

Ass 10
11/0
04/07

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BIOLÓGICA DAS CÉLULAS LIVRES E IMOBILIZADAS FORMADAS EM UM REATOR ANAERÓBIO

Eng. Civil MARCUS VINICIUS GUERINI VALLERO



Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil – área: Hidráulica e Saneamento

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Eduardo Blundi

Class. TESE-EESC
Cott. 6347
Tomo 228/99

311900000003

S/S 1064268

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

V184a Vallero, Marcus Vinicius Guerini
Avaliação da atividade biológica das células livres
e imobilizadas formadas em um reator anaeróbio /
Marcus Vinicius Guerini Vallero. -- São Carlos, 1999.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 1999.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Blundi.

1. Tratamento anaeróbio de águas residuárias.
2. Parâmetros cinéticos. 3. Grânulos e biofilmes.
4. Atividade biológica. I. Título.

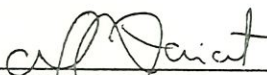
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Engenheiro **MARCUS VINÍCIUS GUERINI VALLERO**

Dissertação defendida e aprovada em 25-06-1999
pela Comissão Julgadora:



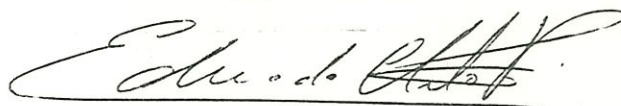
Prof. Doutor **CARLOS EDUARDO BLUNDI (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



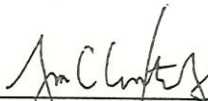
Prof. Doutor **MARCELO ZAIAT**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor **JOSÉ ALBERTO DOMINGUES RODRIGUES**
(Escola de Engenharia de Mauá)



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



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

“ Não devemos lisonjear demais nossas vitórias sobre a natureza. Esta se vinga de nós por cada derrota que lhe infringimos. É certo que elas se traduzem principalmente nos resultados previstos, mas acarretam também resultados imprevistos que, muitas vezes, compensam os primeiros (...). Todo o nosso domínio sobre a natureza - e a vantagem que nisso levamos sobre as demais criaturas - consiste na possibilidade de chegar a conhecer suas leis e saber aplicá-las acertadamente. ”

Engels, em “ *Dialética da Natureza* ”

*Aos meus pais
Itamar & Maria
e ao meu irmão
Marcelo*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Eduardo Blundi, pela orientação, pelo irrestrito apoio e, sobretudo, pela amizade.

Aos Professores Eugênio Foresti e Marcelo Zaiat, pelo valioso auxílio prestado nas discussões deste trabalho.

Ao Professor João Baumgartner e à Eng. Química Catarina S. A. do Canto, do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pela essencial ajuda a mim concedida no início deste trabalho.

Aos amigos: Alexandre, Sérgio, Silvana, Giovana, Ricardo, Flávia, Nélia, Maria Lyda, Viviana, Ivana, Isabel, Rogério... enfim, a todos com quem tive a oportunidade de conviver harmonicamente.

Aos funcionários e colegas do Departamento de Hidráulica e Saneamento, sobretudo à Sá e à Pavi, pela paciência “tibetana” dispensada. Especial agradecimento ao técnico Francisco Bergamin, ou melhor, ao Chico, pelas insubstituíveis dicas na montagem do experimento. A todos os técnicos do Laboratório de Reatores Biológicos e do Laboratório de Saneamento.

A todo o pessoal da República: Bola, Cé, Juninho, Cebola, Popó, Xingu, Zé Flávio, Cabelinho, Vinícius, Ricardo e “anexos” pelo “apoio logístico” durante todos estes anos em São Carlos.

Os mais elevados votos de estima dedico à Engenheira Marina, companheira de todos os momentos e o estímulo para prosseguir, olhando para o futuro positivamente.

À CAPES pela bolsa de mestrado e à FAPESP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	6
3- REVISÃO DA LITERATURA	8
<i>3.1- Fundamentos do processo de digestão anaeróbia</i>	9
<i>3.2- Células imobilizadas e seu uso potencial</i>	17
<i>3.3- Biofilme</i>	20
3.3.1- Generalidades	20
3.3.2- Processos de formação e persistência do biofilme	22
<i>3.4- Grânulos e flocos</i>	27
3.4.1- Generalidades	27
3.4.2- Fatores que afetam o processo de granulação	28
3.4.3- Composição e estrutura do biofilme	31
<i>3.5- Suportes sólidos utilizados na imobilização celular</i>	33
<i>3.6- Cinética do consumo de substrato</i>	37
<i>3.7- Considerações finais</i>	38
4- MATERIAIS E MÉTODOS	40
<i>4.1- Instalações experimentais</i>	40
<i>4.2- Substrato</i>	46
<i>4.3- Lodo de inóculo e partida</i>	49
<i>4.4- Suportes utilizados</i>	49
<i>4.5- Acompanhamento da operação, amostragem e análises</i>	52
4.5.1- Composição e produção de gás	52
4.5.2- Análises físico-químicas	55
4.5.3- Análises microbiológicas	56
<i>4.6- Avaliação da atividade biológica</i>	57
4.6.1- Aspectos gerais	57
4.6.2- Instalações experimentais do ensaio cinético	61
<i>4.7- Aspectos operacionais</i>	65

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1- Desempenho do reator	68
5.1.1- Informações gerais	67
5.1.2- Remoção de DQO	70
5.1.3- Composição e produção de gás	76
5.1.4- pH, alcalinidade e ácidos voláteis	83
5.1.5- Sólidos	93
5.1.6- Proteínas, carboidratos e lipídeos	101
5.2- Perfil dos parâmetros de monitoramento do reator	110
5.3- Avaliação da atividade biológica	116
5.3.1- Retenção de biomassa	115
5.3.2- Ensaio cinético	120
5.4- Aspectos microbiológicos	133
5.4.1- Observações por microscopia ótica	134
5.4.2- Observações por microscopia de varredura eletrônica	136
6- CONCLUSÕES E SUGESTÕES	142
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Degradação anaeróbia de lodo de esgoto sanitário.	10
Figura 3.2- Efeito da pressão parcial na energia livre de conversão do etanol, propionato, acetato e hidrogênio durante a fermentação metânica.	15
Figura 4.1- Desenho esquemático do reator anaeróbio utilizado.	41
Figura 4.2- Filtro anaeróbio, reservatório de estocagem do afluente, bomba tipo pistão e sistema de medição do volume de gás produzido.	42
Figura 4.3- Módulos longitudinais utilizados para fixação dos suportes inertes (esquerda: antes da formação do biofilme; direita: após formação do biofilme).	44
Figura 4.4- Cabina climatizada onde foi realizado o experimento.	45
Figura 4.5- Sistema de controle da temperatura composto por ventilador, aquecedor elétrico a óleo e termostato.	46
Figura 4.6- Suportes inertes utilizados em duas situações distintas, antes (direita) e após (esquerda) formação do biofilme. Da esquerda para a direita: Par 1 → material cerâmico poroso; Par 2 → material polimérico poroso; Par 3 → material cerâmico não poroso; Par 4 → material polimérico não poroso	51
Figura 4.7- Sistema de medição de produção de gás constituído por frasco tipo Mariotte e por uma proveta graduada.	53
Figura 4.8- Retirada do módulo longitudinal do reator para transferência do suporte colonizado para o reator diferencial.	58
Figura 4.9- Desenho esquemático do reator diferencial.	59
Figura 4.10- Reatores diferenciais durante o ensaio cinético.	60
Figura 4.11- Posicionamento dos módulos longitudinais e nomenclatura utilizada.	60
Figura 4.12- Nomenclatura dos módulos longitudinais utilizados e respectivas configurações com os diferentes materiais suportes.	61
Figura 4.13- Desenho esquemático do aparato experimental utilizado para o ensaio cinético.	62
Figura 4.13- Aparato utilizado para o ensaio cinético.	63
Figura 5.1- Variação temporal da taxa de carregamento orgânico aplicada ao reator.	69
Figura 5.2- Variação temporal da DQO afluente bruta e da DQO efluente bruta.	73
Figura 5.3- Variação temporal da eficiência de remoção da DQO bruta.	73
Figura 5.4- Variação temporal da DQO afluente filtrada e da DQO efluente filtrada.	74
Figura 5.5- Variação temporal da remoção da DQO filtrada.	75

Figura 5.6- Variação temporal da produção de gás.	79
Figura 5.7- Variação temporal da composição do biogás.	79
Figura 5.8- Variação temporal da porcentagem de metano no biogás.	80
Figura 5.9- Variação temporal da produção volumétrica diária de metano (valores teóricos e experimentais).	81
Figura 5.10- Variação temporal da produção volumétrica de metano por grama de DQO removida (reta teórica e valores experimentais).	82
Figura 5.11- Variação temporal do pH afluente e efluente.	86
Figura 5.12- Variação temporal da alcalinidade total afluente e efluente.	88
Figura 5.13- Variação temporal da alcalinidade total, alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial do afluente.	89
Figura 5.14- Variação temporal da alcalinidade total, alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial do efluente.	90
Figura 5.15- Variação temporal da relação A_T/A_P .	91
Figura 5.16- Variação temporal dos ácidos voláteis afluente e efluente.	92
Figura 5.17- Variação temporal dos sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST) e dos sólidos dissolvidos totais (SDT) para o afluente.	96
Figura 5.18- Variação temporal dos sólidos totais (ST), sólidos fixos totais (SFT) e dos sólidos voláteis totais (SVT) para o afluente.	98
Figura 5.19- Variação temporal dos sólidos totais (ST), sólidos dissolvidos totais (SDT) e dos sólidos suspensos totais (SST) para o efluente.	98
Figura 5.20- Variação temporal dos sólidos suspensos voláteis (SSV) para o efluente.	100
Figura 5.21- Variação temporal da concentração de lipídeos para o afluente e o efluente.	105
Figura 5.22- Variação temporal da remoção de lipídeos.	105
Figura 5.23- Variação temporal da concentração de carboidratos para o afluente e efluente.	107
Figura 5.24- Variação temporal da remoção de carboidratos.	108
Figura 5.25- Variação temporal da concentração de proteínas para o afluente e o efluente.	109
Figura 5.26- Variação temporal da remoção de proteínas.	109
Figura 5.27- Variação da DQO solúvel com a altura do reator.	112
Figura 5.28- Variação temporal da concentração de sólidos suspensos com a altura do reator.	113
Figura 5.29- Variação temporal do pH com a altura do reator.	114
Figura 5.30- Variação da alcalinidade total com a altura do reator.	114
Figura 5.31- Variação da concentração de ácidos voláteis com a altura do reator.	115

Figura 5.32- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para PP no 167° dia de operação.	123
Figura 5.33- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para PP no 170° dia de operação.	123
Figura 5.34- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CP no 167° dia de operação.	123
Figura 5.35- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CP no 171° dia de operação.	124
Figura 5.36- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CP no 173° dia de operação.	124
Figura 5.37- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CP no 180° dia de operação.	124
Figura 5.38- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CN no 169° dia de operação.	125
Figura 5.39- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CN no 170° dia de operação.	125
Figura 5.40- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para PN no 169° dia de operação.	125
Figura 5.41- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para PN no 173° dia de operação.	126
Figura 5.42- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para PN no 180° dia de operação.	126
Figura 5.43- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para lodo no 169° dia de operação.	126
Figura 5.44- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para lodo no 176° dia de operação.	127
Figura 5.45- Microfotografias de varredura eletrônica mostrando as superfícies (menor aumento) e os biofilmes aderidos correspondentes (maior aumento).	138
Figura 5.46- Superfícies colonizadas nos diferentes suportes. (A) superfície interna; (B) superfície externa.	139
Figura 5.47- Microfotografias óticas mostrando as principais morfologias encontradas.	140
Figura 5.48- Microfotografias óticas mostrando as principais morfologias encontradas.	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Algumas reações envolvidas no processo de degradação sintrófica.	13
Tabela 4.1- Composição do substrato sintético.	47
Tabela 4.2- Concentrações utilizadas na elaboração do esgoto sintético para DQO= 800 mg/L.	48
Tabela 4.3- Concentrações utilizadas no preparo da solução estoque de sais minerais.	48
Tabela 4.4- Valores da resposta térmica (RTRi) para alguns casos.	54
Tabela 4.5- Frequência aproximada das análises físico-químicas realizadas.	55
Tabela 5.1- Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) das taxas de carregamento orgânico aplicadas.	68
Tabela 5.2- Valores de DQO afluente bruto (DQO afl br), DQO afluente filtrado (DQO afl ft), DQO efluente bruto (DQO efl br), DQO efluente filtrado (DQO efl ft), eficiência de remoção de DQO bruta e eficiência de remoção de DQO dissolvida.	71
Tabela 5.3- Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) da DQO bruta e filtrada (afluente e efluente) e respectivas eficiências de remoção	72
Tabela 5.4- Valores do volume de gás produzido, volume de CH ₄ produzido, do volume teórico de CH ₄ produzido, da relação L CH ₄ / g DQO _{removida} e da quantidade porcentual dos gases CH ₄ , CO ₂ e Ar/N ₂ .	77
Tabela 5.5- Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) do volume de gás produzido, volume de CH ₄ produzido, do volume teórico de CH ₄ produzido, da relação L CH ₄ / g DQO _{removida} e da quantidade porcentual dos gases CH ₄ , CO ₂ e Ar/N ₂ .	78
Tabela 5.6- Valores do pH, ácidos voláteis, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária e alcalinidade total para o afluente e o efluente e relação A _I /A _P para o efluente.	84
Tabela 5.7- Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) do pH, ácidos voláteis, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária e alcalinidade total para o afluente e o efluente e relação A _I /A _P para o efluente.	85
Tabela 5.8- Valores de sólidos totais (ST), sólidos fixos totais (SFT), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos dissolvidos fixos (SDF) e sólidos dissolvidos voláteis (SDV) para o afluente.	94

Tabela 5.9- Valores de sólidos totais (ST), sólidos fixos totais (SFT), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos dissolvidos fixos (SDF) e sólidos dissolvidos voláteis (SDV) para o efluente.	94
Tabela 5.10- Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) de sólidos totais (ST), sólidos fixos totais (SFT), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos dissolvidos fixos (SDF) e sólidos dissolvidos voláteis (SDV) para o afluente e o efluente.	95
Tabela 5.11- Valores das concentrações de lipídeos, carboidratos e proteínas para o afluente e o efluente e as respectivas remoções.	102
Tabela 5.12- Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) das concentrações de lipídeos, carboidratos e proteínas para o afluente e o efluente e as respectivas remoções.	103
Tabela 5.13- Valores da DQO solúvel, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), relação SSV/SST, pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total e ácidos voláteis obtidos para o perfil do reator.	111
Tabela 5.14- Porosidade de materiais suportes utilizados.	116
Tabela 5.15- Biomassa aderida em termos de sólidos voláteis para cada suporte.	117
Tabela 5.16- Concentração do substrato na fase líquida expressa como mg DQO/L em função do tempo dos experimentos para o suporte polimérico poroso.	120
Tabela 5.17- Concentração do substrato na fase líquida expressa como mg DQO/L em função do tempo do experimento para o suporte cerâmico poroso.	120
Tabela 5.18- Concentração do substrato na fase líquida expressa como mg DQO/L em função do tempo do experimento para o suporte cerâmico não poroso.	121
Tabela 5.19- Concentração do substrato na fase líquida expressa como mg DQO/L em função do tempo do experimento para o suporte polimérico não poroso.	121
Tabela 5.20- Concentração do substrato na fase líquida expressa como mg DQO/L em função do tempo do experimento para o lodo suspenso.	121
Tabela 5.21- Equação de primeira ordem, coeficiente de correlação (R) e constante específica de velocidade cinética (k) dos ensaios cinéticos realizados.	127
Tabela 5.22- Constante de velocidade específica cinética (k) em relação aos dias de ensaio.	128
Tabela 5.23- Relação entre a constante de velocidade específica cinética e quantidade de sólidos voláteis aderido aos suportes (k/SV) em relação aos dias de ensaio.	132

RESUMO

VALLERO, M. V. G. (1999). *Avaliação da atividade biológica das células livres e imobilizadas formadas em um reator anaeróbio*. São Carlos, 1999. 151p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Este trabalho apresenta uma análise comparativa da atividade biológica das células livres e imobilizadas formadas em um reator anaeróbio. Para tal, foi desenvolvido um reator cuja concepção permitia a retirada de lodo suspenso e de biofilmes íntegros formados em quatro suportes inertes diferentes: espuma, PVC, tijolo refratário e cerâmica especial. A atividade biológica foi analisada em termos da capacidade de retenção de biomassa pelos suportes e através da estimativa da constante específica cinética (k). A determinação deste parâmetro cinético foi realizada através da transferência dos suportes colonizados do reator para reatores diferenciais, o mesmo acontecendo com o lodo suspenso. A porosidade teve papel crucial na retenção da biomassa, sendo que a espuma teve a maior quantidade de sólidos voláteis imobilizados. As células aderidas tiveram menor atividade biológica que as células livres, ainda que a diferença não tenha sido significativa. Concluiu-se que tanto a porosidade (e a maior capacidade de retenção de biomassa) quanto a espessura do biofilme (e as limitações de difusão correspondentes) influenciaram na velocidade global de consumo de substrato. Não foi constatada nenhuma diferença entre o lodo suspenso e os biofilmes nas observações microscópicas. O reator, de fluxo contínuo, foi operado durante 189 dias, com remoção média de DQO de 57%, correspondendo a uma taxa de carregamento orgânico média de $0,66 \text{ Kg DQO}\cdot\text{m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$.

Palavras-chave: tratamento anaeróbio de águas residuárias; parâmetros cinéticos; grânulos e biofilmes; atividade biológica.

ABSTRACT

VALLERO, M. V. G. (1999). *Biologic activity analysis of non-attached and attached cells formed in an anaerobic reactor*. São Carlos, 1999. 151p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

This work introduces a comparative analysis of the biologic activity from free and immobilized cells formed in an anaerobic reactor. For it, it was developed a reactor whose its conception allowed the removal of sludge and biofilms formed in four different inert support materials: foam, PVC, refractory brick and special ceramics. The biologic activity was verified in terms of biomass retention capacity and by estimation of the specific kinetics constant (k). The determination of this kinetic parameter was made by transporting these colonized supports from reactor to differential reactors, the same happening with the sludge. The porosity seemed to be crucial on the biomass retention, once the foam had the greatest quantity of volatile solids immobilized. Non-attached cells had greater activity than immobilized cells, despite this difference was not significative. It was concluded that both porosity (greater biomass retention) and biofilm thickness (diffusion limitations) were determinant in the global substrate consumption rate. It was not verified any difference between the sludge and the biofilms in the microscopic observations. The reactor was operated in continuous flow during 189 days, with an average removal COD of 57 %, corresponding to an organic loading rate of $0,66 \text{ Kg DQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{day}^{-1}$.

