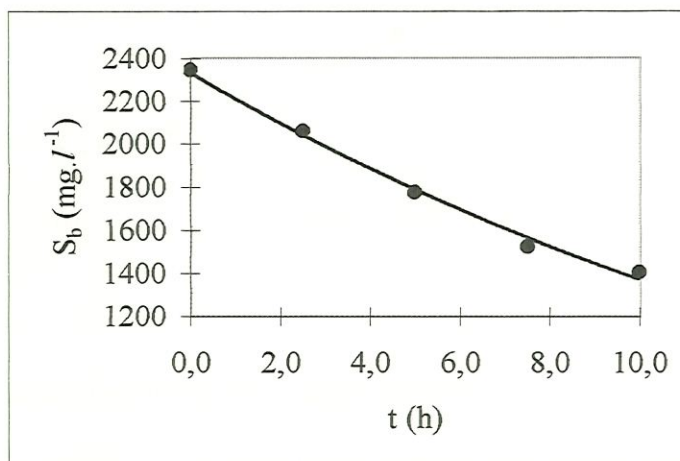


Figura 5.39: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,033 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.34) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1} .

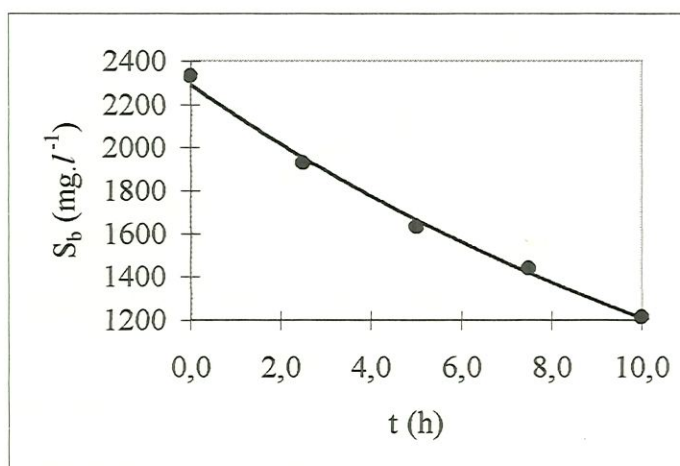


Figura 5.40: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,042 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.35) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1} .

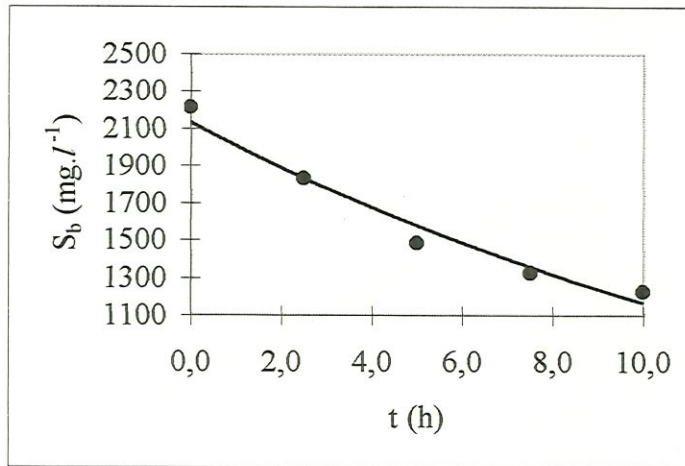


Figura 5.41: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,068 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.36) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1} .

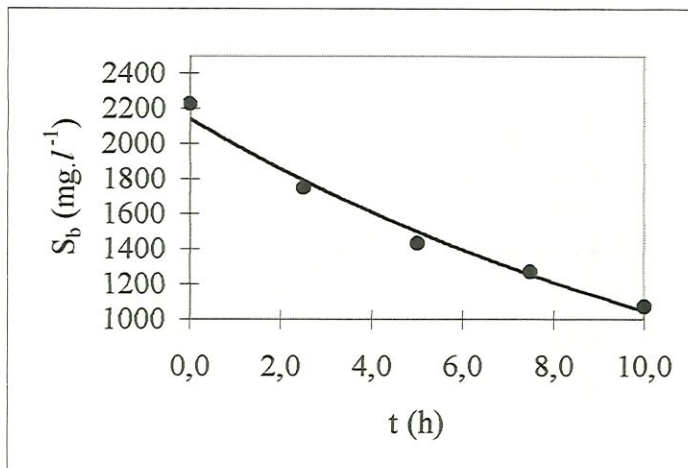


Figura 5.42: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,094 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.37) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1} .

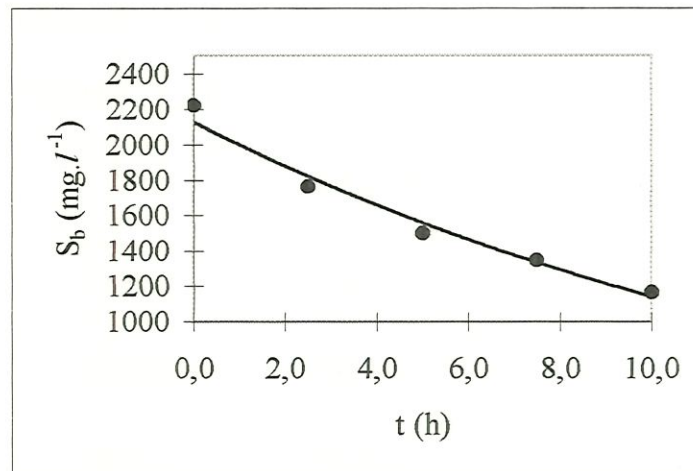


Figura 5.43: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,120 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.38) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1} .

Os perfis temporais de concentração de substrato na fase líquida permitiram estimar os parâmetros cinéticos específicos aparente de primeira ordem (K_1^{app}) para cada velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Este parâmetro pôde ser estimado através da expressão (5.3) para uma concentração de biomassa (X) de $361 \text{ mg SSV.l}^{-1}$. Esses resultados e os respectivos coeficientes de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 5.17. O perfil de K_1^{app} em função de v_s é apresentado na Figura 5.44

Tabela 5.17: Parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética tipo primeira ordem em função da velocidade superficial de líquido (v_s) e coeficientes de correlação (R^2) para cada estimativa. Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1} .

$v_s \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	$K_1^{\text{app}} \text{ (l.mg SSV}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$	R^2
0,033	$1,32 \times 10^{-4}$	0,9916
0,042	$1,59 \times 10^{-4}$	0,9955
0,068	$1,50 \times 10^{-4}$	0,9649
0,094	$1,78 \times 10^{-4}$	0,9861
0,120	$1,55 \times 10^{-4}$	0,9798

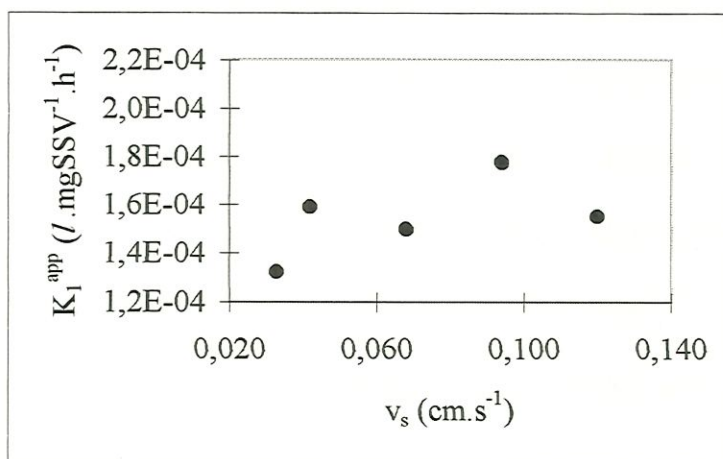


Figura 5.44: Variação dos parâmetros cinéticos de primeira ordem aparentes com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial. Concentração de íon sulfato igual a 2800 mg.l^{-1} .

Neste caso também, os valores de K_1^{app} não apresentaram tendência a medida que se aumentou a velocidade superficial de líquido. Isso indica que a resistência à transferência de massa na fase líquida parece não influenciar a velocidade global de reação nessa caso. Considerando que o valor de K_1^{app} não variou de um experimento para outro, o valor médio de K_1^{app} observado para relação DQO/SO₄⁻² de, aproximadamente, 0,81 é de $(1,55 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. O pequeno desvio observado indica que o parâmetro cinético aparente não sofreu grandes variações à medida que se aumento v_s .

5.2.7. Experimento 7 (Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l⁻¹)

Neste experimento modelo que melhor representou o comportamento do sistema estudado, foi o de ordem zero. Para tanto, foram realizados diversos estudos, correlacionando os dados obtidos com o emprego de gráficos, tabelas e equações matemáticas, através de programa computacional Excel 97.

Através de experimentos em reator diferencial, foram obtidos os perfis de concentração de substrato na fase líquida expressa como DQO (S_b) para cada velocidade superficial de líquido (v_s) aplicada. Esses resultados são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18: Concentração de substrato na fase líquida (S_b) em mg DQO.L^{-1} em função do tempo experimental para diferentes velocidades superficiais de líquido (v_s). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.L^{-1} .

t(h)	$v_s \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$							
	0,023	0,033	0,046	0,070	0,070	0,070	0,070	0,102
0,0	2150	2140	2205	2173	2150	2200	2130	21190
2,5	*	*	2030	2050	2060	*	*	2120
5,0	202	1950	1965	2030	2000	2060	2000	2010
7,5	1870	1800	1875	1940	1880	1915	1880	1970
10,0	1790	1730	1765	1774	1780	1780	1760	1800

* ponto não representativo (possivelmente, erro analítico)

Aos perfis de S_b , foram ajustadas expressões lineares (ordem zero), utilizando-se o aplicativo Excel 97. As expressões, ajustadas aos pontos experimentais para cada v_s e os respectivos coeficientes de correlação do ajuste (R^2) são apresentados a seguir:

$$-v_s = 0,023 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2165,1 - 36,914.(t) \quad (5.39)$$

$$R^2 = 0,9719$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,033 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2142,9 - 42,286.(t) \\ R^2 &= 0,9887 \end{aligned} \tag{5.40}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,046 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2175 - 41,4.(t) \\ R^2 &= 0,9749 \end{aligned} \tag{5.41}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,070 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2175 - 36,32.(t) \\ R^2 &= 0,9392 \end{aligned} \tag{5.42}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,070 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2158 - 36,8.(t) \\ R^2 &= 0,9897 \end{aligned} \tag{5.43}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,070 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2223,7 - 41,77.(t) \\ R^2 &= 0,9666 \end{aligned} \tag{5.44}$$

$$\begin{aligned} -v_s &= 0,070 \text{ cm.s}^{-1} \\ S_b &= 2148,9 - 36,686.(t) \\ R^2 &= 0,9726 \end{aligned} \tag{5.45}$$

$$-v_s = 0,102 \text{ cm.s}^{-1}$$

$$S_b = 2204 - 37,2.(t) \quad (5.46)$$

$$R^2 = 0,9623$$

Os ajustes das expressões (5.39) a (5.46) aos pontos experimentais são apresentados nas Figuras 5.45 a 5.52.