Keywords: wastewater anaerobic treatment; kinetic parameters, granules and biofilms; biologic activity.

1- INTRODUÇÃO

As águas residuárias compõem-se das águas servidas de uma comunidade. Podem ser de origem puramente doméstica ou podem conter também águas residuárias provenientes de indústrias ou de atividades agropastoris. Se for permitido que uma água residuária se acumule, a decomposição do material orgânico que a constitui pode produzir grandes quantidades de gases com odores desagradáveis e prejudiciais à saúde. Além disso, águas residuárias não tratadas contêm, usualmente, grande número de diferentes patogênicos, que são microrganismos que habitam o trato intestinal humano ou que podem estar presentes em certos resíduos industriais ou agrícolas. Águas residuárias também contêm nutrientes, que podem estimular o crescimento de outros organismos podendo prejudicar o equilíbrio do meio.

As águas residuárias devem ser tratadas antes do seu lançamento em um corpo receptor a fim de reduzir a disseminação de doenças causadas pelos microrganismos patogênicos existentes nas águas e evitar a poluição das águas subterrâneas e de superfície.

Estas duas razões são interdependentes na medida em que um corpo receptor poluído é um potencial e, freqüentemente, real fonte de infecção, particularmente em climas quentes. Todavia, existe, atualmente, a crescente consciência de que a poluição e a contaminação do meio ambiente são totalmente indesejáveis em si mesmas e, portanto, medidas para diminuí-las devem ser tomadas do ponto de vista ecológico, e não meramente pelos melhoramentos que possam trazer às condições de vida humana (SILVA & MARA, 1979).

O aumento da demanda por sistemas de tratamento de esgotos sanitários estimulou a pesquisa e a adoção de métodos alternativos de tratamento. Sendo o Brasil um país de terceiro mundo, onde os altos custos de energia e dos equipamentos e a carência de pessoal qualificado para operação de sofisticados sistemas de tratamento são importantes fatores limitantes, torna-se desejável que tais métodos sejam de baixo custo de implantação, de simples operação e manutenção (GUIMARÃES, 1990).

Em substituição aos sistemas aeróbios complexos, compostos por diversas unidades dispostas em série, a maioria delas providas de algum tipo de equipamento para cumprir funções variadas (tais como: aeração, mistura e agitação da massa líquida, raspagem e adensamento do lodo, prensagem ou secagem do lodo, etc.), foram concebidos sistemas anaeróbios que dispensam a maioria, se não a totalidade, desses equipamentos. Aos sistemas aeróbios cujos custos de implantação e operação são elevados, contrapõem-se sistemas mais simples, com menor número de unidades e de menor custo operacional (FORESTI, 1987).

Atualmente, os processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias encontram-se suficientemente desenvolvidos do ponto de vista da engenharia para permitir seu uso no tratamento de enorme variedade de despejos líquidos, incluindo-se os despejos de origem doméstica. Citam FORESTI, et al. (1996): “Após o desenvolvimento significativo dos processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias, na década de 80, durante a qual algumas vantagens desses processos sobre os aeróbios foram amplamente reconhecidas e algumas de suas desvantagens foram igualmente destacadas, a polarização anteriormente existente encontra-se praticamente superada”.

Talvez a maior contribuição à evolução dos processos biológicos para o tratamento de águas residuárias seja a pesquisa e conhecimento da imobilização e retenção de células, quer na forma de grânulos, flocos ou biofilme aderido a suporte inerte (CAMPOS, 1994). A base para esse desenvolvimento tem sido, sem dúvida, o melhor entendimento dos processos biológicos nos reatores, destacando-se o crescente conhecimento sobre a estrutura e composição de biofilmes e dos

mecanismos que permitem a retenção de biomassa ativa nas unidades de tratamento (FORESTI et al., 1996).

Tem sido observado que, em filtros anaeróbios, menos da metade da biomassa está aderida na forma de biofilme no material suporte, sendo o resto da biomassa sedimentada na forma de lodo, ocupando os interstícios do material suporte. A acumulação de biomassa se dá no fundo do reator, estabelecendo uma região de alta produtividade por unidade de volume (YOUNG & DAHAB¹ apud GUIOT et al., 1990). CAMPOS (1994) afirma que a ação do biofilme aderido no material suporte do leito, comparado à ação das biopartículas presentes nas camadas mais profundas do leito, são extremamente dependentes das circunstâncias que predominam em cada caso (características do efluente, configuração do reator, etc.).

Na revisão realizada por CAMPOS (1994) sobre biomassa fixa em reatores anaeróbios, foi citado que as células livres apresentam maiores atividades em relação ao consumo de nutrientes do que as células aderidas, enquanto que o inverso também é verdadeiro no que se refere ao metabolismo das reservas endógenas. Isso permite inferir que uma menor área celular para a captação de substratos exógenos e a limitação da difusão destes podem dificultar o metabolismo microbiano no biofilme. No entanto, deve-se considerar esta observação cuidadosamente, pois, quando o biofilme tem pequena espessura, o desempenho das células aderidas é praticamente idêntico ao das células livres (HAMILTON² apud CAMPOS, 1994).

PASSIG (1997) operou um filtro anaeróbio em escala de bancada tratando esgoto sintético durante 244 dias cuja concepção permitia a retirada de amostras não danificadas do material suporte (PVC) e dos grânulos em suspensão. Foram estudados o comportamento hidrodinâmico (através de técnicas de estímulo e resposta) e as morfologias bacterianas predominantes no biofilme e no grânulo em suspensão (através de microscopia comum, contraste de fase, fluorescência e de

¹ YOUNG, J. C.; DAHAB, M. F. (1983). *Effects of media design on the performance of fixed bed anaerobic reactors*. In: HENZE, M. ed "Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors. Pergamon Press, pp.369-383. (Water Science and Technology, vol. 15).

² HAMILTON, W. A. (1987). *Biofilm: microbial interactions and metabolic activities*. In: The Society for General Microbiology Symposium, Cambridge. Ecology of Microbial Communities, Cambridge University, pp.361-364.

varredura). Avaliou-se quantitativamente a biomassa bacteriana no biofilme e nos grânulos utilizando-se as técnicas de NMP. Concluiu-se que tanto nos grânulos quanto no biofilme aderido ao suporte, apresentam, de maneira geral, as mesmas morfologias bacterianas predominantes, entretanto, com relação as bactérias metanogênicas, observou-se (através da técnica NMP) que estas são mais numerosas nos grânulos e flocos em suspensão no reator comparadas ao biofilme aderido.

A retenção celular em uma superfície depende em grande extensão da natureza do sólido suporte. É geralmente aceito que maior porosidade ou rugosidade de uma superfície é melhor para o desenvolvimento do biofilme que uma superfície lisa (ALVES et al., 1999). O tipo de material suporte usado pode influenciar a atividade metanogênica devido a possíveis interações químicas entre o material, o volume líquido e as bactérias (MUNÕZ et al., 1994).

Atualmente, estudos comparativos de diferentes suportes para colonização de biomassa tem sido realizadas através da operação de um reator para cada tipo de suporte (FOX³ et al. apud ALVES et al., 1999). Apesar deste método fornecer dados diretamente aplicáveis para uma situação particular (composição do substrato, temperatura, condições operacionais), é muito difícil operar vários reatores anaeróbios de leito fixo ao mesmo tempo (sob mesmas condições experimentais), especialmente em experimentos de longa duração.

Neste trabalho, pretende-se apresentar uma análise crítica de alguns aspectos relacionados ao processo anaeróbio, com vistas a avaliar a capacidade de imobilização celular de suportes inertes com diferentes características e comparar a atividade biológica dos biofilmes formados. Simultaneamente, procura-se investigar a atividade biológica do lodo suspenso em relação as células aderidas nas diferentes superfícies.

Para tal, é apresentado um método baseado na instalação simultânea de vários suportes em um mesmo biorreator. A formação de biofilmes nos diferentes suportes sob condições operacionais idênticas (temperatura, composição do substrato,

³ FOX, P.; SUIDAN, M. T.; BANDY, J. T. (1990). *A comparasion of media types in acetate fed expanded-bed anaerobic reactors*. Water Research, vol.1, p.827.

condições hidrodinâmicas) permitiu uma análise das interações biomassa-suporte e sua relação com a atividade biológica de consumo do substrato. A avaliação da atividade biológica foi levada a efeito através da transferência dos diferentes suportes para reatores diferenciais, permitindo, por conseguinte, uma análise individualizada de cada biofilme aderido às diferentes superfícies. O método também propiciou o estudo comparativo da atividade do lodo suspenso (igualmente ensaiado em reator diferencial) em relação às células aderidas aos diferentes suportes.

O emprego de reatores diferenciais foi adaptado de metodologia proposta por ZAIAT et al. (1996). O ensaio fundamentou-se basicamente na estimativa de parâmetros cinéticos dos diferentes agrupamentos microbianos formados no reator, ou seja, dos biofilmes formados nos diferentes suportes e do lodo em suspensão.

A utilização de diferentes suportes inertes em um mesmo reator anaeróbio é relativamente inédito, de acordo com literatura disponível, permitindo importantes inferências no comportamento microbiológico dos biofilmes aderidos. O critério da escolha dos materiais suportes baseou-se na influência do tipo de material e da porosidade na imobilização dos microrganismos e na conseqüente atividade biológica. Os materiais suportes selecionados foram do tipo cerâmico, sendo um de baixa porosidade (tijolo refratário) e o outro com alta porosidade (cerâmica especial para retenção) e do tipo polimérico, sendo um com baixa porosidade (PVC) e o outro com alta porosidade (espuma).

2- OBJETIVOS

O presente trabalho teve por objetivo geral avaliar comparativamente a atividade biológica dos biofilmes aderidos em diferentes suportes e do lodo em suspensão formados em um filtro anaeróbio (ou reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente). Simultaneamente, objetivou investigar a importância e influência do tipo de material e da porosidade na imobilização dos microrganismos e na atividade biológica correspondente.

Para tanto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- ↳ Propor modificações do filtro anaeróbio concebido por PASSIG (1997), de modo a aperfeiçoar a estratégia de retirada de amostras de biofilme inalteradas do material suporte e minimizar possíveis perdas de gás.
- ↳ Monitorar a operação do filtro anaeróbio através dos seguintes parâmetros: DQO, pH, alcalinidade e suas fontes, ácidos voláteis, sólidos, proteínas, carboidratos, lipídeos e produção e constituição do gás.
- ↳ Determinar o perfil do reator, caracterizando-o ao longo da altura através dos seguintes parâmetros: DQO solúvel, SST, SSV, alcalinidade e suas fontes, pH e ácidos voláteis.

- ↪ Avaliar quantitativamente, através da medida de sólidos voláteis, a biomassa bacteriana nos biofilmes aderidos aos diferentes materiais suportes e no lodo em suspensão.

- ↪ Avaliar a atividade biológica de consumo do substrato promovido por cada biofilme aderido aos diferentes materiais suportes e pelo lodo em suspensão através da estimativa de parâmetros cinéticos, adaptando-se metodologia proposta por ZAIAT et al. (1996).

3- REVISÃO DA LITERATURA

A presente revisão pretende analisar os processos anaeróbios sob o ponto de vista do seu desempenho em função dos diferentes agrupamentos microbianos formados no seu interior (biofilmes e grânulos) e da influência de diferentes suportes (com diferentes características) na imobilização e retenção destes. São abordados, neste capítulo, os aspectos já conhecidos do funcionamento dos reatores anaeróbios com o objetivo de identificar as várias condições em que os processos anaeróbios promovem a estabilização da matéria orgânica e, em que medida esta tecnologia é influenciada pelos distintos consórcios microbianos em diferentes suportes (no caso dos biofilmes).

Foram poucos os trabalhos encontrados, na literatura disponível, que discutissem o assunto sob este prisma específico, tendo destaque especial o trabalho desenvolvido por PASSIG (1997) na Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Foram revistos os seguintes aspectos gerais:

- ↪ Fundamentos do processo de digestão anaeróbia;
- ↪ Células imobilizadas e potencialidade de seu uso;
- ↪ Biofilmes e os processos que governam seu crescimento;
- ↪ Grânulos e flocos (e seu desenvolvimento e sua estrutura);
- ↪ Suportes sólidos utilizados na imobilização celular;
- ↪ Cinética do consumo de substrato.

3.1- Fundamentos do processo de digestão anaeróbia

Cita MOSEY (1983): “A digestão anaeróbia é um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular, no qual populações bacterianas interagem estreitamente para promover a fermentação estável e auto-regulada da matéria orgânica, da qual resultam, principalmente, os gases metano e dióxido de carbono”.

Antigamente, a metanogênese era entendida como um processo que ocorria em duas fases seqüenciais e praticamente independentes. Na primeira, haveria a conversão de complexos orgânicos a ácidos voláteis e, na segunda, a conversão desses a gás metano e gás carbônico. Sabe-se hoje que a degradação anaeróbia de substratos simples, com mais de um carbono na cadeia, com exceção do ácido lático, envolve, no mínimo, a associação sintrófica de dois organismos. Um deles converte o substrato original a compostos assimiláveis pelo outro, que os converte a metano e dióxido de carbono. A importância dessa associação é que a primeira reação metabólica é interrompida se a segunda não se processar a velocidades adequadas (FORESTI, 1987).

Segundo modelo proposto, como mostra a Figura 3.1, a matéria orgânica particulada, composta por proteínas, carboidratos e lipídeos, seria inicialmente hidrolisada por bactérias quimioheterotróficas. Os produtos da hidrólise de proteínas e carboidratos seriam, principalmente, açúcares e aminoácidos, enquanto que os lipídeos dariam origem, após a hidrólise, a ácidos graxos além de açúcares e aminoácidos (em menor proporção). Subseqüentemente, ocorreria a fermentação de açúcares e aminoácidos a acetato e outros produtos intermediários (como o propionato e o butirato). Já os ácidos graxos seriam oxidados formando hidrogênio e acetato e, possivelmente, produtos intermediários. A seguir, os produtos intermediários seriam oxidados a acetato e hidrogênio através das bactérias próton-redutoras (acetogênicas), que só participam da digestão anaeróbia quando em íntimo relacionamento simbiótico com as ^{arqueas} ~~bactérias~~ metanogênicas utilizadoras de hidrogênio. Na última etapa, o acetato e o hidrogênio seriam convertidos a metano, através das ~~bactérias~~ ^{arqueas} metanogênicas, que promovem a descarboxilação do acetato e a

redução do CO₂ pelo hidrogênio. (SPEECE, 1983; KASPAR & WUHRMANN⁴ apud FORESTI, 1987).

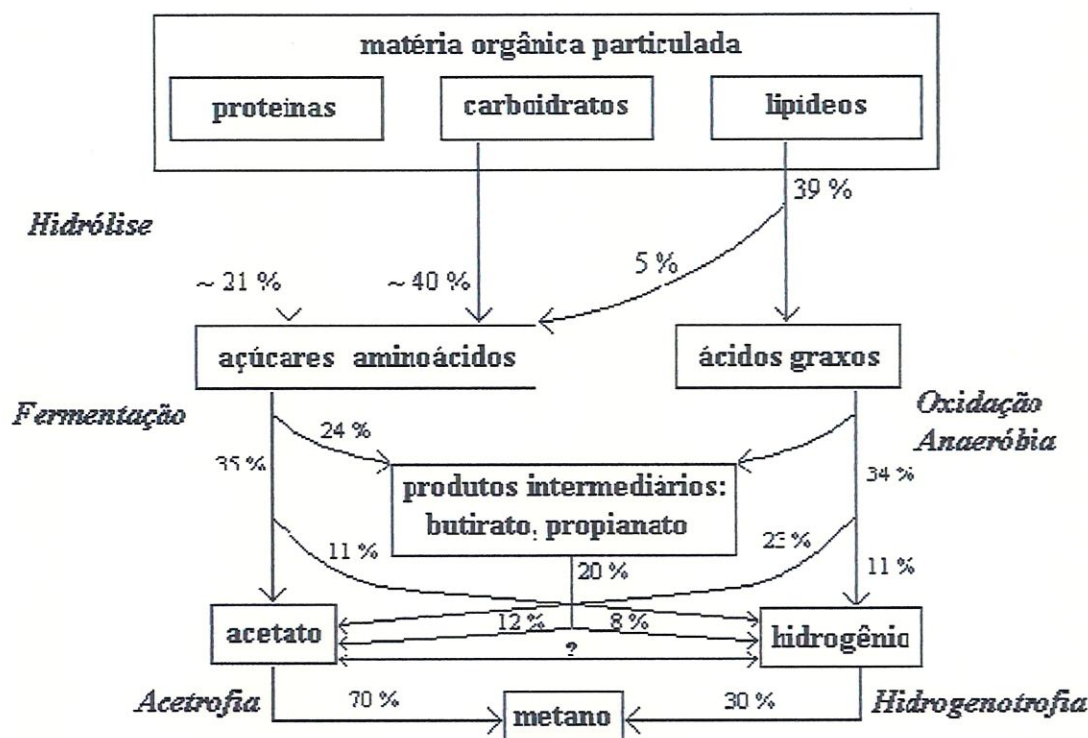


Figura 3.1- Degradação anaeróbica de lodo de esgoto sanitário.
 Fonte: KASPAR & WUHRMANN⁴ apud FORESTI (1987).

Não há dúvidas de que a conversão da matéria orgânica a metano requer íntima coordenação de atividades metabólicas de diferentes populações microbianas (DOLFING, 1987). A formação de metano como produto final do processo de estabilização anaeróbica depende da existência de populações com funções metabólicas distintas e, em proporções tais que permitam a manutenção do fluxo de substrato e energia sob controle (FORESTI, 1987).

NOVAES (1986) e ZEIKUS⁵ apud FORESTI (1987), propuseram a seguinte distinção metabólica das populações microbianas na digestão anaeróbica:

⁴ KASPAR, H. F.; WUHRMANN, K. (1978). *Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digested sludge*. Applied and Environmental Microbiology, vol.35, pp.1-7.

⁵ ZEIKUS, J. G. (1981). *Microbial intermediary metabolism in anaerobic digestion*. In: HUGHES, D. E. ed. et alli – Anaerobic Digestion. Amsterdam, Elsevier Biomedical, pp.23.25.