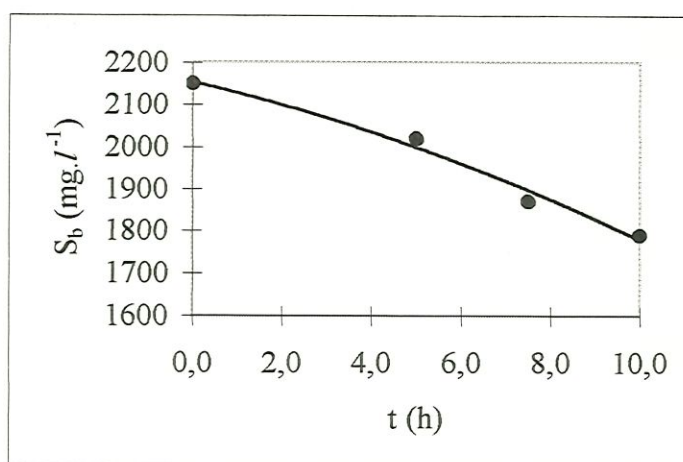


Figura 5.45: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,023 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.39) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} .

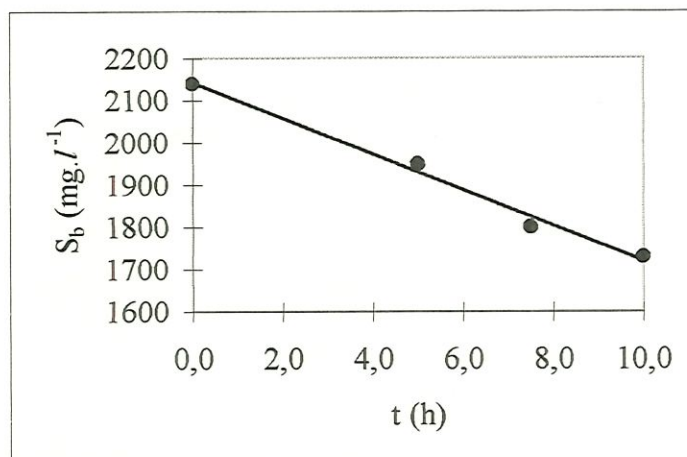


Figura 5.46: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,033 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.40) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} .

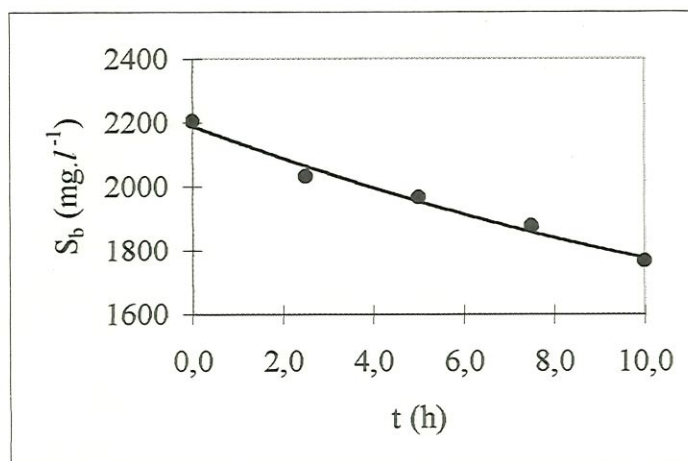


Figura 5.47: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,046 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.41) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} .

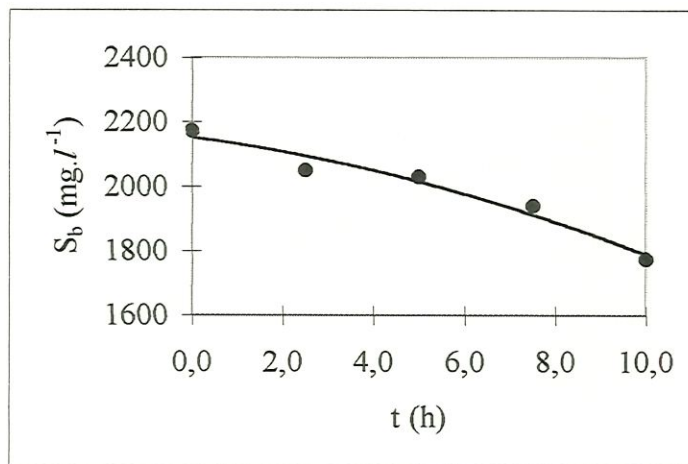


Figura 5.48: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,070 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.42) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} .

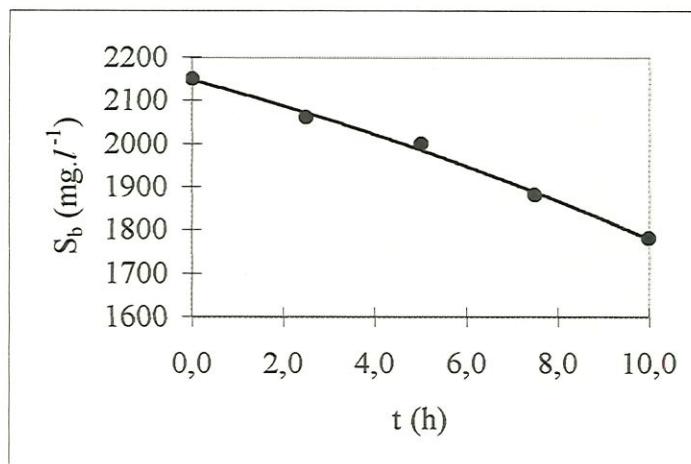


Figura 5.49: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,070 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.43) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} .