- ↳ Bactérias hidrolíticas fermentativas → Responsáveis pelos primeiros estágios da digestão anaeróbia: hidrólise e acidogênese. Produzem enzimas que são excretadas no meio para hidrolisar grande variedade de moléculas orgânicas complexas tais como: celulose, proteínas, peptinas, amido, entre outros. O produto da hidrólise são moléculas menores que são transportadas ao interior da célula, onde ocorre a fermentação destas a amplo espectro de produtos finais (por exemplo, ácido acético, H_2/CO_2) compostos de um carbono, e ácidos orgânicos maiores que o ácido acético e compostos neutros maiores que o metanol.
- ↳ Bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio → Incluem espécies facultativas e estritamente anaeróbias. Fermentam ácidos voláteis maiores que o acético (por exemplo, butirato e propionato) e compostos maiores que o metanol (por exemplo, etanol, propanol) a hidrogênio e acetato. Os ácidos graxos de número par de átomos de carbono são oxidados e convertidos em acetato e H_2 , enquanto que os de número ímpar de carbono formam acetato, propionato e H_2 . Estes microrganismos são, necessariamente, responsáveis pela redução de prótons (produtoras de H_2).
- ↳ Bactérias homoacetogênicas → Bactéria fundamental na regulação da digestão anaeróbia. Fato este devido ao produto final de seu metabolismo, o ácido acético, que é o mais importante precursor do metano. São bactérias quimiolitótrofas utilizadoras de hidrogênio e dióxido de carbono.
- ↳ Bactérias metanogênicas → Consideradas como a espécie de microrganismos mais importante da digestão anaeróbia. Este grupo tem em comum a forma de obtenção de energia para seu crescimento. Estas fermentam H_2/CO_2 , compostos de um carbono (por exemplo, metanol) e acetato a metano. Entre as características peculiares deste grupo de bactérias podemos destacar: presença da coenzima 420 (F_{420}), envolvida no transporte de elétrons; presença da coenzima M (Co-M), envolvida na transferência do grupo metil; e presença do fator B, envolvido na formação enzimática de metano a partir do grupo metil. Além disso, ^{Arqueas} bactérias metanogênicas não possuem ácido murâmico na parede celular.

?

↳ Bactérias redutoras de sulfato → Encontram-se, freqüentemente, associadas às bactérias metanogênicas, produzindo acetato, H_2 e sulfeto (que são utilizadas pelas metanobactérias). Este grupo de bactérias tem grande importância na degradação anaeróbia da matéria orgânica em ecossistemas representados por sedimentos lacustres e marinhos, onde a redução do sulfato é o processo predominante no metabolismo terminal do carbono. Contudo, se a concentração de sulfato aumenta, a metanogênese pode ser inibida. Este fato explica-se, provavelmente, por dois motivos: a) as bactérias redutoras de sulfato podem competir com as bactérias metanogênicas pelo mesmo substrato (H_2), sendo favorecidas por sua maior taxa de crescimento e por serem termodinamicamente mais competitivas; b) a presença de sulfato leva à produção de sulfeto pelas BRS, que, em determinadas concentrações, torna-se tóxicas as metanobactérias.

Apesar das bactérias serem responsáveis pela digestão anaeróbia, outros microrganismos podem assumir importantes posições no estágio inicial da fermentação. Vários autores em NOVAES (1986), observaram a presença de pequeno número de protozoários, fungos e leveduras em biodigestores, embora exercendo pequena importância.

Arqueas
Bactérias metanogênicas são especializadas na degradação de um número limitado de substratos, que abrange: H_2/CO_2 , formiato, acetato, metanol, etanol, isopropanol, aminas metiladas, compostos sulfúricos metilados e o piruvato. Cabe às populações de bactérias anaeróbias e facultativas não metanogênicas o papel de produzir os substratos específicos para as populações metanogênicas. Portanto, compostos orgânicos são degradados em ambientes metanogênicos pela associação de bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas (STAMS, 1994).

As reações que convertem compostos orgânicos reduzidos a acetato (que podem ser usadas pelas bactérias metanogênicas) são levadas a cabo pelas bactérias acetogênicas. O exemplo da Tabela 3.1 mostra claramente que, em sua maioria, as reações bioquímicas acetogênicas são termodinamicamente desfavoráveis ($\Delta G^{0'} > 0$). Desta maneira, estas reações só são possíveis quando os produtos são consumidos pelas bactérias metanogênicas ou por outro microrganismo anaeróbio

hidrogenotrófico. A Tabela 3.1 sumariza algumas reações acetogênicas e reações de consumo de produtos formados destas pelas bactérias metanogênicas ou outro microrganismo anaeróbio hidrogenotrófico (STAMS, 1994). A necessidade da remoção dos produtos de reação caracterizam um relacionamento de crescimento sintrófico obrigatório das bactérias acetogênicas e metanogênicas. Este crescimento sintrófico pode ser considerado como o crescimento mínimo absoluto do que é termodinamicamente possível (STAMS, 1994).

Tabela 3.1: Algumas reações envolvidas no processo de degradação sintrófica.

REAÇÕES ACETOGÊNICAS (doadoras de elétrons)	ΔG^0 (KJ/reação)
<i>Etanol e Lactato</i>	
Etanol + H ₂ O → Acetato ⁻ + H ⁺ + 2 H ₂	+ 9,6
Lactato ⁻ + 2 H ₂ O → Acetato ⁻ + HCO ₃ ⁻ + 2 H ₂	- 4,2
<i>Ácidos Graxos</i>	
Acetato ⁻ + 4 H ₂ O → 2 HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 4 H ₂	+ 104,6
Propionato ⁻ + 3 H ₂ O → Acetato ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 3 H ₂	+ 76,1
Butirato ⁻ + 2 H ₂ O → 2 Acetato ⁻ + H ⁺ + 2 H ₂	+ 48,1
Caproato ⁻ + 3 H ₂ O → 3 Acetato ⁻ + 2 H ⁺ + 4 H ₂	+ 96,2
<i>Aminoácidos</i>	
Alanina + 3 H ₂ O → Acetato ⁻ + HCO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ + H ⁺ + 2 H ₂	+ 7,5
Aspartato ⁻ + 4 H ₂ O → Acetato ⁻ + 2 HCO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ + H ⁺ + 2 H ₂	- 14,0
Leucina + 3 H ₂ O → Isovalerato + HCO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ + H ⁺ + 2 H ₂	+ 4,2
Glutamato ⁻ + 4 H ₂ O → Propionato ⁻ + 2 HCO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ + H ⁺ + 2 H ₂	- 5,8
Glutamato ⁻ + 7 H ₂ O → Acetato ⁻ + 3 HCO ₃ ⁻ + 3 H ⁺ + 2 H ₂	- 5,8
<i>Compostos Aromáticos</i>	
Benzoato ⁻ + 7 H ₂ O → 3 Acetato ⁻ + HCO ₃ ⁻ + 3 H ⁺ + 3 H ₂	+ 58,9
Hidroxibenzoato ⁻ + 6 H ₂ O → 3 Acetato ⁻ + HCO ₃ ⁻ + 3 H ⁺ + 2 H ₂	+ 5,2
Fenol + 5 H ₂ O → 3 Acetato ⁻ + 3 H ⁺ + 2 H ₂	+ 5,5
REAÇÕES HIDROGENOTRÓFICAS (receptoras de elétrons)	
4 H ₂ + 2 HCO ₃ ⁻ + H ⁺ → Acetato ⁻ + 4 H ₂ O	- 104,6
4 H ₂ + 4 S ⁰ → 4 HS ⁻ + 4 H ⁺	- 112
4 H ₂ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ → CH ₄ + 3 H ₂ O	- 135,6
4 H ₂ + SO ₄ ⁻² + H ⁺ → HS ⁻ + 4 H ₂ O	- 151,9
4 H ₂ + 4 Fumarato ⁻² → 4 Succinato ⁻²	- 344,6
4 N ₂ + NO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ → NH ₄ ⁺ + 3 H ₂ O	- 599,6
<i>Interconversão Hidrogênio-Formiato</i>	
H ₂ + HCO ₃ ⁻ → Formiato ⁻ + H ₂ O	- 1,3
<i>Clivagem do Acetato</i>	
Acetato ⁻ + H ₂ O → HCO ₃ ⁻ + CH ₄	- 31,0

Fonte: STAMS (1994).

Como a metanogênese depende da disponibilidade de acetato, é importante que o equilíbrio das reações acetogênicas seja deslocado para a formação deste, o que é conseguido pela remoção contínua de H_2 , através das reações receptoras de elétrons (FORESTI, 1997).

É amplamente reconhecido que as bactérias metanogênicas acetoclásticas (BMA) trabalham conjuntamente com as bactérias formadoras de ácidos (BFA) no controle de ácido acético e do pH da fermentação. As velocidades de crescimento das bactérias metanogênicas acetoclásticas são relativamente baixas se comparadas às velocidades de crescimento das bactérias formadoras de ácidos (duplicação à 35°C de 2 a 3 dias e de 2 a 3 horas, respectivamente). Portanto, é patente que esta forma de controle é grosseira e vulnerável à sobrecarga de ácidos, quando ocorre sobrecarga orgânica no sistema. Uma forma mais efetiva de controle das vias metabólicas é através das bactérias utilizadoras de H_2 (MOSEY⁶ apud FORESTI, 1997).

Para que o relacionamento sintrófico entre bactérias metanogênicas e acetogênicas ocorra, é necessário que a pressão parcial de hidrogênio seja mantida num nível suficientemente baixo, criando-se, desta maneira, condições termodinamicamente favoráveis para a conversão de ácidos voláteis e alcoóis a acetato. Por exemplo, a variação de energia livre padrão para a conversão de propionato a acetato e hidrogênio não se torna negativa enquanto a pressão parcial de hidrogênio não for menor que 10^{-4} atm (McCARTY⁷ apud SPEECE, 1983). É, desta maneira, fundamental que as bactérias metanogênicas hidrogenotróficas (BMH) mantenham esta pressão parcial extremamente baixa no sistema.

Afortunadamente, as bactérias metanogênicas hidrogenotróficas são hábeis na referida remoção de hidrogênio e, normalmente, realizam esta reação com facilidade, permitindo que todas as vias metabólicas que produzem metano procedam de maneira mais eficiente. Este fenômeno, denominado transferência de hidrogênio interespecies, é crucial para o metabolismo anaeróbio (SPEECE, 1983). Ao retirarem o H_2 do meio, imediatamente após sua formação, as bactérias metanogênicas

⁶ MOSEY, F. E. (1982). *New developments in the anaerobic treatment of industrial wastes*. Water Pollution Control, vol.81, n°4, pp.540-552.

⁷ McCARTY, P. L. (1981). *History and overview of anaerobic digestion*. In: Second International Symposium on Anaerobic Digestion. Travemünde, Germany.

hidrogenotróficas controlam o metabolismo das bactérias formadoras de ácidos, dirigindo-as para a formação de ácido acético (FORESTI, 1997). Os cálculos termodinâmicos associados a essas reações são ilustrados na Figura 3.2, que mostra o efeito da pressão parcial de hidrogênio na energia livre de conversão de etanol, propionato, acetato e hidrogênio (McCARTY⁷ apud SPEECE, 1983).

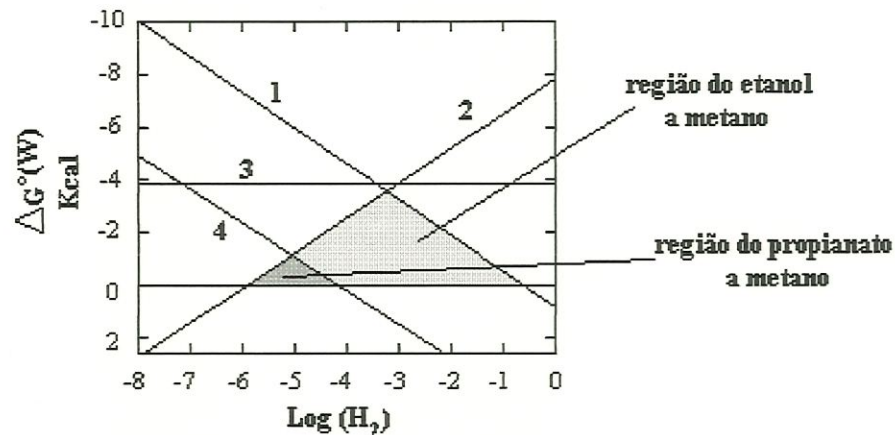
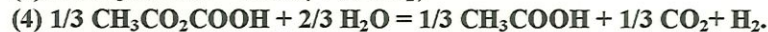
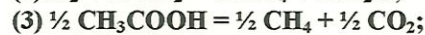
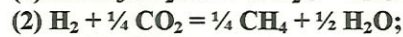


Figura 3.2- Efeito da pressão parcial na energia livre de conversão do etanol, propionato, acetato e hidrogênio durante a fermentação metânica.



Fonte: McCARTY⁷ apud SPEECE (1983).

Diferentes tipos de transportadores de elétrons podem estar envolvidos na quebra de substratos. O NAD é o mais comum aceptor de elétrons na degradação anaeróbia de açúcares (fosforilação a nível de substrato do gliceraldeído-3-fosfato), aminoácidos (desidrogenase da alanina e do glutamato) e ácidos orgânicos (desidrogenase do lactato e do malato), conforme cita STAMS (1994). Para que o catabolismo se processe a velocidades adequadas, é necessário que ocorra a regeneração do NADH produzido. Essa função é levada a efeito pela redução de prótons para formarem hidrogênio gasoso, que são removidos pelas bactérias hidrogenotróficas (metanogênicas - BMA, redutoras de sulfato - BRS, redutoras de nitrato - BRN), que constitui a já citada transferência de elétrons interespecíes. O acúmulo de hidrogênio, acima da capacidade assimilativa coletiva destes organismos, torna necessária a presença de vias metabólicas alternativas de disposição de elétrons

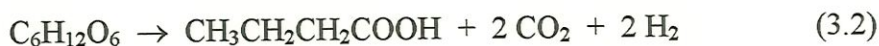
para a regeneração do NADH. Nestes casos, ocorre a fermentação do piruvato a propionato, lactato e etanol ou pela fermentação do acetil-CoA a ácido butírico, ocorrendo o acúmulo de ácidos no sistema e, uma vez consumida a alcalinidade a bicarbonato, o pH decresce significativamente, o que pode levar ao colapso do processo (HARPER & POHLAND⁸ apud FORESTI, 1997).

Quando ocorrem sobrecargas orgânicas repentinas (considerando glicose como único substrato), as bactérias acidogênicas respondem rapidamente, produzindo grande quantidade de ácido acético, conforme a reação:



Ocorre, desta maneira, o aumento da concentração de hidrogênio no gás do biorreator, tendo as seguintes conseqüências:

- a) O abaixamento da velocidade de produção de ácidos, dando tempo ao sistema para se recuperar;
- b) Diversificação de parte da produção de ácidos para a formação de ácido butírico, conforme a reação:



Este mecanismo reduz a sobrecarga de ácidos no sistema, pois apenas um mol de ácido butírico é produzido, contrapondo-se aos dois moles de ácido acético, fornecendo mais tempo para as bactérias metanogênicas acetoclásticas metabolizarem o excesso de acetato;

- c) Quando há concentrações elevadas de hidrogênio, os efeitos podem ser mais graves, propiciando a formação de quantidades elevadas de ácido propiônico:



⁸ HARPER, S. R.; POHLAND, F. G. (1986). *Recent development in hydrogen management during wastewater treatment*. Biotechnology and Bioengineering, vol.28, pp.585-602.

A produção de hidrogênio no sentido reverso faz com que as bactérias formadoras de ácidos assumam o controle do processo, às custas do abaixamento do pH, devido ao acúmulo de ácido propiônico;

d) O metabolismo e crescimento das bactérias acetogênicas poderiam reverter o processo, convertendo o ácido propiônico em ácido acético. Entretanto, isto não ocorre por ser termodinamicamente desfavorável, quando há concentrações elevadas de H₂ no sistema, como mostrado anteriormente, na Figura 3.2.

A situação descrita anteriormente refere-se a sistemas submetidos a cargas de choque, conforme descrito por MOSEY⁶ apud FORESTI (1987).

3.2- Células imobilizadas e seu uso potencial

Inicialmente, deve-se lembrar que a imobilização de células em superfícies sólidas é um fenômeno onipresente na natureza (VIJAYALAKSHIMI et al., 1990). Este fenômeno tem importantes implicações em termos de erosão do solo, corrosão de metal e poluição da água. É comprovado, por vários autores em VIJAYALAKSHIMI et al. (1990), que existe a presença de filmes microbianos em vários ambientes naturais, inclusive em folhas e raízes de vegetais. Placa bacteriana dental é outro exemplo deste tipo de formação de filme microbiano.

Ambientes naturais e seus fatores afetam sobremaneira o crescimento e proliferação dos microrganismos. Desta maneira: temperatura, pH, disponibilidade de água e oxigênio possuem fundamental papel no governo da composição e do número dos microrganismos em um ambiente natural particular. Assim, microrganismos competem ativamente pelos nutrientes disponíveis existentes, e as espécies mais adaptadas serão aquelas que prevalecerão, justamente por sua afinidade com os nutrientes a determinadas condições ambientais (BROCK, 1995). Entretanto, devido ao fato de os níveis nutricionais serem bem menores que aqueles encontrados nos reatores biológicos (onde existe um certo “controle” das condições ambientais), as bactérias em ambientes naturais possuem velocidades consideravelmente menores de crescimento e conversão de substrato.

Imobilização celular pode ser definida como qualquer técnica que limite o livre movimento das células. Pode também ser considerada como uma técnica que impede que células ativadas em um reator sejam carreadas junto com a fase móvel, que transporta o substrato e o produto (WANG & YANG, 1990). A mobilidade celular pode ser restringida por agregação própria ou por confinamento ou aderência em suporte sólido.

Sistemas de imobilização celular têm sido continuamente utilizados em processos de bioconversão, incluindo as indústrias de alimentos, cervejas, farmacêuticas, químicas e de combustíveis, como o álcool, metano e hidrogênio. O tratamento biológico de águas residuárias está, evidentemente, inserido na categoria de processos de bioconversão (WANG & YANG, 1990).

No entanto, o aumento do tempo de retenção celular em relação ao tempo de detenção hidráulico nos reatores anaeróbios é, sem dúvida, uma das características mais importantes da imobilização celular (CAMPOS, 1990). Tem-se conseguido tal retenção através da construção de reatores cuja concepção e operação apóiam-se em conceitos que são apresentados sucintamente a seguir (LETTINGA et al., 1984).

- ↳ Retenção de microrganismos nos interstícios existentes em material suporte adequado que constitui parte de um reator anaeróbio com fluxo ascendente ou descendente (nestes casos, são incluídos os filtros anaeróbios, apesar de também ocorrer a aderência de filme biológico ao meio suporte).
- ↳ Produção de uma região no reator com elevada concentração de microrganismos ativos que, obrigatoriamente, é atravessada (e misturada) pelo fluxo ascendente de despejos a serem tratados. Este princípio é explorado nos reatores de manta de lodo (“Upflow Anaerobic Sludge Blanket” - UASB) e nos reatores anaeróbios com chicanas (ou compartimentado) que, em essência, tratam-se de uma modificação do reator UASB.
- ↳ Imobilização de microrganismos através de sua aderência a superfícies fixas ou a superfícies de material particulado móvel. Os reatores de leito expandido ou fluidificado fundamentam-se principalmente neste princípio (a maioria dos

microrganismos ativos encontram-se aderidos às partículas que constituem seu leito).

SPEECE (1996) identifica as condições favoráveis para manutenção de altas concentrações de biomassa interna ao reator:

- ↳ Superfícies fixas ou agentes carreadores que facilitam o desenvolvimento de partículas de biofilme-biomassa;
- ↳ Projeto apropriado para otimizar as características de sedimentação dos consórcios microbianos;
- ↳ Provisões nutricionais adequadas para desenvolver grânulos de alta taxa de sedimentação;
- ↳ Condições quiescentes na zona de entrada e saída de forma a maximizar o desenvolvimento de grande densidade de agregados microbianos.

Por outro lado, SPEECE (1996) alerta que existem condições inapropriadas que comprometem a estabilidade do processo anaeróbico. São elas: a refloculação ou espessamento por gravidade (comum em sistemas de crescimento suspenso) e zonas de alta turbulência.

A diferença chave entre os microrganismos em suspensão e os reatores com biofilmes é a presença de fases distintas: meio de cultivo/fase líquida e microrganismos imobilizados no sistema através de biofilmes. Assim, os substratos orgânicos e inorgânicos, bem como os gases (por exemplo, oxigênio, metano e dióxido de carbono) têm que atravessar a interface líquido-biofilme por difusão e, como resultado, as condições no biorreator não são homogêneas. O micro-ambiente formado nas partículas de biofilme dependerá da distância da superfície do biofilme em direção ao interior da partícula (importância do tamanho da partícula), o que resulta na formação de gradientes de difusão (van LOOSDRECHT & HEIJNEN⁹ apud FORESTI et al., 1996).

⁹ van LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, S. J. (1993). *Biofilm reactors for waste treatment*. Trends in Biotechnology, vol.11, nº4, pp.117-121.

3.3- Biofilme

3.3.1- Generalidades

O termo biofilme é utilizado para definir a agregação discreta de organismos, geralmente microrganismos e seus produtos metabólicos, aderidos a uma determinada superfície (HAMILTON² apud CAMPOS, 1994). Já BROCK (1995) define biofilme como uma microcolônia de populações microbianas aderidas a uma superfície por meio de polissacarídeos adesivos excretados pelas células. Na verdade, qualquer superfície que apresente atividade microbiana pode ser conceitualmente denominada de biofilme (BRYERS, 1988).

Essas estruturas têm significado muito grande, pois tanto podem exercer papel positivo, como no tratamento de águas residuárias, ou negativo, como aqueles associados com o fenômeno de corrosão (CAMPOS, 1994). Nessa situação, os organismos não podem ser considerados apenas como “invólucros” com enzimas, pois eles geralmente formam um consórcio bastante heterogêneo e complexo, em que pode haver ativa simbiose ou forte competição entre os microrganismos pertencentes a um mesmo biofilme (WANNER & GUJER¹⁰ apud CAMPOS, 1994).

O desenvolvimento inicial de um biofilme ocorre quando da exposição de uma superfície “limpa” em ambiente aquoso, onde (por efeitos de adsorção, intrínsecos da superfície) promove-se a retenção de alguns constituintes químicos e moléculas orgânicas (principalmente proteínas) que são nutrientes a uma série de microrganismos. Estes, inevitavelmente associam-se à essa superfície, formando um primeiro filme, sendo os microrganismos denominados como colonizadores primários (BRYERS, 1988). Estas duas etapas (adsorção de nutrientes e primeira aderência celular) são de curta duração, de apenas alguns minutos, sendo consideradas reversíveis. Decorrida a fase inicial, as células já começam a aderir a superfície através de materiais poliméricos extracelulares, principalmente polissacarídeos (CAMPOS, 1994). Forma-se, nesse momento, uma matriz gelatinosa

¹⁰ WANNER, O.; GUJER, W. (1985). *Microbial competition in biofilms*. EAWAG NEWS: 18/19: 1-4 Jun.

aprisionadora de proteínas e outros nutrientes na superfície dos microrganismos. Favorece-se, desta maneira, a atração de outros microrganismos para o ambiente do filme bacteriano, provocando o crescimento de culturas mistas (BRYERS, 1988). Vale lembrar que estes consórcios microbianos são fundamentais para a digestão anaeróbia.

Nas fases subseqüentes, desde que haja balanço apropriado de micro e macronutrientes, o biofilme continua evoluindo e, dada a dificuldade crescente de difusão dos gases e líquidos no sentido de fora para dentro (e vice-versa), começam a prevalecer outros fenômenos que alteram esta estrutura (CAMPOS & DIAS¹¹ apud CAMPOS, 1994). Eventualmente a espessura do biofilme atinge um estado de equilíbrio, no qual os processos formadores do biofilme são equilibrados pelos processos que reduzem ou removem o biofilme (BRYERS, 1988). A conversão contínua de substrato produz excesso de biomassa, sendo os produtos solúveis arrastados para o fluido circundante, o que, por sua vez, favorece a atuação de outras formas de vida, iniciando sucessões ecológicas.

O biofilme pode conter porcentagem de polímeros extracelulares que variam entre 50 a 90 % e que têm fundamental importância na estrutura e na funcionalidade do complexo. Os polímeros participam significativamente na proteção das bactérias a eventuais ações negativas do meio (presença de surfactantes, metais pesados, entre outros). Cabe ressaltar que as bactérias podem produzir diferentes polímeros, com diferentes velocidades, durante suas fases do ciclo de crescimento. Além dos materiais poliméricos e dos próprios microrganismos, o biofilme pode conter quantidades variáveis de substratos, metabólitos, material inerte, etc. (CAMPOS, 1994).

A maior vantagem dos biofilmes nos bioprocessos é que, diferentemente das culturas em suspensão, não há necessidade de incorporar medidas especiais para reter a biomassa no meio. Este fato faz com que o uso de biofilmes torne-se particularmente apropriado em sistemas de biorreatores em que o fluxo de substrato

¹¹ CAMPOS, J. R.; DIAS, H. G. (1989). *Potencialidade do filtro anaeróbio*. Revista DAE nº49, pp.29-33.

existe em grandes quantidades, como o caso das águas residuárias (VAN LOOSDRECHT & HEIJNEN⁹ apud FORESTI et al., 1996).

Os biofilmes se desenvolvem em alguns tipos de biorreatores para o tratamento de diferentes efluentes, tais como filtros biológicos aeróbios e anaeróbios, sistemas de leito fluidificado e de leito expandido. O filtro aeróbio funciona essencialmente como um reator de leito fixo, em que o biofilme se desenvolve no suporte, formando camadas de diferentes espessuras. O filtro biológico anaeróbio, além de possuir o biofilme aderido ao material suporte, retém considerável quantidade de agregados, flocos e grânulos bacterianos, que permanecem nos interstícios através dos quais flui o líquido (CAMPOS, 1994).

O biofilme pode ser considerado, em alguns casos, uma micro-estação de tratamento de água residuária. No caso de biofilmes formados em digestores anaeróbios observa-se uma distribuição de grupos tróficos de microrganismos que, através de sua associação, permitem a ativação de extensa cadeia metabólica (realizando a digestão anaeróbia da matéria orgânica complexa até CO_2 e CH_4).

3.3.2- Processos de formação e persistência do biofilme

Segundo BRYERS (1988), a instalação, formação e persistência do biofilme são resultado de vários processos, a saber:

- ↳ Processo de deposição, onde ocorre o acondicionamento da superfície, o transporte celular e a aderência;
- ↳ Processos metabólicos, onde ocorre o consumo de substrato, o crescimento e reprodução celular e a sustentação e produção de polímeros extracelulares;
- ↳ Processos de remoção, ou seja, contínua perda da camada externa do biofilme e relacionamentos de predação.

BELKHADIR¹² et al. apud PASSIG (1997) acompanharam a evolução de biofilmes anaeróbios e concluíram, a partir de resultados experimentais, que o crescimento do biofilme pode ser dividido em seis estágios:

3.2.2.1- *Fase latente*

Nesta primeira fase de formação, há ocorrência das etapas de pré-condicionamento de superfície (onde ocorre uma breve adsorção de moléculas orgânicas sobre o suporte) e aderência inicial do biofilme (favorecida pela etapa anterior, caracterizando-se pela fixação de bactérias isoladas). O biofilme formado, neste momento, tem morfologia não uniforme (BELKHADIR¹² et al. apud PASSIG, 1997). A aproximação dos microrganismos ao meio suporte se dá através de movimento Browniano e, em alguns casos, devido a capacidade própria de movimentação (ARAÚJO, 1995). Segundo BRYERS (1988) as características químicas do meio suporte são de suma importância para a fase de pré-condicionamento da superfície.

A aderência dos microrganismos pode ser classificada como reversível ou irreversível e é estimulada pelo metabolismo microbiano e seus produtos (ARAÚJO, 1995). Vários autores advogam que os polímeros extracelulares produzidos nesta fase, muitas vezes estão associados à aderência irreversível dos microrganismos. Porém, em trabalhos realizados por BRYERS (1988), não se evidenciou se tais polímeros são produzidos antes ou depois do processo de aderência reversível, quando a capacidade de movimentos dos microrganismos, ou mesmo as correntes de fluxo presentes no reator, podem promover o desligamento do filme microbiano. Na etapa de aderência irreversível, nota-se o cessamento do movimento Browniano, sendo que a remoção da camada microbiana formada se dá somente por forças cisalhantes significativas (ARAÚJO, 1995).

ARAÚJO (1995) concluiu que a produção de polissacarídeos extracelulares está relacionada com a temperatura de operação do processo e com a composição do

¹² BELKHADIR, R.; CAPDEVILLE, B.; ROQUES, H. (1988). *Étude descriptive fondamentale et modelisation de la croissance d'un film biologique*. Water Research, vol.22, n°1, pp.59-69.

substrato (no que diz respeito à concentração de nitrogênio e carboidratos). CAMPOS (1989), operando reator de leito fluidificado com areia como material suporte, observou que, quando da aplicação de elevadas concentrações de carboidratos, biopartículas previamente formadas (areia + biofilme) eram conglomeradas, produzindo-se novas partículas muito maiores, com até 1 cm de diâmetro. Nessas biopartículas observaram-se diversos grãos de areia totalmente envolvidos por biomassa constituída de polímeros extracelulares e de microrganismos. Aparentemente, essas formações ocorreram quase que essencialmente fundamentadas na elevada produção de polímeros extracelulares provocada pela presença de carboidratos em grande concentração e também pela deficiência de nitrogênio.

Estudos utilizando microscopia de varredura, epifluorescência e estimativa do número mais provável de células viáveis para a análise de biofilmes metanogênicos realizados por MUÑOZ et al. (1994) mostraram que a colonização microbiana em diferentes suportes (sepiolita, terra diatomácea, PVC, poliuretano e bentonita) é rápida e ocorre nas primeiras 24 horas após a incubação do lodo. Através da microscopia de varredura eletrônica, verificaram a presença de filamentos (de um gênero semelhante a *Methanotherix sp*) tanto na superfície quanto no interior do biofilme nesta fase.

3.2.2.2- Fase de crescimento acelerado do biofilme

Nesta fase, segundo BELKHADIR¹² et al. apud PASSIG (1997), pode-se notar que pequenas colônias previamente aderidas a determinada superfície multiplicam-se de forma extremamente rápida, cobrindo todo o material suporte.

São características marcantes desta fase: a diminuição da concentração do substrato, o aumento da concentração dos produtos de fermentação e, conseqüentemente, o aumento da biomassa fixa (que, no final desta fase, forma uma camada uniforme na ordem de 50 a 80 μm). Devido a importância destas características, grande atenção é dispensada a esta fase, pois representa a essência dos processos fermentativos (BELKHADIR¹² et al., apud PASSIG, 1997). Nesta fase, distinguiu-se dois tipos de bactérias:

- ↳ Bactérias ativas (ma) → responsáveis pela degradação do substrato, localizando-se na periferia das colônias já existentes;
- ↳ Bactérias inertes ou não-ativas (md) → não tomam parte do processo de degradação do substrato, situando-se no interior do biofilme. A causa desta “inativação” podem ser devida ao acúmulo de produtos da fermentação ou de metabólitos inibidores dentro do biofilme, ou ainda, ao efeito de confinamento, já que formam a base da edificação para a formação de novas células, que modificam o transporte difusional do substrato e dos produtos.

BRYERS (1988) cita que além do rápido consumo de substrato e da alta velocidade de crescimento celular notam-se também a ocorrência de crescimento endógeno, morte e lise celular. Operando um reator de leito fluidificado, ARAÚJO (1995) concluiu que no final da fase exponencial de crescimento microbiano e no início da fase endógena, ocorre a maior produção de polímeros extracelulares. O citado experimento foi realizado com administração de velocidades crescentes de carregamento orgânico.

3.2.2.3- Fase de crescimento linear do biofilme

Nesta fase, as características marcantes continuam sendo a concentração mínima (e constante) de substrato, na região de saída do reator, e a concentração máxima (e constante) de produtos metabólicos fermentativos (etanol, acetato), nesta mesma região. O processo de crescimento nesta etapa é menor com relação à fase anterior devido, provavelmente, a saturação do suporte, as dificuldades de transferência e de difusão do substrato no interior do biofilme, a efeitos de inibição pela concentração celular ou acumulação de produtos tóxicos no interior do biofilme (BELKHADIR¹² et al. apud PASSIG, 1997).

3.2.2.4- Fase de diminuição da velocidade de crescimento do biofilme

Nesta etapa ocorre considerável diminuição na taxa de crescimento do biofilme. Trata-se, portanto, de uma fase de transição, que pode evoluir possivelmente para o início de perda de massa microbiana para o ambiente. Neste momento, o biofilme encontra-se em regime de estabilidade, apresentando valores máximos de massa e espessura. É a representação das condições limitantes concernentes à hidrodinâmica do reator (BELKHADIR¹² et al. apud PASSIG, 1997).

A perda de biofilme é provocada, provavelmente, por quatro possibilidades: predação, abrasão, cisalhamento e despreendimento (BRYERS, 1988):

- ↪ Predação → É reconhecida a existência de predação por protozoários (ou outros microrganismos superiores) em ambientes anaeróbios, apesar de não ser comum;
- ↪ Cisalhamento → Vários autores indicam que o material do biofilme é removido continuamente à medida que o biofilme desenvolve-se, comprovando-se a fundamental importância da hidrodinâmica do reator;
- ↪ Abrasão → Ocorre quando a biomassa existente nos interstícios do material suporte sofre agitação significativa, de modo que estas partículas colidem com o biofilme formado, sendo a abrasão resultante responsável por remoção do excesso de biofilme;
- ↪ Despreendimento (“sloughing”) → É um evento no qual grandes quantidades, ou seções inteiras, do biofilme despreendem-se da superfície do material suporte, sendo carregadas pela fase líquida. Contrapondo-se ao efeito de cisalhamento, este fenômeno é de ocorrência periódica. O fenômeno do despreendimento do biofilme pode ser relacionado com várias ocorrências nos processos anaeróbios, dentre elas a produção de ácidos voláteis, abaixando o pH e, talvez, formação de gases insolúveis, os quais enfraquecem a estrutura do biofilme. Devido a dificuldade de difusão para o exterior do biofilme, o movimento dos gases pode provocar o desligamento de porções inteiras das camadas.

3.2.2.5- Fase de estabilização do biofilme

Esta fase é caracterizada pelo crescimento e remoção do biofilme ocorrendo em velocidades semelhantes. BELKHADIR¹² et al. apud PASSIG (1997) definiram esta fase como breve e instável, com perda de biomassa devido a limitações físicas, observando haver o crescimento de células novas na periferia do biofilme.

3.2.2.6- Fase de desprendimento

Fase onde ocorre o desprendimento total de biofilme, associado principalmente à lise celular e à destruição das células responsáveis pela fixação (BELKHADIR¹² et al. apud PASSIG, 1997).

3.4- Grânulos e flocos

3.4.1- Generalidades

Agregação é um processo comum observado em ambientes naturais e amplamente utilizado na digestão anaeróbia. As conseqüências da agregação na fisiologia bacteriana são extremamente importantes, podendo-se destacar: formação de gradientes internos e sintrofias heterogêneas (com populações ordenadas de microrganismos); alteração da estequiometria global, das velocidades de crescimento e do metabolismo; possibilidade de manipulação da biomassa em uma fase única; permissão de altas concentrações celulares dentro dos fermentadores; entre outros (DUBOURGUIER et al., 1987).

Grânulos e flocos podem ser definidos como agregados macroscópicos de bactérias e, de certa forma, desprovidos de material suporte. No entanto, os grânulos apresentam estrutura bem definida e, em geral, boas características de sedimentação, enquanto que os flocos não apresentam estrutura definida e permanecem, na maioria das vezes, em suspensão (DOLFING, 1987).

A principal diferença entre grânulos e flocos está na facilidade com que estes últimos fragmentam-se quando submetidos à agitação de baixa intensidade, enquanto que os primeiros permanecem intactos, mesmo em casos de esforços hidráulicos de intensidade moderada (HULSHOFF POL¹³ apud CARVALHO, 1994).

Em estudo comparativo da formação de grânulos em um UASB e em um filtro anaeróbio, JHUNG & CHOI (1995) concluíram, através de observações microscópicas, que as composições dos grânulos nos dois reatores foi essencialmente idêntica. Ademais, com o desenvolvimento da granulação, a taxa de aplicação orgânica pode ser aumentada, reconhecendo-se que estas configurações são adequadas para altas taxas de carregamento orgânico (com altas porcentagens de remoção de DQO). Apesar de não ser necessário o desenvolvimento de grânulos para assegurar a eficiência de remoção de matéria orgânica em filtros anaeróbios, a eficiência de remoção aumentou significativamente nesta unidade após o desenvolvimento do grânulo (JHUNG & CHOI, 1995).

A maior parte dos estudos sobre o fenômeno da granulação refere-se a reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) que, embora possuam diferenças significativas com relação aos filtros anaeróbios, tiveram sua concepção baseada nestes últimos. Desta forma, estes estudos podem servir como base para o entendimento desse fenômeno nos filtros anaeróbios com fluxo ascendente (CARVALHO, 1994). Portanto, apresenta-se a seguir a revisão de literatura sobre grânulos formados em reatores do tipo UASB.

3.4.2- Fatores que afetam o processo de granulação

Segundo HULSHOFF POL et al. (1983) a granulação bacteriana é primeiramente governada pelo crescimento bacteriano e, portanto, o processo de granulação é afetado pelos seguintes fatores:

¹³ HULSHOFF POL, L. W. (1989). *The phenomenon of granulation of anaerobic sludge*. PhD Thesis – Wageningen Agricultural University, The Netherlands, 120p.