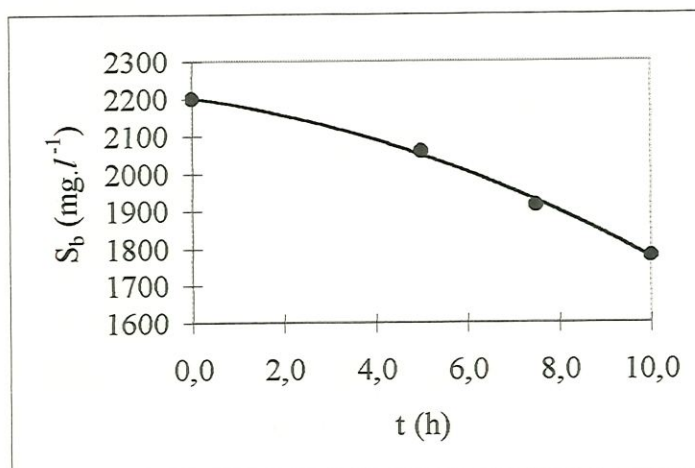


Figura 5.50: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,070 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.44) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} .

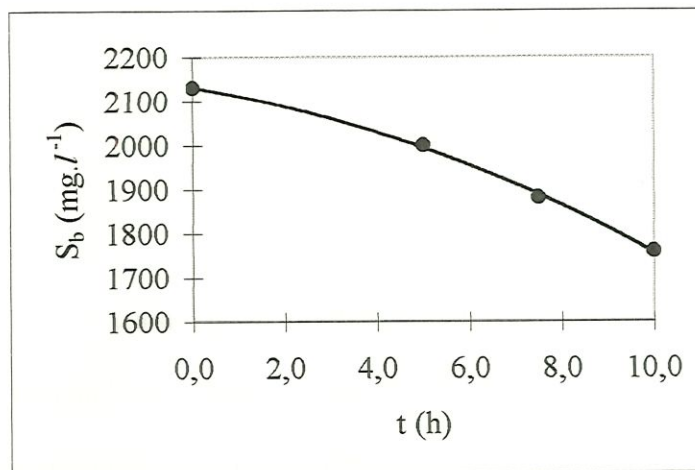


Figura 5.51: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,070 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.45) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} .

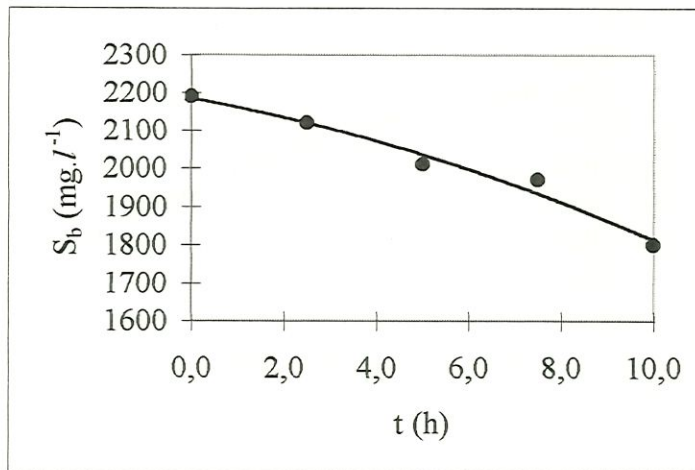


Figura 5.52: Perfil experimental de concentração de substrato na fase líquida (S_b) em função do tempo para v_s de $0,102 \text{ cm.s}^{-1}$ (●) e expressão (5.46) ajustada (—).

Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} .

Os valores dos parâmetros cinéticos aparentes de ordem zero (K_0^{app}) foram obtidos para cada v_s pela regressão:

$$S_b = S_{b0} - K_0^{\text{app}} \cdot (t) \quad (5.47)$$

onde: S_{b0} é a concentração inicial de substrato no meio líquido.

Substituindo a expressão (5.47) na expressão do balanço em reator de batelada (4.1), O parâmetro cinético específico aparente de ordem zero K_0^{app} , para concentração de biomassa em relação ao volume pode ser obtido através da relação:

$$K_0^{\text{app}} = \frac{K_0^{\text{app}}}{X} \quad (5.48)$$

onde: X é a concentração celular em relação ao volume líquido do sistema.

Esses resultados e os respectivos coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 5.19. O perfil de K_0^{app} para concentração de biomassa em relação ao volume líquido do sistema (X) de $400 \text{ mg SSV.l}^{-1}$, em função de v_s é apresentado na Figura 5.53.

Tabela 5.19: Valores dos parâmetros cinéticos aparentes de ordem zero K_0^{app} em função da velocidade superficial de líquido (v_s) aplicada ao reator diferencial e os coeficientes de correlação (R^2). Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l^{-1} .