- ↪ Condições ambientais → disponibilidade de nutrientes essenciais para condições ótimas de crescimento; temperatura adequada, já que a atividade específica do lodo metanogênico é altamente dependente da temperatura; pH, que deve estar em sua faixa ótima (6,5 - 7,8) e o tipo de água residuária, observando sua composição, sua biodegradabilidade (matéria orgânica), a possibilidade de existência de matéria orgânica e inorgânica não biodegradável finamente dispersa, a sua composição iônica e possibilidade de presença de compostos inibitórios;
- ↪ Tipo de lodo usado na partida → isto é, suas características com relação à atividade específica, suas características de sedimentabilidade e a natureza de sua fração inerte;
- ↪ Condições aplicadas durante a partida do processo → procedimentos adotados no carregamento orgânico escalonado (não permitindo a sobrecarga orgânica com conseqüente perda de sólidos suspensos por “washout”) e a quantidade de lodo inoculado.

de ZEEUW & LETTINGA¹⁴ apud FORESTI (1987) definem quatro estágios no processo de granulação do lodo, em reatores inoculados não adaptados:

- ↪ Estágio 1 → O lodo mais leve é arrastado para fora do reator. A produção de gás, que é nula inicialmente, atinge valores compatíveis com a atividade específica do lodo remanescente, desde que a carga orgânica aplicada seja suficientemente elevada;
- ↪ Estágio 2 → O arraste de lodo leve continua de forma moderada, devido à erosão do leito. O leito de lodo se expande por dois motivos: devido ao aumento da produção de gás (primeiramente) e devido ao aumento da taxa de carregamento hidráulico. Como resultado do crescimento bacteriano e do arraste de lodo, a atividade específica do lodo remanescente aumenta;

¹⁴ de ZEEUW, W.; LETTINGA, G. (1980). *Acclimation of digested sewage sludge during start-up of the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor*. In: Proceedings of the 35th Industrial Waste Conference. Purdue University, Lafayette, Indiana. Michigan, Ann Arbor Science, pp.39-47.

- ↳ Estágio 3 → O lodo flocculento é drasticamente removido do reator, porém a atividade específica do lodo remanescente aumenta ainda mais, de maneira que a produção de gás permanece praticamente no mesmo nível da observada no estágio anterior. Aparecem os primeiros grânulos microscópicos, os quais vão formando, gradativamente, um segundo leito de lodo junto ao fundo do reator;
- ↳ Estágio 4 → A camada de lodo cresce em altura e o lodo aumenta em densidade, de tal maneira que a velocidade de crescimento excede a velocidade de perda. Devido às elevadas taxas de carregamento, aumenta a pressão de seleção nas partículas, sendo que o lodo flocculento é praticamente eliminado do reator. A partir desse ponto, o crescimento do lodo se dá exclusivamente na forma de grânulos e a presença de lodo no efluente reduz-se a níveis muito baixos.

HULSHOFF POL et al. (1983) verificaram que o fenômeno da granulação foi mais pronunciado em despejos com elevadas concentrações de carboidratos (90%) que nos despejos a base de ácidos voláteis (100%).

De acordo com CHIANG & DAGUE¹⁵ apud CARVALHO (1994), o movimento ascensional das bolhas de gás produzidas nos filtros anaeróbios com fluxo ascendente é responsável pela flocculação das partículas de sólidos biológicos em suspensão e, conseqüentemente, pela formação dos grânulos. Uma vez que estes últimos apresentam boas características de sedimentação, os sólidos biológicos “migram” para as camadas mais baixas desses reatores, o que é desejável, visto que a concentração de substrato nestas camadas é mais elevada.

Em ampla revisão sobre tratamento anaeróbio de despejos em reatores de leito fixo, HENZE & HARREMÖES (1983) notificaram o desenvolvimento de grânulos nos interstícios da camada do material suporte dos filtros anaeróbios, e que estes são afetados sobremaneira por fatores hidráulicos (velocidade ascensional da fase líquida, questões hidrodinâmicas, existência de condições quiescentes nas zonas

¹⁵ CHIANG, C. F.; DAGUE, R. R. (1992). *Effects of reactor configuration and biomass activity on the performance of upflow static media anaerobic reactors*. Water Environmental Research, vol.64, n°2, pp.141-149.

de entrada e saída, etc.). Segundo YOUNG & DAHAB¹ apud CARVALHO (1994) o desempenho dos filtros anaeróbios melhorou após a formação de grânulos e flocos. Antes dos grânulos se formarem, os filtros apresentavam baixa remoção de DQO e seu efluente apresentava elevado teor de sólidos em suspensão. Estes autores reportam que a formação dos grânulos nos filtros foi ocasionada, essencialmente, pelo movimento ascensional das bolhas de gás.

Vários autores citam que um dos fatores mais importantes na formação do grânulo é a presença de um substrato altamente energético (por exemplo, o açúcar). A presença de bactérias fermentativas no grânulo é crucial para a obtenção do rápido crescimento e formação de grânulos compactos. Ademais, cita-se que as bactérias fermentativas excretam polímeros extracelulares, que podem atuar como material ligante (CARVALHO, 1994).

Como uma de suas principais características físicas, o lodo granular apresenta velocidade de sedimentação elevada, na faixa de 2 a 90 m/h, dependendo de seu tamanho, forma, composição bacteriana e, principalmente, das cargas orgânicas a que está submetido. Sob cargas orgânicas elevadas, a sedimentabilidade do lodo decresce drasticamente, devido à baixa taxa de liberação do gás retido no lodo (FORESTI, 1987).

3.4.3- Composição e estrutura do biofilme

GROTENHUIS et al. (1991) estudaram a composição bacteriológica e a ultraestrutura de lodo metanogênico granular mesofílico de um UASB tratando água residuária de uma indústria de açúcar e de lodos adaptados a etanol e a propionato. Concluíram que a composição e estrutura de um biofilme muda consideravelmente em função do substrato fornecido às bactérias em questão. Quando há fornecimento de substrato em quantidade e qualidade suficientes para o estabelecimento da seqüência dos passos característicos da digestão anaeróbia, ou seja, hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, podem-se encontrar biofilmes com

estrutura estratificada, cujas camadas são compostas por diferentes tipos de bactérias, agrupados de acordo com suas necessidades nutricionais e sintróficas.

GUIOT et al. (1991) estudaram grânulos formados em um reator UASB alimentado com sacarose e, através de observações realizadas por microscopia eletrônica, possibilitou-se a proposta de modelo estrutural do grânulo com três camadas tróficas distintas. Reforçaram, desta forma, teorias apresentadas anteriormente, de que um grânulo anaeróbio seria um consórcio microbiano estruturado, onde os relacionamentos sintróficos encontram-se na camada intermediária, envolvidas por uma camada superficial heterogênea, tendo a predominância de bactérias acidogênicas produtoras de H_2 e, no outro extremo, por culturas acetoclásticas metanogênicas. Após a conclusão dos estudos, os autores verificaram que o modelo apresentado demonstra que a agregação microbiana otimiza a atividade conjunta dos microrganismos, o que é fundamental para a condução de um processo eficiente de digestão anaeróbia.

As frações orgânicas mais complexas (como açúcares, proteínas e lipídeos) seriam primeiramente degradadas a ácidos orgânicos e álcoois, pelas bactérias hidrolíticas-fermentativas, e estes produtos metabólicos seriam consumidos no interior do grânulo, formando ácidos orgânicos de cadeia curta, como os ácidos acético, propiônico e butírico, além da produção de gás hidrogênio. Em resposta a gradientes que ocorrem no interior do biofilme, estes produtos, por sua vez, são transportados para o líquido exterior e difundem-se (de forma decrescente) até o centro do grânulo. Por este motivo, ocorre a seleção dos tipos bacterianos em zonas específicas:

- ↳ Bactérias acidogênicas se estabelecem na camada mais externa;
- ↳ Bactérias consumidoras de hidrogênio encontradas tanto próximas a superfície quanto na camada intermediária;
- ↳ Bactérias acetoclásticas com baixa afinidade pelo substrato podem ser encontradas próximas à superfície, e aquelas com alta afinidade pelo substrato permanecem mais no interior do grânulo;

↳ Bactérias que oxidam os ácidos voláteis são atuantes na camada intermediária.

BEEFTINK & STAUGAARD¹⁶ apud GUIOT et al. (1991), estudando reatores alimentados com glicose, observaram a diminuição da concentração celular no centro do grânulo, devido a crescentes limitações difusionais. Este fato explica a presença de microrganismos como *Methanothrix sp* nas camadas mais profundas do biofilme.

3.5- Suportes sólidos utilizados na imobilização celular

Superfícies são *habitats* muito importantes de microrganismos, pois estas podem adsorver nutrientes. Formam-se microambientes nas superfícies com níveis nutricionais maiores que as encontradas no volume líquido (BROCK, 1995). Uma superfície também pode ser adicionalmente um nutriente (em ambientes naturais as plantas mortas são rapidamente colonizadas por microrganismos do solo). Este fenômeno (adsorção de nutriente em superfície) pode afetar favoravelmente a taxa do metabolismo microbiano.

Ainda que suportes inorgânicos tenham menos grupos reativos com relação a superfícies orgânicas, estes são usados mais freqüentemente para a aderência microbiana. Uma grande variedade de suportes inorgânicos como areia, brita, cerâmicas, bambu, silicatos minerais, óxidos metálicos, entre outros, são utilizados como suportes para aderência microbiana. No caso de reatores de leito fluidificado/expandido tem-se a utilização de areia, carvão granular ativado, grãos de material sintético, esponjas, etc. (CAMPOS, 1994).

Em países como os E.U.A., prevalece o uso de módulos e anéis, porém, em países em desenvolvimento, o uso de pedras pode ser mais econômico, apesar do grande volume útil perdido (cerca de 50 % no caso da brita nº 4) pela sua inclusão no reator (CAMPOS, 1990). No entanto, existem inúmeras alternativas para a escolha

¹⁶ BEEFTINK, H. H.; STAUGAARD, P. (1986). *Structure and dynamics of anaerobic bacterial aggregates in a gas-lift reactor*. Applied Environmental Microbiology, vol.52, pp.1139-1146.

de materiais suportes para biofilmes. A capacidade de aderência de tais suportes tem um papel muito importante no início da colonização microbiana, sendo que, passada esta primeira fase, tal característica tem sua importância diminuída (CAMPOS, 1994). A instalação da primeira camada de bactérias é considerada o fenômeno de maior importância para o desenvolvimento do futuro biofilme (VERRIER et al., 1987). Portanto, justifica-se um meticoloso estudo do material a ser empregado no “recheio” de um reator.

A camada de material suporte atua também como um dispositivo para separar os sólidos dos gases, exercendo papel fundamental na promoção da uniformização do escoamento em um reator. Em adição à presença do suporte, pode-se otimizar o contato entre constituintes (substrato) do despejo e sólidos imobilizados, acumulados nas superfícies e interstícios do reator.

A retenção celular em uma superfície depende, em grande extensão, da natureza do sólido suporte, principalmente da superfície útil, da porosidade e de suas cargas eletrostáticas (VIJAYALAKSHIMI, 1990). Diversos fatores predominam no início da formação do biofilme, tais como: natureza da superfície, concentração de nutrientes, atividade metabólica, atividade dos microrganismos fixos e livres, etc.

NAVARRO & DURAND¹⁷ apud VIJAYALAKSHIMI (1990), no trabalho de imobilização da *Saccharomyces cerevisiae* em partículas de brita, verificaram que a imobilização celular ocorre, principalmente, devido a compatibilidade do tamanho dos poros do suporte. Eles demonstraram que as células são preferencialmente fixadas dentro de poros, tendo o mesmo diâmetro que a formação biológica.

A acumulação de massa celular em biofilme aderido a um determinado suporte depende da velocidade de crescimento celular, da velocidade de utilização de substrato, do processo de endogenia e da perda por cisalhamento, decorrentes das condições hidrodinâmicas do líquido que escoia junto ao biofilme (CHANG & RITTMANN¹⁸ apud CAMPOS, 1994). A estabilidade da retenção celular está sujeita

¹⁷ NAVARRO, J. M.; DURAND, G. (1980). *Modifications de la croissance de Saccharomyces cerevisiae sur support solide*. C. R. Acad. Sci. Ser. vol.290, p.453.

¹⁸ CHANG, H. T.; RITTMANN, B. E. (1988). *Comparative study of biofilm shear loss in different adsorptive media*. Journal Water Pollution Control Federation, vol.30, nº3, pp.362-368.

às propriedades das ligações celulares que variam em função do pH, força iônica, características de carregamento hidráulico e orgânico, etc.

Numerosas mudanças no metabolismo celular, resultantes da imobilização em um suporte, são identificadas em literatura. Ainda que se torne difícil a comparação dos dados devido à diferença dos diversos suportes e das diferentes espécies de microrganismos, certas alterações metabólicas podem, obviamente, ocorrer após a aderência. Desta maneira, deve-se verificar a natureza das variáveis envolvidas, uma vez que estas mudanças podem ser favoráveis aos microrganismos (por exemplo, com o aumento da velocidade específica de utilização do substrato devido a transferência de metabólitos interespecies), ou desfavoráveis (por exemplo, com o decréscimo da atividade metabólica devido a toxicidade do suporte).

É provável que rugosidade, porosidade e o tamanho dos poros afetem a velocidade da colonização microbiana ao suporte (HUYSMAN et al., 1983). A presença de poros e reentrâncias na superfície do material proporcionam um microambiente menos turbulento para os microrganismos, favorecendo a formação inicial do biofilme (VERRIER et al. 1988). Com relação ao sentido do fluxo nos reatores, pode-se afirmar que a rugosidade do material suporte é variável fundamental na aderência microbiana em reatores de fluxo descendente, enquanto que o tamanho e o formato do material suporte são as características mais importantes nos reatores de fluxo ascendente (COPP & KENNEDY¹⁹ apud VERRIER et al., 1988).

Alta produção de metano de águas residuárias provenientes de uma granja foi obtido por bactérias imobilizadas em suporte cerâmico poroso. O sistema foi operado continuamente por 9 meses e o suporte não apresentou nenhuma modificação durante o período de operação. O suporte de alta porosidade e alto diâmetro de poro (na faixa de 2 a 35 μm) foi considerado melhor que suportes com menor porosidade e menor diâmetro do poro (WANG & YANG, 1990).

¹⁹ COPP, G. H.; KENNEDY, K. J. (1983). *Support materials for downflow stationary fixed film (DSFF) methanogenic reactors*. Journal of Fermentation Technology, vol.61, pp.333-336.

CHANG¹⁸ et al. apud CAMPOS (1994) estudaram a evolução do biofilme na superfície de dois tipos de partículas de carvão ativado granular, que possuíam estruturas de superfície completamente diferentes. Um deles apresentava grãos com superfície regular e outro com superfície irregular, com reentrâncias e cavidades. Durante a partida do processo, a velocidade específica de perda por cisalhamento no carvão com superfície irregular foi quase desprezível, ao passo que para o outro carvão resultou em uma velocidade específica da ordem de $0,2 \text{ dia}^{-1}$. Porém, após alcançar o regime de equilíbrio dinâmico aparente, quando as superfícies foram totalmente cobertas pela biomassa, as perdas por cisalhamento nos dois casos foram praticamente idênticas ($0,6$ a $1,2 \text{ dia}^{-1}$), o que indica que as perdas por cisalhamento são semelhantes para ambas as superfícies quando alcançado o “steady-state”.

VERRIER et al. (1988) compararam a aderência inicial de quatro culturas puras metanogênicas nas seguintes superfícies: porcelana, politetrafluoretileno (PTFE / Teflon), polipropileno e o cloro polivinil (PVC). A comparação entre PTFE e porcelana mostrou que a colonização da porcelana foi duas vezes maior no total da biomassa e dez vezes maior para a população das bactérias metanogênicas. A porcelana provavelmente estimulou o crescimento dos microrganismos devido a sua alta concentração de ferro, cálcio, magnésio, sódio e potássio. Comparações entre polipropileno e PVC mostraram resultados similares. O polipropileno, sendo mais hidrofóbico, foi colonizado mais facilmente e preferencialmente pelas metanogênicas. Em ensaios “in vitro” com culturas puras de bactérias metanogênicas, sugere-se que superfícies hidrofóbicas como o teflon, polipropileno e polietileno favorecem a adesão de bactérias hidrofóbicas, como as *Methanotherix soehngenii* (bactéria cuja adesão deu-se mais rapidamente). Aparentemente, as bactérias tendem a aderir-se em superfícies semelhantes à sua parede celular (hidrofobicidade). Por outro lado, *Methanosarcina mazei* não se adere bem a estes suportes, não estando diretamente envolvida na adesão inicial aos materiais suportes.

3.6- Cinética do consumo de substrato

Com base na microbiologia e bioquímica do processo, a cinética fornece a base racional para a análise, controle e projeto das unidades de tratamento, além, obviamente, da descrição quantitativa das velocidades do processo. Tais velocidades podem ser expressas em termos matemáticos, por modelos que representem convenientemente a dinâmica destes processos.

A cinética relaciona os fatores ambientais e operacionais que afetam essas velocidades (CRAVEIRO, 1994). Por exemplo, a cinética pode ser afetada pela composição do substrato, pH, reologia e temperatura do sistema (ZAIAT, 1999). Além disso, existem interações entre a fase sólida e a fase líquida, como a transferência de massa externa devido à camada estagnada e a difusão intraparticular de nutrientes.

Como visto, são muitos os fatores que influenciam na cinética, tornando-se extremamente complexo contemplar todos os aspectos e detalhes envolvidos em um modelo matemático. Torna-se necessário, portanto, a adoção de simplificações, permitindo, por conseqüência, a aplicação de modelos matemáticos (ZAIAT, 1999).

Existem, todavia, lacunas no conhecimento da ecologia dos processos anaeróbios que dificultam a utilização de modelos matemáticos no projeto e controle de operação de reatores anaeróbios. Embora modelos simples ou complexos venham sendo utilizados amplamente na descrição dos processos envolvidos no tratamento anaeróbio, a grande diversidade de valores encontrados para os parâmetros cinéticos, mostra, por si só, que sua validade é restrita (FORESTI, 1987).

Os parâmetros cinéticos são muito específicos para cada caso. A maioria dos modelos biológicos são baseados em duas principais variáveis: o substrato e a concentração de microrganismos. Uma vez obtidos estes dados experimentais, pode-se determinar os parâmetros cinéticos, isto é, a constante específica da velocidade de reação e a ordem da reação e, conseqüentemente, a equação cinética.