$v_s \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	K_0^{app} ($\text{mg DQO.mg SSV}^{-1}.\text{l}^{-1}$)	R^2
0,023	$2,30 \times 10^{-4}$	0,9719
0,033	$2,65 \times 10^{-4}$	0,9887
0,046	$2,60 \times 10^{-4}$	0,9749
0,070	$2,28 \times 10^{-4}$	0,9392
0,070	$2,30 \times 10^{-4}$	0,9897
0,070	$2,60 \times 10^{-4}$	0,9666
0,070	$2,30 \times 10^{-4}$	0,9726
0,102	$2,32 \times 10^{-4}$	0,9623

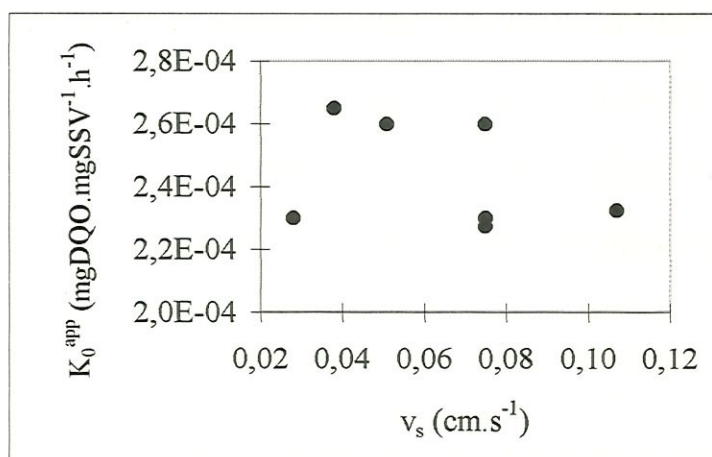


Figura 5.53: Variação dos parâmetros cinéticos específicos aparentes de ordem zero

K_0^{app} com a velocidade superficial de líquido aplicada ao reator diferencial.

Concentração de íon sulfato igual a 5500 mg.l⁻¹.

As velocidades superficiais de líquido parecem não influenciar a velocidade global de conversão observada nos experimentos anteriores

O valor médio do parâmetro cinético de ordem zero K_0^{app} , para relação DQO/SO₄⁻² de, aproximadamente, 0,39 é $(2,42 \pm 0,16) \times 10^{-4}$ mg DQO.mg SSV⁻¹.h⁻¹.

O parâmetro cinético de ordem zero K_0^{app} é aparente pois trata-se de um sistema reacional heterogêneo, no qual os fenômenos de transferência de massa e cinéticos são os responsáveis pela conversão global. Dessa forma, o parâmetro K_0^{app} expressa não só a cinética bioquímica, como também as resistências à transferência de massa na fase líquida e na fase sólida.

É interessante notar que, para relação DQO/SO₄⁻² de 0,39, a tendência cinética é diferente da observada para as outras condições experimentais. Nesse caso, a velocidade global de conversão da matéria orgânica independe da concentração de matéria orgânica presente no sistema. Tal comportamento pode ser explicado pela

possível modificação da população microbiana aderida à espuma de poliuretano no reator.

5.3. Discussão Geral

Para o experimento sem adição de sulfato, houve influência significativa de transferência de massa na fase líquida sobre a velocidade global de conversão.

A transferência de massa parece não ter influenciado as velocidades globais de reação quando a água residuária continha sulfato. Nesses casos, a limitação da velocidade global foi estabelecida pela reação bioquímica e pela transferência na fase sólida, não permitindo que os coeficientes intrínsecos pudessem ser estimados pelo método experimental utilizado.

Os diferentes comportamentos observados para os experimentos com e sem sulfato podem ser explicados pela grande diferença do sistema reacional como um todo, ou seja, a biomassa presente em tais sistemas era muito distinta, gerando resultados também distintos.

Nos experimentos com DQO/SO_4^{-2} variando de 22,59 a 0,81, a biomassa pode ter apresentado composição similar, porém com variações nas proporções. Nestes casos, o mesmo modelo cinético (1ª ordem) representou bem as velocidades de consumo de matéria orgânica. Já para o experimento com a relação DQO/SO_4^{-2} de 0,39, a composição da biomassa provavelmente sofreu alteração significativa em relação aos demais experimentos, resultando em variação no comportamento cinético.

Os valores das constantes cinéticas aparentes de 1ª ordem, para os

experimentos com relação DQO/SO_4^{-2} de 22,59 a 0,81, são apresentados na Tabela 5.20.

Tabela 5.20: Parâmetros cinéticos aparentes de 1ª ordem para os experimentos com relação DQO/SO_4^{-2} variando de 22,59 a 0,81.

DQO/SO_4^{-2}	K_1^{app} ($l.mg\ SSV^{-1}.h^{-1}$)
22,59	$1,96 \times 10^{-4}$
4,78	$1,84 \times 10^{-4}$
2,27	$1,34 \times 10^{-4}$
1,26	$1,71 \times 10^{-4}$
0,81	$1,55 \times 10^{-4}$

Pode-se observar que o valor de K_1^{app} diminui à medida que se diminui a relação DQO/SO_4^{-2} . Esta discussão é feita desconsiderando o ponto referente à relação DQO/SO_4^{-2} de 2,27 que apresentou, valor mais baixo, provavelmente devido à concentração elevada de SSV obtida, que foi muito superior à apresentada nos outros experimentos. É provável que a amostra coletada não tenha sido significativa, ou que tenha havido algum tipo de interferência involuntária na medida.

Os valores de K_1^{app} foram correlacionados com a DQO/SO_4^{-2} da seguinte forma:

$$K_1^{app} = 1,96 \times 10^{-4} \cdot \frac{\left(\frac{DQO}{SO_4^{-2}} \right)}{0,205 + \left(\frac{DQO}{SO_4^{-2}} \right)} \quad (5.48)$$

$$R^2 = 0,9713$$

A expressão (5.48) ajustada aos pontos experimentais é apresentada na Figura 5.54.