Existem modelos cinéticos amplamente utilizados na predição dos parâmetros cinéticos, podendo-se destacar o modelo de Monod que, por similaridade com a cinética enzimática, propôs uma equação, que relaciona a velocidade específica de

crescimento dos microrganismos com a concentração de substrato. Uma vez que o presente trabalho estimou os parâmetros cinéticos através de tratamento matemático dos dados experimentais, decidiu-se não discutir em maiores detalhes o teor deste modelo.

Deve-se citar, todavia, as grandes dificuldades em mensurar, adequadamente, a concentração celular no processo de digestão anaeróbia. Em processos biológicos é convencional determinar a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) como grandeza representativa da concentração celular presente em um dado instante. Trata-se, sem dúvida, de uma metodologia extremamente grosseira, uma vez que colher amostra de um reator, separar os sólidos por filtração ou centrifugação, secá-los e, finalmente, submeter esses sólidos à temperatura de 550 °C, a fim de estimar a quantidade de material orgânico volatilizado, não indica, com exatidão, a quantidade de diferentes tipos de microrganismos que executam um complexo fenômeno biológico. Em adição, a determinação das concentrações de substratos e produtos também apresenta grandes dificuldades. Apesar da já referida limitação na determinação da quantidade de microrganismos presentes, considera-se que a estimativa do valor de SSV é válido, visto que a maioria dos trabalhos encontrados, na literatura consultada, expressavam os valores cinéticos em função da concentração de sólidos voláteis.

3.7- Considerações finais

As referências consultadas neste trabalho reforçam a importância da retenção da biomassa ativa dentro das unidades de tratamento anaeróbio, quer na forma suspensa (grânulos) ou aderidas em superfícies (biofilmes). O aumento do tempo de retenção celular em relação ao tempo de detenção hidráulico nos reatores anaeróbios é, sem dúvida, uma das características mais importantes para a utilização dos processos anaeróbios no tratamento de águas residuárias. No entanto, poucos trabalhos foram realizados sob o prisma específico da atividade biológica dos diferentes consórcios microbianos existentes nas unidades de tratamento.

A investigação da influência das características de diferentes suportes inertes nos reatores anaeróbios é realizado, predominantemente, sob o enfoque da capacidade de retenção dos microrganismos, não contemplando, na maioria dos casos, a análise da atividade biológica dos biofilmes formados. A utilização de suporte inerte adequado para imobilização da biomassa representa uma garantia de retenção de microrganismos dentro do biorreator. Entretanto, acredita-se que a investigação da atividade específica de consumo de substrato pelos biofilmes formados em diferentes suportes pode contribuir para a seleção criteriosa destes.

Por fim, o estudo da atividade biológica de células aderidas (biofilmes) comparadas as células livres (grânulos) pode conduzir a informações que permitam a elaboração de um projeto que potencializa a ação dos microrganismos, conferindo, certamente, maior eficiência do processo biológico.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- Instalações experimentais

A pesquisa sobre a avaliação da atividade biológica das células livres e imobilizadas formadas em um reator anaeróbio foi levada a efeito utilizando-se um reator anaeróbio em escala de bancada, tratando esgoto sintético.

A Figura 4.1 mostra o desenho esquemático do reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo, mais conhecido como filtro anaeróbio.

Tal unidade era composta por uma câmara cilíndrica de PVC de 20 cm de diâmetro, conectado a um fundo cônico, igualmente de PVC. As duas partes constituíram a geometria do reator que tinha, ao total, 120 cm de altura. A zona de lodo possuía forma cônica na parte inferior, com diâmetro menor interno de 9 cm, e forma cilíndrica na parte superior, com diâmetro interno de 20 cm (conectada a câmara cilíndrica por meio de flange). O reator tinha volume total de 34,5 litros, sendo 28,8 litros de volume útil reacional e 5,7 litros (16 % do total) destinados a separação da fase gasosa. O gás era encaminhado a um sistema medidor de volume produzido, que era constituído por um frasco do tipo Mariotte e por uma proveta graduada de 1000 ml, onde efetuava-se a leitura do líquido deslocado. A tampa superior do reator era de acrílico, sendo ligada à câmara cilíndrica por meio de uma flange, através de 16 parafusos tipo “borboleta”. Entre a tampa e a flange foi colocado um anel de borracha, com o intuito de se vedar a passagem de gás para o ambiente. No fundo do reator foi instalado um registro de descarga, caso se necessitasse esvaziar a câmara. A Figura 4.2 mostra o reator em operação, localizado dentro de um compartimento climatizado.



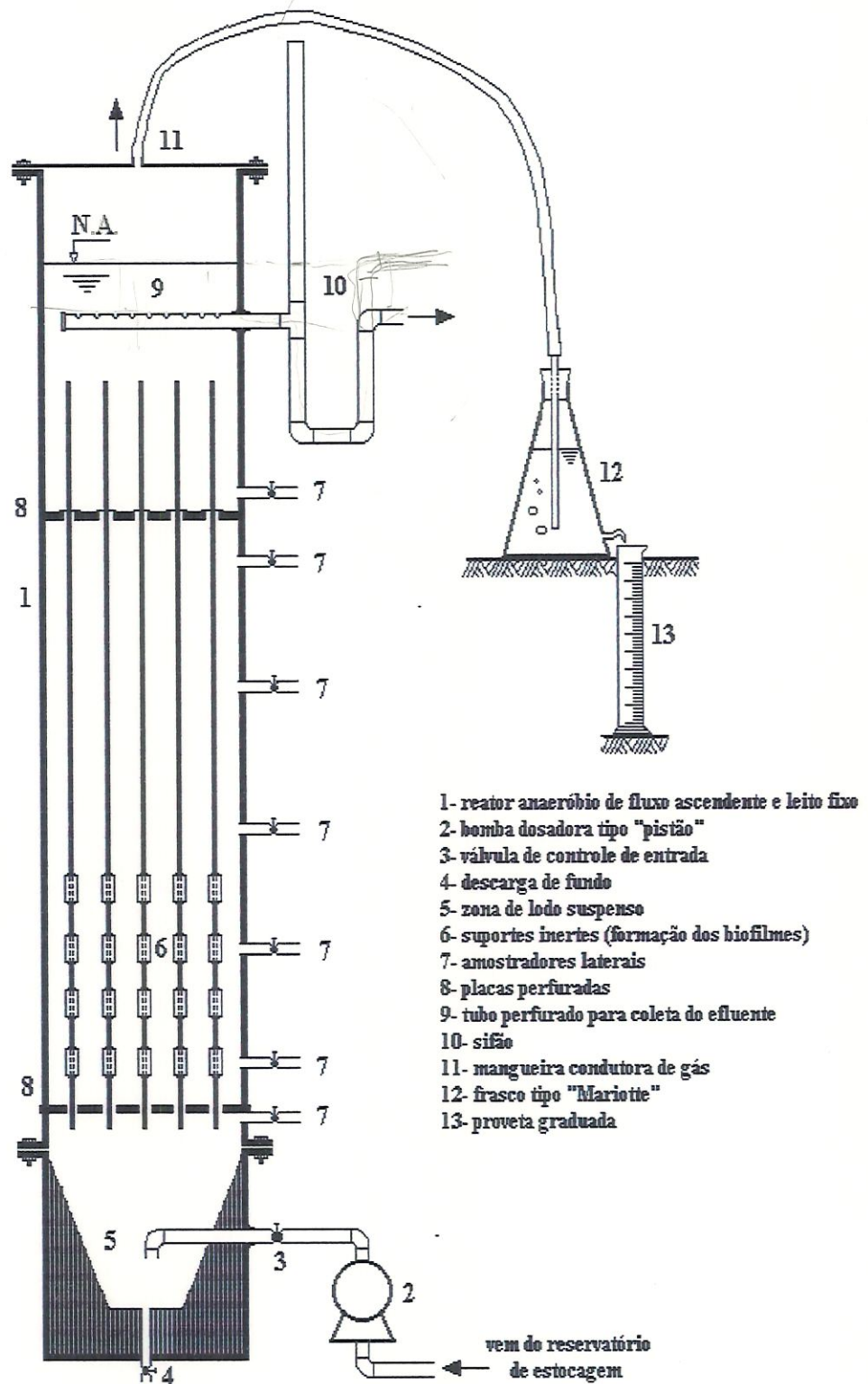


Figura 4.1- Desenho esquemático do reator anaeróbio utilizado.

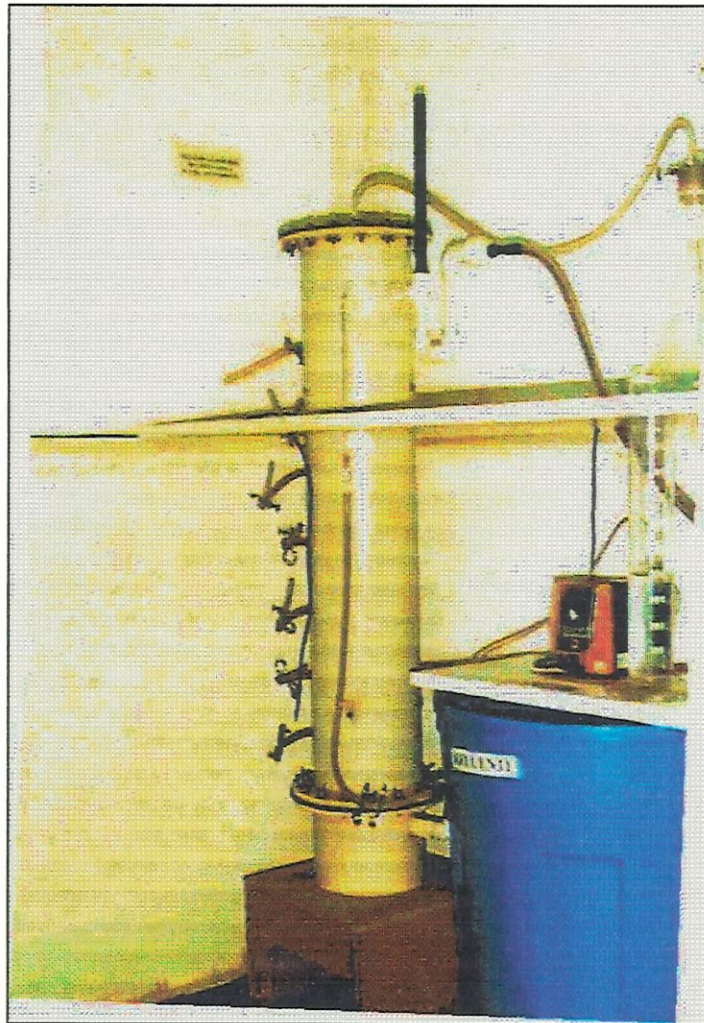


Figura 4.2- Filtro anaeróbio, reservatório de estocagem do afluente, bomba tipo diafragma e sistema de medição do volume de gás produzido.

Utilizaram-se quatro diferentes suportes inertes para a imobilização da biomassa, a saber: material cerâmico de baixa porosidade (cerâmica refratária), material cerâmico de alta porosidade (especial para retenção), material polimérico de baixa porosidade (PVC) e material polimérico de alta porosidade (espuma). Estes suportes foram distribuídos equitativamente em 16 módulos longitudinais (barras de aço inox 5/16”), constituídos, cada um, de 4 “suportes de imobilização”. Para exemplificar: um dos módulos teve como primeiro suporte o material cerâmico de baixa porosidade, o segundo suporte foi material cerâmico de alta porosidade, o terceiro, de material polimérico de baixa porosidade e, finalmente, o quarto, de material polimérico de alta porosidade. Um outro módulo teve por primeiro suporte um material diferente do que o módulo supracitado, possibilitando, desta forma, que

todos os suportes de imobilização estivessem em todas alturas desejadas dentro do reator.

Tomou-se a precaução de distribuir-se os diferentes módulos (com diferentes “configurações” de materiais suportes) de maneira simétrica com relação às regiões do reator, isto é, àquelas próximas à parede do reator e àquelas pertencentes ao “centro” do reator. Assim, preveniu-se que dois módulos de configurações idênticas estivessem em uma mesma posição e, em contraposição, permitiu-se que módulos de configurações diferentes estivessem em uma mesma região do reator.

Os suportes de imobilização tinham, cada um, 3 cm de altura e 2,1 cm de diâmetro, sendo espaçados e fixados, com pinos de solda de PVC, nas barras de aço inox de 5/16”. Os módulos longitudinais foram fixados, também com pinos de solda de PVC, em uma placa circular perfurada, localizada na parte superior do reator, abaixo do dispositivo de saída do efluente. A placa circular perfurada, localizada na parte inferior do reator, teve o propósito de diminuir a movimentação excessiva do módulo longitudinal, devido a ações hidrodinâmicas. As placas circulares perfuradas distavam-se 62 cm entre si. Já os módulos longitudinais possuíam, ao total, 80 cm de altura. Desta forma, possibilitou-se o acesso manual aos módulos longitudinais através da abertura da tampa superior. Estes módulos constituíram os elementos básicos de estratégia para a retirada dos biofilmes íntegros aderidos aos suportes (com o reator em funcionamento). A retirada de amostra do lodo em suspensão foi efetuada através dos amostradores laterais.

A Figura 4.3 mostra dois módulos longitudinais utilizados no experimento. O módulo longitudinal à esquerda mostra os suportes inertes fixados à barra de aço inox antes da sua introdução no reator, possuindo a seguinte configuração (sentido ascendente): polimérico não poroso, polimérico poroso, cerâmico não poroso e cerâmico poroso. O módulo longitudinal à direita mostra os suportes inertes fixados à barra de aço inox após 6 meses de operação e, por conseguinte, encobertos por filme biológico. A configuração era a mesma do módulo localizado à esquerda da figura.

O esgoto sintético era bombeado de um reservatório de 100 litros de capacidade diretamente ao dispositivo de entrada do reator, localizado junto ao fundo, através de uma mangueira de látex. A entrada do reator possuía um registro de

controle para eventual necessidade de paralisação do sistema de recalque. Após escoar verticalmente no sentido ascendente, o líquido efluente era coletado através de um tubo perfurado, submerso na câmara cilíndrica, a qual descarregava no reservatório de coleta de efluente. A submersão do tubo de coleta era garantida pela existência de um sistema de sifão construído com tubos de PVC de ½”.

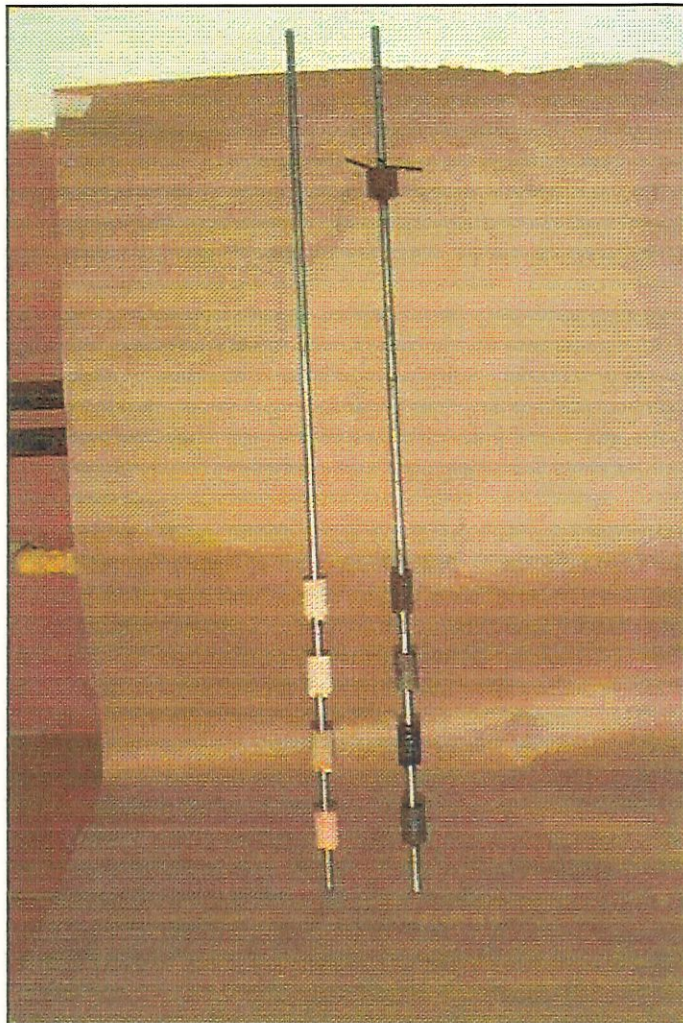


Figura 4.3- Módulos longitudinais utilizados para fixação dos suportes inertes (esquerda: antes da formação do biofilme; direita: após formação do biofilme).

O reator foi montado dentro de uma cabina climatizada, com o propósito de manter a temperatura em torno de 30°C. A cabina foi construída em madeira, tendo 1,60 m de comprimento e 1,40 m de largura. Para o controle da temperatura utilizou-se aquecedor a óleo DeLonghi de 2000 W de potência, localizado próximo ao reator. Também faziam parte do sistema de controle de temperatura dois ventiladores, com o

propósito de circular o calor emanado pelo aquecedor. Este era ligado a um dispositivo automático, destinado a manter a temperatura do ambiente em torno de 30°C (termostato), sendo que o sensor para a sua detecção era fixado junto à parede externa do reator.

A Figura 4.4 mostra a cabina climatizada onde o experimento foi levado a efeito. A Figura 4.5 mostra o aquecedor elétrico a óleo, o ventilador para dispersão do calor e o termostato para controle da temperatura. O outro ventilador, não visualizado na figura, foi colocado em posição diametralmente oposta, com o intuito de circulação e homogeneização da temperatura dentro da cabina.