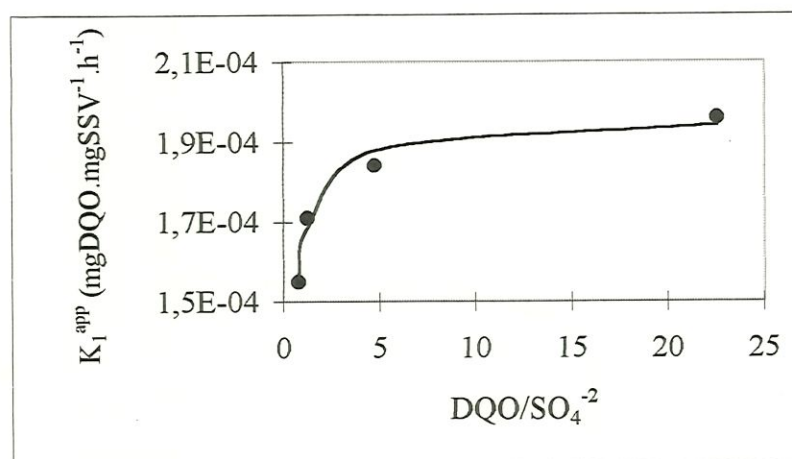


Figura 5.55: Correlação da variação dos parâmetros cinéticos aparentes de 1ª ordem para os experimentos com relação DQO/SO₄⁻² variando de 22,59 a 0,81.

A expressão (5.48) é válida apenas para a faixa de relação DQO/SO₄⁻² estudada. Sua extrapolação para valores menores ou maiores geraria dados incorretos. Por exemplo, para relação DQO/SO₄⁻² de 0,39 seria previsto um valor de K₁^{app} de 1,28x10⁻⁴ l.mg SSV⁻¹.h⁻¹. No entanto, o modelo cinético de 1ª ordem não pode ser ajustado aos dados que seguirem tendência de cinética de ordem zero.

O aumento do parâmetro aparente com a relação DQO/SO₄⁻² segue tendência hiperbólica, de acordo com os dados obtidos experimentalmente. Neste caso, a velocidade global de reação sofre maior influência para relações DQO/SO₄⁻² menores que 5, provavelmente devido à presença de concentrações de sulfeto mais altas nessas condições, inibindo a metanogênese e causando desequilíbrio no processo anaeróbio de conversão.

A tendência de aumento de K_1^{app} com a relação DQO/SO_4^{-2} é acompanhada pela tendência de aumento da eficiência da remoção de matéria orgânica no reator horizontal, conforme Tabela 5.1, à medida que se aumenta tal relação, conforme Figura 5.55.

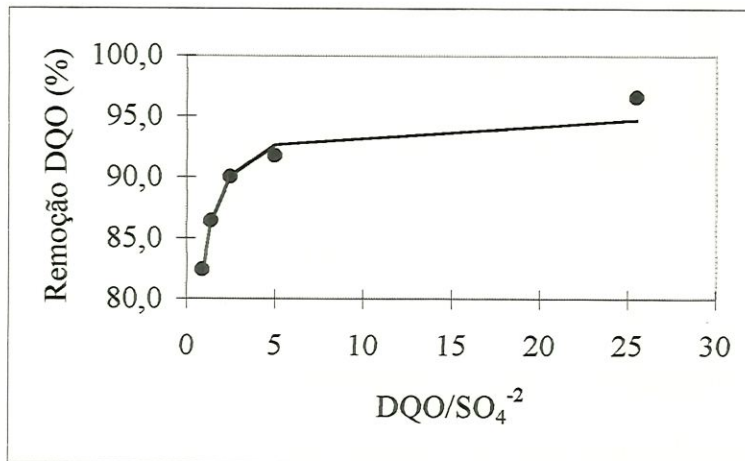


Figura 5.56: Correlação da variação da remoção de matéria orgânica para os experimentos com relação DQO/SO_4^{-2} variando de 22,59 a 0,81.

Dessa forma, à medida que se aumenta a relação DQO/SO_4^{-2} observa-se aumento na velocidade global de conversão (previstos pelos estudos cinéticos), com conseqüente aumento da eficiência de conversão de matéria orgânica no reator horizontal, como mostra a expressão:

$$\text{Eficiência} = 95,24 \cdot \frac{\left(\frac{DQO}{SO_4^{-2}} \right)}{0,143 + \left(\frac{DQO}{SO_4^{-2}} \right)} \quad (5.49)$$

$$R^2 = 0,9752$$

As tendências de aumento de K_1^{app} e de aumento na eficiência da remoção de matéria orgânica, no reator horizontal, com a relação DQO/SO_4^{-2} , foram similares como seria esperado. O aumento na eficiência segue o aumento na velocidade de conversão da matéria orgânica.

Para a relação DQO/SO_4^{-2} 0,39, observou-se influência significativa na eficiência de remoção de matéria orgânica no reator horizontal. Pode-se afirmar que, para essa relação, houve alteração na cinética do processo, que passou a ser de ordem zero, ou seja, independente da concentração de matéria orgânica.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sob condições experimentais, através da operação do reator horizontal e dos ensaios cinéticos realizados permitiram concluir que:

⇒ O reator horizontal apresentou bom desempenho na remoção de matéria orgânica, mesmo a altas concentrações de sulfato, apresentando eficiência de 96,6 % para experimento sem adição de sulfato.

⇒ Para relações de DQO/SO_4^{-2} variando de 25,5 a 0,88, as eficiências de remoção de matéria orgânica variaram de 96,6% a 82,4%, com concentração de ácidos voláteis praticamente constante e, para a relação DQO/SO_4^{-2} de 0,47, houve inibição na velocidade global de conversão de matéria, chegando-se à eficiência de 51,6%, com um aumento da concentração de ácidos voláteis.

⇒ A eficiência de conversão de matéria orgânica e as relações DQO/SO_4^{-2} variando de 25,5 a 0,88, foram correlacionadas seguindo uma função hiperbólica, conforme mostra a expressão (5.49).

⇒ A concentração de biomassa aderida ao material suporte sofreu poucas variações, mantendo-se em 22949 ± 3259 mg SSV/l. A relação $CH_4:CO_2$, não apresentou alteração significativa durante toda a operação do reator, mesmo com o aumento da alcalinidade a bicarbonato gerada pela remoção de sulfato.

⇒ O método desenvolvido por ZAIAT et al. (1997) para estimativa dos parâmetros cinéticos, utilizando reator diferencial mostrou-se simples e de fácil execução.

⇒ O valor do parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem K_1 para o experimento sem adição de sulfato, foi estimado em $1,26 \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

⇒ Os valores dos parâmetros cinéticos de primeira ordem K_1^{app} observados para relações $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ (22,59; 4,78; 2,27; 1,26 e 0,81) foram: $1,96 \times 10^{-4}$; $1,84 \times 10^{-4}$; $1,34 \times 10^{-4}$; $1,71 \times 10^{-4}$ e $1,55 \times 10^{-4} \text{ l.mg SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente, os quais apresentaram pequeno desvio, ou seja, não sofrendo grandes variações à medida que se aumentou v_s .

⇒ O valor de K_1^{app} diminuiu à medida que se diminuiu a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$, desconsiderando o ponto referente à relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ de 2,27 que apresentou, valor mais baixo, provavelmente devido à concentração elevada de SSV obtida. Os valores de K_1^{app} foram correlacionados com a $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$, seguindo uma função hiperbólica, conforme expressão (5.48).

⇒ O valor do parâmetro cinético de ordem zero K_0^{app} , para relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ de, aproximadamente, 0,39 foi de $2,42 \times 10^{-4} \text{ mg DQO.mg SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, G.K., DONNELLY, T., McKEOWN, K.J. (1982) Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Process Biochemistry*. July/August:28-41
- APHA; AWWA; WPCF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, American Public Health Association, Washington.
- ATKINSON, B. & MAVITUNA, F. (1987) *Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook*, Stockton Press, London.
- ATKINSON, B. (1974) *Biochemical Reactors*, Pion Limited, London.
- BAILEY, J.E., & OLLIS, D.F. (1986) *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2nd edition. McGraw-Hill, New York.
- BRINGI, V. & DALE, B.E. (1990) Experimental and Theoretical Evidence for Convective Nutrient Transport in an Immobilized Cell Support. *Biotechnology Progress*, 6(3):205-209.
- BUISMAN, C.J.N., IJSPEERT, P., HOL, A., JANSSEN, A.J.H., TEN HAGEN, R., LETTINGA, G. (1990) Optimization of Sulphur Production in a Biotechnological Sulphide Removing Reactor. *Biotechnology and Bioengineering*. 35:813 - 828

LOAIZA

- CADAVID, D.E.L. (1997) Avaliação do Efeito da Relação DQO/SULFATO no Desempenho de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) Tratando Substrato Sintético. Dissertação (Mestrado – Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 102p.
- CADAVID, D.E.L., ZAIAT, M., FORESTI, E. (1999) Performance of Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor Treating Synthetic Substrate Subjected to Decreasing COD to Sulfate Ratios. *Water Science and Technology*, 39(10-11):99-106.
- CALLADO, N.H. (1992) Estudo da toxicidade do sulfeto em reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB). São Carlos, 1992. Dissertação (Mestrado - Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 153p.
- CALLADO, N.H., FORESTI, E. (1992) Response of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactor to Increasing Sulfate Concentrations. In: *Proceedings of the 47th Industrial Waste Conference*. Purdue University. Lewis Publishers. pp. 437 - 444.
- CHERNICHARO, C.A.L. (1997) Reatores Anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). 246p.
- CHOI, E. & RIM, J.M. (1991) Competition and Inhibition of Sulfate Reducers and Methane Producers in Anaerobic Treatment. *Water Science and Technology*, 23:1259-1264.
- COLLERAN, E., FINNEGAN, S., LENS, P. (1994) Anaerobic Treatment of Sulfate - Containing Waste Streams. Department of Microbiology University College. Galway. Republic of Ireland.

DILALLO, R. & ALBERTSON, O.E. (1961) Volatile Acids by Direct Triation. Journal WPCF, 33:356-365.

FORESTI, E. (1994) Fundamentos do Processo de Digestão Anaeróbia. São Carlos, Departamento de hidráulica e Saneamento - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VanHAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. (1999). Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. IN: Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. J.R. Campos (Coordenador). ABES. 435p.

HANSEN, A.T. (1994) Metabolism of Sulfate-Reducing Prokaryotes. Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands, 66:165-185.

ISA, Z., GRUSENMEYER, S. e VERSTRAETE, W. (1986) Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-Rate Anareobic Digestion: Technical Aspects. Applied and Environmental Microbiology vol 51, nº 3, pp. 572 - 579.

ISA, Z., GRUSENMEYER, S. e VERSTRAETE, W. (1986b) Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-Rate Anareobic Digestion: Technical Aspects. Applied and Environmental Microbiology vol 51, nº 3, pp. 580 - 587.

KUS, F. & WIESMANN, U. (1995) Degradation Kinetics of Acetate and Propionate by Immobilized Anaerobic Mixed Cultures. Water Research, 29(6): 1437-1443.