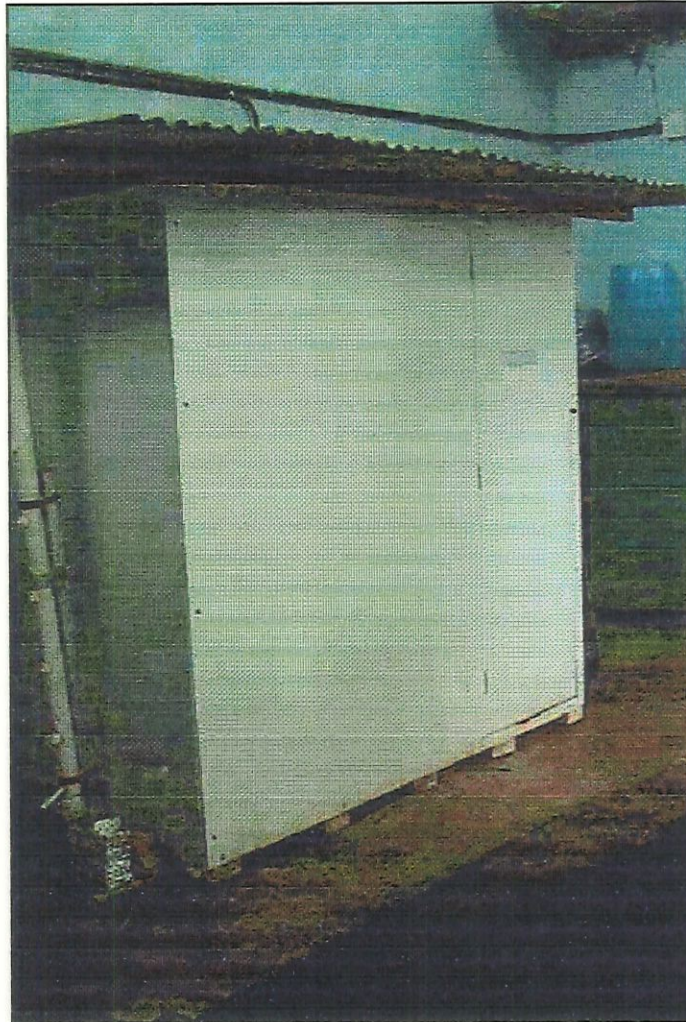


Figura 4.4- Cabina climatizada onde foi realizado o experimento.

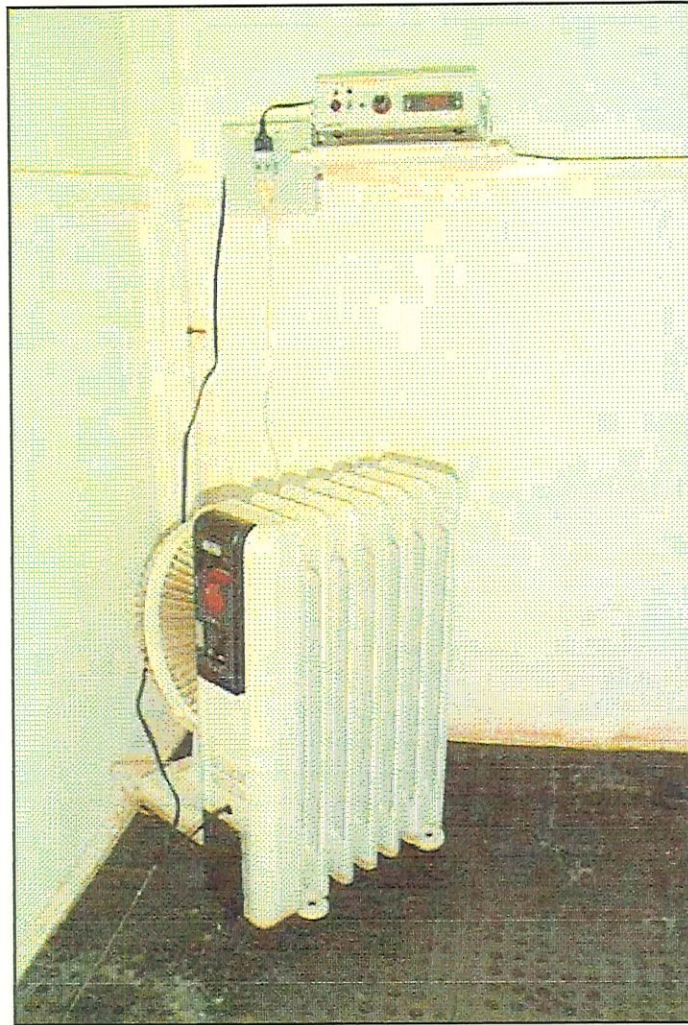


Figura 4.5- Sistema de controle da temperatura composto por ventilador, aquecedor elétrico a óleo e termostato.

4.2- Substrato

O substrato sintético foi preparado com composição similar ao esgoto sanitário. Proposto por TORRES (1992), o esgoto sintético foi elaborado após extensa revisão bibliográfica sobre a composição do esgoto doméstico em termos de proteínas, carboidratos e lipídeos. É importante relevar que esta composição de substrato sintético foi utilizado em vários experimentos realizadas na Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo. Uma diferença do utilizado no presente trabalho ao esgoto proposto por TORRES (1992) foi renunciar a adição de solução traços de metais ao substrato, assumindo que o extrato de carne forneceria

as concentrações necessárias destes elementos. A Tabela 4.1 apresenta a composição geral do substrato sintético.

Tabela 4.1- Composição do substrato sintético.

Composto	Porcentagem da DQO	Composto orgânico	
Proteínas	50 %	extrato de carne	
Carboidratos	40 %	sacarose	20 %
		amido comercial	60 %
		celulose	20 %
Lipídeos	10 %	óleo de soja	

Fonte: adaptado de TORRES (1992).

A preparação do substrato era feita todos os dias, uma vez que o volume utilizado de afluente era muito grande para eventual conservação em refrigeradores (para evitar degradação). A fim de se obter esgoto sintético na concentração desejada, calculava-se as massas e volumes necessários dos constituintes do substrato, diluindo-se estes no reservatório de estocagem, de maneira a se obter composição discriminada na Tabela 4.1 e concentração afluente de DQO de 800 mg/L, equivalente a uma taxa de carregamento orgânica de 0,66 Kg DQO/dia · m³. A Tabela 4.2 mostra as concentrações utilizadas de cada componente do esgoto sintético. Já a Tabela 4.3 mostra as concentrações utilizadas na elaboração da solução estoque de sais minerais, devendo-se lembrar que esta não se trata da solução estoque de traços de metais, que não foi utilizada.

A variação dos valores da concentração necessária de extrato de carne foi devida ao fato de que era preciso preparar uma solução deste produto. Mesmo tomando os devidos cuidados no preparo da solução, a concentração variava, traduzindo-se em diferentes volumes necessários para a composição do substrato.

A adição de detergente teve o propósito de produzir emulsão devido à presença de óleo de soja, além do fato de ser, reconhecidamente, um constante componente do esgoto sanitário.

Tabela 4.2- Concentrações utilizadas na elaboração do esgoto sintético para DQO = 800 mg/L.

componente	concentração
extrato de carne	1,75 – 2,10 ml/L
sacarose	57,6 mg/L
amido comercial	179,2 mg/L
celulose	65,6 mg/L
óleo de soja	0,09 ml/L
detergente	0,3 ml/L
sais minerais	5 ml/L
bicarbonato	200 mg/L

Tabela 4.3- Concentrações utilizadas no preparo da solução estoque de sais minerais.

Sais minerais	concentração (g/L)
NaCl	50
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	1,4
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	0,9

Para a correção de pH e garantia de efeito tampão ao sistema, empregou-se o bicarbonato de sódio (NaHCO₃), agente alcalinizante amplamente utilizado para estes fins em reatores anaeróbios.

A fim de prevenir variações na concentração da DQO afluente devido à fermentação ocorrida no tanque e nas linhas de alimentação, empreendeu-se a limpeza freqüente das instalações (semanalmente). Todavia, como será visto no capítulo de resultados e discussões, o problema não podia ser contornado, impedindo que se trabalhasse com DQO do afluente constante.

4.3- Lodo de inóculo e partida

O lodo de inóculo foi obtido de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB) utilizado no tratamento das águas residuárias de uma indústria de papel. O lodo foi conservado em refrigerador a 4°C durante um mês, até a sua utilização.

O lodo apresentava-se viscoso e granuloso. Decidiu-se evitar a introdução de grânulos no reator, uma vez que são consórcios microbianos que poderiam impedir a colonização biológica dos suportes, pois, de antemão, os grânulos já seriam mais competitivos pela utilização do substrato. Isto posto, efetuou-se a maceração do lodo com auxílio de uma peneira, promovendo-se, desta feita, a desagregação dos grânulos.

O reator foi inoculado com, aproximadamente, 6 litros de lodo, o que representou 20 % do volume reacional. O volume restante foi completado com o substrato. No princípio, a alimentação do reator foi feita com menor carga orgânica, obtida pelo aumento do tempo de detenção hidráulico para 48 horas. Após 2 dias de operação e a constatação de que o reator produzia metano, impôs-se TDH de 24 horas, tempo de detenção utilizado em toda a duração do experimento.

A concentração de ácidos voláteis foi o principal parâmetro de monitoramento da partida, sendo medidos, também, o pH, a alcalinidade e a produção de gás para avaliação adicional dos procedimentos adotados.

4.4- Suportes utilizados

Segundo a literatura, a retenção celular em uma superfície depende em grande extensão da natureza do sólido suporte. Outro fator que interfere na maior (ou menor) imobilização da biomassa é a porosidade dos materiais.

Aceitando-se as assertivas anteriores como verdadeiras, selecionou-se dois materiais diferentes para os suportes inertes: material polimérico e material cerâmico. Para a análise da importância da porosidade, escolheu-se dois suportes poliméricos

com diferentes porosidades e, analogamente, dois suportes cerâmicos com diferentes porosidades.

Os suportes poliméricos escolhidos foram o PVC (material polimérico de baixa porosidade) e a espuma (material polimérico de alta porosidade). A seleção destes decorreu da constatação de serem materiais largamente comercializados e pelo fato de já terem sido utilizados como “recheio” de reatores anaeróbios.

O material cerâmico de baixa porosidade escolhido foi o tijolo cerâmico refratário, amplamente utilizado na construção de fornos e fogões a lenha. O material cerâmico de alta porosidade escolhido foi uma cerâmica que vem sendo desenvolvida no Laboratório de Processos Bioquímicos, do Departamento de Engenharia Química (DEQ – UFSCar). Este material cerâmico foi elaborado com o objetivo de reter fungos produtores de elementos ativos utilizados na fabricação de antibióticos. Tradicionalmente, a produção de antibióticos é levada a efeito em reatores bioquímicos de mistura completa. A escolha da porosidade correta da placa cerâmica traduz-se na busca da retenção seletiva do microrganismo envolvido no processo de produção de antibiótico, sendo que apenas o produto metabólico seria conduzido para o efluente, não havendo necessidade de “separação” posterior.

A utilização desta cerâmica teve o propósito de analisar a viabilidade de utilização deste suporte em sistemas de tratamento anaeróbio de águas residuárias. A manufatura da cerâmica com porosidade controlada foi levada a cabo através de técnica desenvolvida no DEQ – UFSCar. A técnica consistiu na impregnação de um prisma de espuma com uma pasta que constituiu o material cerâmico. A quantidade de pasta (suspensão) impregnada na espuma obedeceu uma relação de $\delta=0,6 \text{ g/cm}^3$ (massa da suspensão/volume da espuma), valor recomendado pela literatura. Findo esta operação, levou-se a espuma impregnada de pasta a uma mufla para queima a 1400°C . A aproximadamente 300°C ocorreu a evaporação da espuma, sobrando, somente, o material cerâmico. Após resfriamento do material obteve-se, finalmente, o tijolo cerâmico de alta porosidade (que acabou sendo um “negativo” da espuma).

Os quatro materiais utilizados foram usinados com a mesma geometria, facilitando, assim, comparações de desempenho entre os suportes. O formato cilíndrico foi escolhido em função da configuração do reator anaeróbio utilizado. As

dimensões de cada material suporte eram: - altura: 3 cm; - diâmetro interno: 0,8 cm; diâmetro externo: 2,1 cm. Portanto, o volume total de cada suporte inerte foi de 8,88 cm³. A área superficial, desconsiderando fração correspondente ao diâmetro interno, foi de 25,7 cm². A área superficial total calculada foi de 33,2 cm².

As dimensões e a geometria foram determinadas com o intento de facilitar a retirada do suporte colonizado do filtro anaeróbio, para posterior introdução em reatores diferenciais (ou reatores “elemento de volume”). A característica mais importante residiu no fato de que a transferência do suporte inerte não agrediu o biofilme formado. A Figura 4.6 contrasta os quatro diferentes suportes inertes utilizados em duas situações distintas. Uma primeira situação, em que os suportes ainda não foram fixados nos módulos longitudinais, portanto não colonizados; e uma segunda situação, onde os suportes já apresentavam-se colonizados por biofilmes, retirados dos módulos longitudinais após 6 meses de operação do reator.



Figura 4.6- Suportes inertes utilizados em duas situações distintas, antes (direita) e após (esquerda) formação do biofilme. Da esquerda para direita: Par 1 → material cerâmico poroso; Par 2 → material polimérico poroso; Par 3 → material cerâmico não poroso; Par 4 → material polimérico não poroso.

A porosidade foi determinada segundo metodologia utilizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMA-UFSCar). O cálculo da porosidade foi realizado através da Equação 4.1:

$$Pa = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \cdot 100 \quad \text{onde:} \quad (4.1)$$

- Pa: porosidade aparente (%);
Pu: peso úmido (g) → determinado com a saturação do material (24 horas de repouso em água destilada);
Ps: peso seco (g);
Pi: peso imerso (g) → determinado em balança submersa (DEMA-UFSCar).

4.5- Acompanhamento da operação, amostragem e análises

4.5.1- Composição e produção de gás

O volume de gás produzido era medido através da leitura do volume líquido deslocado de um frasco tipo Mariotte. A saída de gás do reator estava ligada a uma mangueira que, por sua vez, estava conectada a uma pipeta. O frasco Mariotte, vedado por uma rolha de cortiça, recebia o gás produzido pelo reator através da pipeta que atravessava a rolha, cuja saída ficava submersa no líquido. Por conseguinte, a produção de gás promovia a expulsão do líquido para uma proveta graduada de 1 litro. O volume de líquido deslocado era anotado em função de um intervalo de tempo pré-definido. Por fim, extrapolava-se, linearmente, o volume de gás produzido neste intervalo de tempo para 24 horas, obtendo-se, desta forma, o volume de gás produzido em um dia. A Figura 4.7 mostra o sistema de medição de produção de gás montado junto ao reator.

A análise da composição dos gases gerados no processo foi monitorado por cromatografia gasosa utilizando cromatógrafo Gow-Mac (série 150) com detector de condutividade térmica e coluna “Porapak Q” (2,0 m x ¼”) operando a uma temperatura de 70°C. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio (White Martins). A coleta de amostra era feita através da inserção da agulha de uma seringa tipo “gas-tight” na mangueira que conduzia o gás produzido pelo reator ao sistema medidor.

Após “lavagem” do êmbolo da seringa com o gás, coletava-se 0,5 ml de amostra e fechava-se a trava de pressão na extremidade da seringa. Os cromatogramas de saída fornecidos pelo integrador permitiram obter valores percentuais da composição do gás em função da área dos picos de cada composto do biogás.

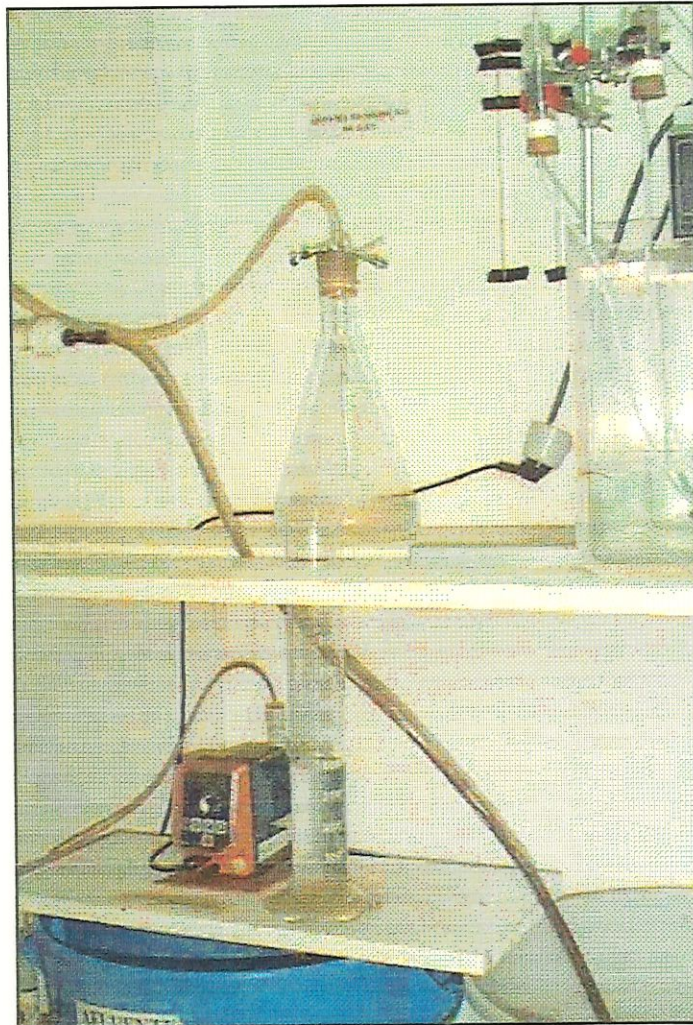


Figura 4.7- Sistema de medição da produção de gás constituído por frasco tipo Mariotte e por uma proveta graduada.

A determinação da composição percentual do gases foi efetuada empregando o método da resposta térmica relativa, através da Equação 4.2 e dos valores RTRi apresentados na Tabela 4.4.

$$\%GÁS = \frac{Ai/RTRi}{\sqrt{Ai/RTRi}} \cdot 100 \quad \text{onde:} \quad (4.2)$$

% GÁS: porcentagem do gás;

Ai: área do pico correspondente ao gás (L²);

RTRi: valor da resposta térmica correspondente ao gás.

Tabela 4.4- Valores da resposta térmica (RTRi) para alguns casos.

Gás	RTRi
Ar	41
CH ₄	36
CO ₂	48

Fonte: CIOLA¹⁹ apud TERÁN (1995).

O cálculo do volume teórico da produção máxima de metano por grama de DQO removida foi efetuado a partir da interpretação da Equação 4.3:



Desta equação pode ser verificado que, para cada mol de metano consumido (22,4 L a 0°C), dois moles equivalentes de oxigênio são destruídos (64 g). Consequentemente 0,35 L (22,4 L / 64 g) de metano a 0°C e a 760 mmHg é equivalente a 1,0 g de DQO consumida. Utilizando-se a lei dos gases ideais para converter para a temperatura de 30°C esta relação passa a ser de 0,388 L (considerou-se pressão de 1 atm). Portanto, multiplicava-se este fator pela diferença entre a DQO afluyente e a DQO efluente, tendo por resultado o volume teórico de gás metano produzido.

Tanto o volume de gás produzido, quanto a composição deste gás, eram analisados com uma frequência de duas vezes por semana.

¹⁹ CIOLA, R. (1985). *Fundamentos da cromatografia a gás*. Instrumentos Científicos C.G. Ed. Edgard Blücher.