LENS, P.N.L., VISSER, A., JANSSEN, A.J.H. HULSHOFF POL, L.W., LETTINGA, G. (1998) Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. Critical Reviews in Environmental Science and technology, 28(1):pp. 41-88.

- McCARTNEY, D.M.; OLESZKIEWICZ, J.A. (1991). Sulfide Inhibition os Anaerobic Degradation of Lactate and Acetate. *Water Res. (G.B.)*, Vol 25, n° 2, pp 203-209.
- McCARTNEY, D.M.; OLESZKIEWICZ, J.A. (1993) Competition between Methanogens and Sulfate Reducers; Effect of COD:Sulfate ratio and acclimation. *Water Environment Research*. Vol 65, n° 5, pp 655-664.
- MONTENEGRO, M.A.P. (1994) Avaliação da Comunidade Microbiana em Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) Submetido a Aumentos Progressivos da Concentração do Íon Sulfato. São Carlos. Dissertação (Mestrado - Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 186p.
- NIELSEN, P.H. (1987) Biofilm Dynamics and Kinetics during High-Rate Sulfate Reduction under Anaerobic Conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 53(1):27-32.
- OUDE ELFERINK, S.J.W.H (1998) Sulfate-reducing Bacteria in Anaerobic Bioreactors. Holanda. P.h.D Thesis, The University of Wageningen, The Netherlands, 135p.
- PERRY, R.H. & CHILTON, C.C. (1985) *Chemical Engineers Handbook*. 50th ed., McGraw-Hill, New York.
- PAULA Jr., D.R. (1992) Toxicidade em reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB): Efeitos do aumento progressivo na concentração inicial de sulfeto. São Carlos, 1992. Tese (Doutorado - Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 154p.

- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986) Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestions of High-Strength Wastes. *Journal WPCF*, 58: 406-411.
- RYU, D.D.Y.; KIM, H.S.; HISAHARU, T. (1984) Intrinsic Fermentation Kinetic Parameters of Immobilized Yeast Cells, *Journal of Fermentation Technology*, 62: 255-261.
- SAKAMOTO, I.K. (1996) Comportamento do consórcio microbiano existente em um lodo granulado anaeróbio metanogênico submetido a adições crescentes de sulfato. São Carlos, 1996. Dissertação (Mestrado – Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 147p.
- SHIEH, W.K. & MULCAHY, L. (1986) Experimental Determination of Intrinsic Kinetic Coefficients for Biological Wastewater Treatment Systems. *Water Science and Technology*, 18: 1-10.
- SPEECE, R.E. (1996) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press. Nashville. Tennessee. 393p.
- vanHOUTEN, R.T. (1996) Biological Sulphate Removal with Synthesis Gas. Tese de PhD. Wageningen Agricultural University, Holanda. 125p.
- VARESCHE, M.B.A. (1997) Estudos com Bactérias Fototróficas Anoxigênicas: Enriquecimento, Isolamento, Caracterização Nutricional e Cinética de Crescimento. São Carlos, 1997. Tese (Doutorado – Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 363p.
- VELA, F.J., GIANOTTI, E.P., FORESTI, E., ZAIAT, M. (1999) Estimation of Substrate Effective Diffusivities in Anaerobic Bioparticles. *Environmental Technology*, 20: 1163-1170.

- VERSTRAETE, W., VANDEVIVERE, P. (1997) Broader and Newer Applications on Anaerobic Digestion. In: Proceedings of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion. Sendai. Japan. vol 1, p 67 – 74
- VIEIRA, L.G.T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; HOKKA, C.O. (1996) Estimation of Intrinsic Kinetic Parameters in Immobilised Cell Systems for Anaerobic Wastewater Treatment. *Biotechnology Techniques*, 10: 635-638.
- VIEIRA, L.G.T. (1996) Estimativa de Parâmetros cinéticos intrínsecos de utilização de substrato por Lodo Anaeróbio Imobilizado. São Carlos, 1996. Dissertação (Mestrado – Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 63p.
- VOGELS, G.D., KELTJENS, J.T., VAN DER DRIFT, C. (1988) Biochemistry of methane production. IN: *Biology of anaerobic microorganisms*. Ed. Alexander J.B. Zehnder. John Wiley & Sons, Inc., EUA.
- WIDDEL, F. (1988) Microbiology and ecology of sulfate and sulfur-reducing bacteria. IN: *Biology of anaerobic microorganisms*. Ed. Alexander J.B. Zehnder. John Wiley & Sons, Inc., EUA.
- ZAIAT, M. & FORESTI, E. (1997) Method for Estimating the Kinetics of Substrate Degradation in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor. *Biotechnology Techniques*, 11(5): 315-318.
- ZAIAT, M. (1996) Desenvolvimento de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) para Tratamento de Águas Residuárias. São Carlos, 1996. Tese (Doutorado – Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 157p.

ZAIAT, M., CABRAL, A.K.A., FORESTI, E. (1994) Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo para tratamento de águas residuárias: Concepção e avaliação preliminar. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, 11(2):33-42.

ZAIAT, M., CABRAL, A.K.A., FORESTI, E. (1996) Cell Wash-out and External Mass Transfer Resistance in Horizontal-flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor. *Wat. Res.* Vol 30, nº 10, p 2435 - 2439.

ZAIAT, M., VIEIRA, L.G.T., FORESTI, E. (1997) Intrinsic Kinetic Parameters of Substrate Utilizations by Immobilized Anaerobic Sludge. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol 53, p 220 - 225.