4.5.2- Análises físico-químicas

As análises da Demanda Química de Oxigênio (DQO), da concentração de sólidos dissolvidos e suspensos, fixos e voláteis e do pH foram realizados de acordo com padrões adotados pela APHA – American Public Health Association e publicados na 19ª edição do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA/AWWA, 1998). Ácidos voláteis totais (AVT) como ácido acético (Hac) foram analisados com metodologia descrita por DILALLO & ALBERTSON (1961). A metodologia empregada na determinação alcalinidade expressa por CaCO_3 é descrita por RIPLEY et al. (1986). As determinações da concentração de proteínas, carboidratos e lipídeos são descritas por BLUNDI (1988).

As amostras do afluente eram tomadas através do fechamento do registro de entrada do reator e conseqüente desvio do substrato bombeado a uma mangueira (localizada imediatamente antes do registro de entrada) que conduzia o afluente a um recipiente. As amostras do efluente eram tomadas no fim da mangueira conectada ao sifão, e ligada à saída do tubo perfurado coletor. A Tabela 4.5 mostra a frequência aproximada das análises físico-químicas realizadas durante o experimento.

Tabela 4.5- Frequência aproximada das análises físico-químicas realizadas.

Parâmetro	Unidade	Frequência
DQO	mg/L	2 x semana
pH	xxx	2 x semana
alcalinidade (intermediária, parcial e total)	mg CaCO_3 /L	2 x semana
ácidos voláteis	mg Hác/L	2 x semana
sólidos (série total)	mg/L	2 x semana
proteínas, carboidratos e lipídeos	mg/L	1 x semana

As amostras do perfil do reator eram tomadas através de 7 amostradores laterais alinhados, que consistiam em aberturas feitas na câmara cilíndrica conectadas, cada uma, a um pequeno trecho de mangueira fechada com um grampo. A retirada da amostra era realizada através de pequeno “alívio” de pressão no grampo, o que permitia o escoamento da amostra na altura desejada. A Figura 4.1

mostra a posição dos 7 amostradores laterais. A determinação dos perfis dos parâmetros de monitoramento do reator foi realizada no 179^o dia de operação, obtendo-se, desta forma, a caracterização do processo ao longo da altura. Os parâmetros determinados no perfil do reator foram: DQO solúvel, SST, SSV, pH, alcalinidade e ácidos voláteis. A razão da realização de apenas uma campanha de determinação dos perfis de monitoramento decorreu do fato que, ao se retirar alíquotas de amostras dos coletores laterais, poder-se-ia provocar a ocorrência de movimento brusco do líquido, podendo-se danificar, ou até mesmo desprender, os biofilmes formados nos diferentes suportes. Portanto, só se realizou a determinação dos perfis de parâmetros de monitoramento do reator após a realização dos ensaios cinéticos dos biofilmes.

4.5.3- Análises microbiológicas

A análise microbiológica dos biofilmes e do lodo em suspensão foram realizadas por microscopia ótica utilizando microscópio Olympus modelo BH2 e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando microscópio de varredura digital Zeiss DSM-960. As análises microscópicas foram realizadas no final do experimento, existindo “tempo hábil” para a adaptação do lodo e formação dos biofilmes.

Na microscopia ótica foram utilizadas objetivas com 40 a 100 vezes de aumento. A utilização da técnica de epifluorescência e da técnica de contraste de fase tiveram o intento de avaliar a presença de grupos metanogênicos nas amostras de biofilme e nas amostras de lodo em suspensão, além de melhorar a visualização.

O propósito da utilização da microscopia de varredura eletrônica foi de observar as amostras de biofilmes íntegros, ou seja, sem a retirada destes do suporte, diferentemente do que ocorria nas observações por microscopia ótica. No entanto, as amostras para MEV devem ser submetidas a técnicas desenvolvidas por NATION²⁰

²⁰ NATION, J. L. (1983). *A new method using hexamethyldisilazane for preparation of tissues for scanning electron microscopy*. Stain Technology, vol.58, pp.347-351.

apud ARAÚJO (1995) e adaptadas para biofilmes bacterianos por ARAÚJO (1995), que prevêem a fixação e desidratação da amostra. Apesar da possibilidade de visualização do biofilme no suportes, esta técnica agrediu consideravelmente a estruturação original do filme biológico, não atingindo o propósito de estudar a influência do suporte na conformação dos microrganismos.

Inicialmente, as amostras foram fixadas permanecendo em solução tampão de fosfato com concentração de 0,1 M (pH = 7,3) contendo 2,5 % de glutaraldeído durante 12 horas a 4°C. Posteriormente, as amostras fixadas foram submetidas a três lavagens com duração de 10 minutos cada, utilizando-se solução tampão de fosfato e expostas a soluções de etanol a 50 %, 70 %, 80 %, 90 % e 95% durante 10 minutos a cada concentração, promovendo-se a desidratação da amostra. Em seguida, as amostras (biofilme + suporte) foram lavadas 3 vezes em etanol 100 % durante 10 minutos, e expostas por 30 segundos a uma solução de hexametildesilazane (HMDS) para pós-fixação. Por fim, as amostras foram secas em estufa a temperatura de 60°C, coladas em suporte de alumínio com cola de prata, e cobertas por fina camada de ouro, material condutor que permite melhor transmissão de elétrons (permitindo imagens tridimensionais mais nítidas).

4.6- Avaliação da atividade biológica

4.6.1- Aspectos gerais

A estratégia para a avaliação da atividade biológica baseou-se em dois critérios distintos. O primeiro critério consistiu na avaliação da capacidade de imobilização de microrganismos nos diferentes suportes, através da determinação da massa total de sólidos voláteis presente. O segundo critério fundamentou-se, essencialmente, na estimativa dos parâmetros cinéticos aparentes dos biofilmes aderidos aos diferentes suportes e do lodo em suspensão.

Após a formação dos biofilmes nos suportes inertes ocorria a transferência destes do módulo longitudinal (barra de aço inox) para um reator diferencial (ou reator “elemento de volume”). Deve-se lembrar, como citado anteriormente, que os procedimentos operacionais estabelecidos para a formação e crescimento dos biofilmes nos diferentes suportes foram idênticos. A utilização de apenas uma

unidade de tratamento na formação dos biofilmes em diferentes suportes possibilitou a comparação dos parâmetros obtidos, uma vez que garantiu que fatores operacionais e ambientais, que afetam diretamente na cinética e, conseqüentemente, na velocidade de reação, fossem, certamente, iguais.

A transferência criteriosa do suporte colonizado para um reator diferencial permitiu a análise da atividade biológica do biofilme de forma individualizada. Deve-se destacar que os procedimentos metodológicos estabelecidos para a estimativa dos parâmetros cinéticos foram iguais para todas as amostras de biofilme, permitindo, desta maneira, comparar a importância do tipo de material e de sua porosidade sob o prisma da atividade de consumo do substrato promovida pelos biofilmes.

A avaliação da atividade biológica dos consórcios microbianos em suspensão foi realizada de maneira semelhante, introduzindo-se 10 ml de lodo coletado do amostrador lateral mais baixo no reator diferencial. Por analogia, os parâmetros cinéticos obtidos permitiram análise comparativa da atividade biológica das células livres em relação às células imobilizadas (biofilmes).

A Figura 4.8 mostra a retirada do módulo longitudinal do filtro anaeróbio. Para tal atividade, desligava-se temporariamente a bomba, abria-se a tampa superior e retirava-se o tubo perfurado coletor de amostra.



Figura 4.8- Retirada do módulo longitudinal do reator para transferência do suporte colonizado para o reator diferencial.

Liberava-se, portanto, o acesso aos módulos longitudinais. A retirada cuidadosa e paulatina das barras de aço não alteravam a estruturação original do biofilme.

Simultaneamente, o reator diferencial já estava preparado para receber o material suporte retirado do módulo longitudinal. O reator diferencial consistiu de um trecho de seringa cuja face onde corria o êmbolo era vedada por uma rolha. A mesma barra de aço que constituiu o módulo longitudinal foi utilizada no reator diferencial, sendo que atravessava a rolha justamente no seu centro. A Figura 4.9 mostra um desenho esquemático do reator diferencial. A Figura 4.10 mostra detalhe do reator diferencial durante ensaio cinético.

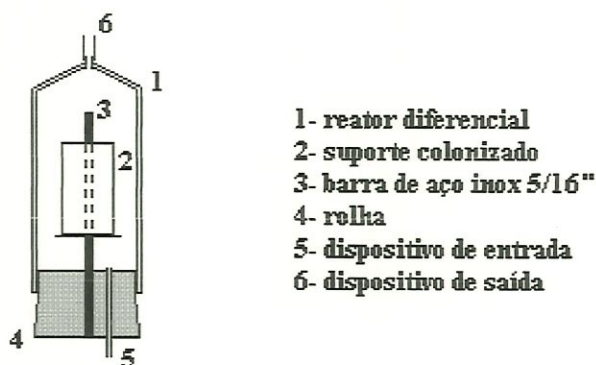


Figura 4.9- Desenho esquemático do reator diferencial.

Após transferência do biofilme ao reator diferencial, fechava-se o sistema para a realização do ensaio cinético. Foram realizados 15 ensaios ao total, sendo que normalmente efetuava-se 2 ensaios cinéticos simultaneamente (em um dos dias realizou-se o ensaio de 3 amostras). Os quatro diferentes suportes tiveram, no mínimo, três ensaios realizados. Já o lodo em suspensão foi ensaiado duas vezes. Em dois momentos decidiu-se proceder ao ensaio cinético em reatores “vazios”, permitindo, desta maneira, discutir as limitações do método. O primeiro ensaio com reator vazio teve o propósito de investigar a interferência do sistema no ensaio (degradação fora do reator diferencial). O segundo ensaio com reator vazio foi realizado com o intento de verificar a necessidade e efetividade da esterilização do sistema antes do ensaio.

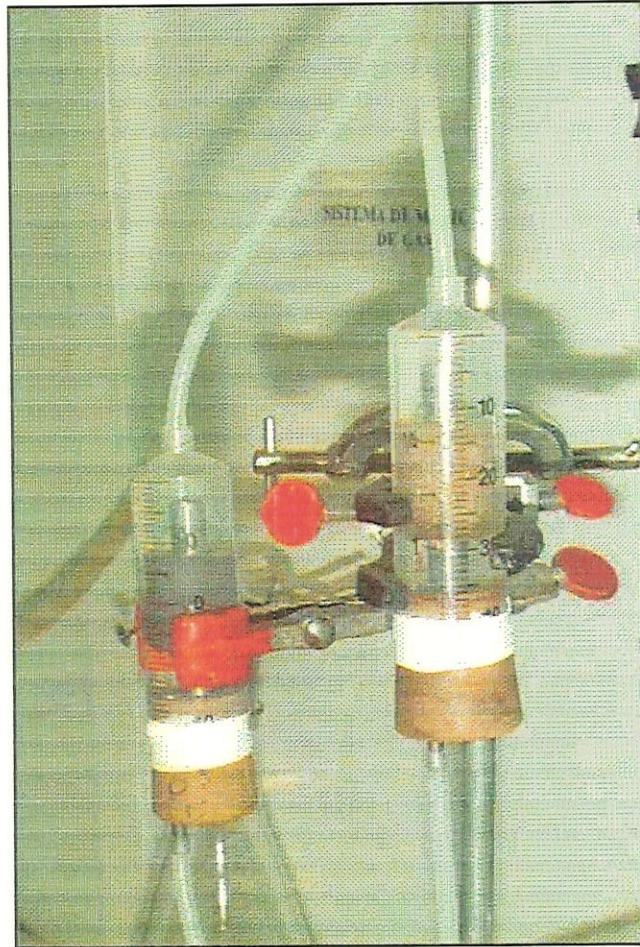


Figura 4.10- Reatores diferenciais durante o ensaio cinético.

Outro aspecto interessante foi a possibilidade de discutir a influência da posição do suporte + biofilme no reator sob o ponto de vista de retenção celular e da atividade biológica. Como pode ser visto na Figura 4.11, os módulos longitudinais estavam localizados tanto na “periferia” do reator quanto no “miolo”. Desta feita, a posição do biofilme no reator e sua relação com a hidrodinâmica, com a disponibilidade de substrato, entre outros, foram analisados.

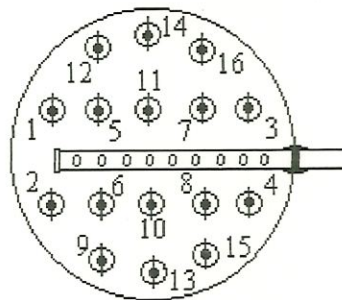


Figura 4.11- Posicionamento dos módulos longitudinais e nomenclatura utilizada.

A Figura 4.12 mostra as diferentes configurações dos módulos longitudinais utilizadas no experimento. Permitiu-se, desta maneira, a imobilização dos microrganismos em suportes inertes posicionados em diferentes alturas do reator.

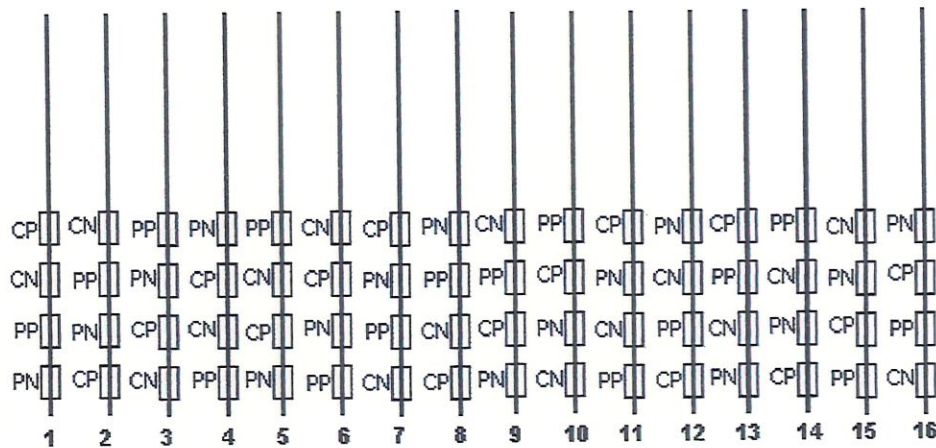


Figura 4.12- Nomenclatura dos módulos longitudinais utilizados e respectivas configurações com os diferentes materiais suportes.

No final do ensaio cinético, retirava-se a amostra de suporte colonizado para a medição da massa dos sólidos voláteis presente. No caso dos materiais poliméricos, a massa era determinada promovendo o desprendimento do material biológico em um cadinho cerâmico. A determinação dos SV no material cerâmico era feita através da pesagem direta do suporte colonizado, uma vez que é reconhecido que a cerâmica não altera sua massa com a temperatura (o cadinho, inclusive, é um material cerâmico). Deste modo, obteve-se as informações necessárias para a discussão comparativa sobre o desempenho dos suportes sob o prisma da imobilização celular e da atividade biológica correspondente.

Os parâmetros cinéticos são aparentes porque, no seu valor, estão embutidos fenômenos da resistência a transferência do substrato da fase líquida para a superfície da biopartícula causada pela camada líquida estagnada que a envolve, além da resistência de transferência de massa intraparticular. Porém, como as condições do ensaio foram idênticas para todas as amostras, considerou-se desnecessário determinar os parâmetros intrínsecos, visto que, provavelmente, os valores da resistência de transferência de massa eram semelhantes.

Por fim, deve-se entender que o emprego do termo reator diferencial pode incurrir em erros. Na verdade, o reator deveria se chamar de “elemento de volume” pois não chega a ser tão pequeno para representar um trecho diferencial do reator. Porém, já foram realizados muitos trabalhos de estimativa de parâmetros cinéticos utilizando esta nomenclatura, o que levou o autor deste trabalho a usá-la (ZAIAT et al., 1996; ZAIAT, 1999).

4.6.2- Instalações experimentais do ensaio cinético

Para a estimativa dos parâmetros cinéticos foram realizados experimentos utilizando-se reatores diferenciais com volume de 40 ml e 5 cm de comprimento. A Figura 4.13 mostra um desenho esquemático do aparato experimental para realização do ensaio cinético.

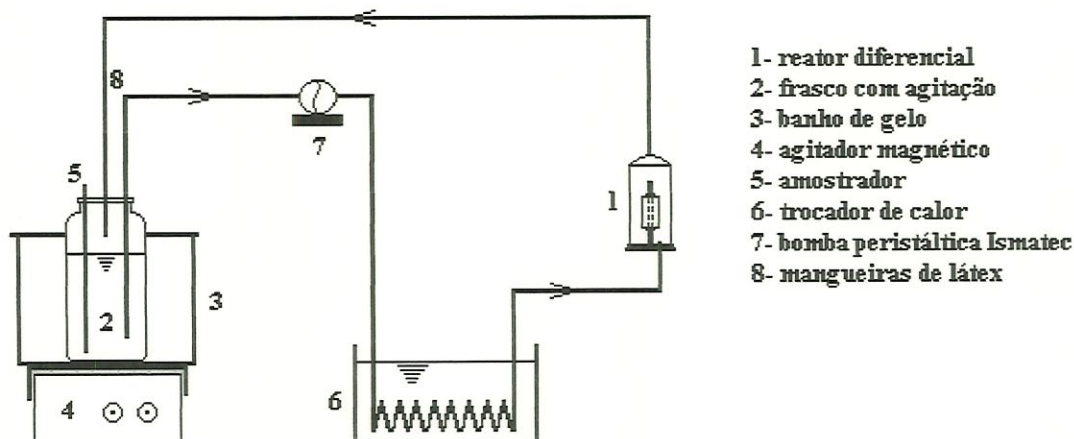


Figura 4-13- Desenho esquemático do aparato experimental utilizado para o ensaio cinético.

O substrato utilizado foi o mesmo que alimentou o filtro anaeróbio neste experimento. Ora, se a intenção do trabalho é avaliar as atividades biológicas dos diferentes consórcios microbianos, é conveniente que os ensaios cinéticos sejam realizados com o mesmo substrato em que se formaram.

Nesse sistema, o substrato foi recirculado em um circuito fechado, tratando-se, portanto, de um ensaio de batelada. Em cada experimento, bombeava-se 500 ml de substrato de um frasco agitado para o reator diferencial. O frasco agitado era

mantido dentro de um isopor com gelo, a fim de se manter o substrato em uma temperatura inferior a 4°C, minimizando a ocorrência de reações bioquímicas fora do reator. Antes de entrar no reator, o substrato era aquecido, em um trocador de calor do tipo banho-maria, a uma temperatura de 30°C, valor correspondente à operação do filtro anaeróbio. A vazão imposta ao sistema foi determinada de modo a resultar em uma velocidade de 0.05 cm/s na seção transversal do reator diferencial (valor dentro da faixa utilizada no trabalho de ZAIAT et al. (1996) para a determinação dos parâmetros cinéticos intrínsecos). Após escoar verticalmente pelo reator diferencial, o substrato retornava ao frasco agitado. A Figura 4.14 mostra as instalações montadas para a realização do ensaio cinético dentro da cabina climatizada.

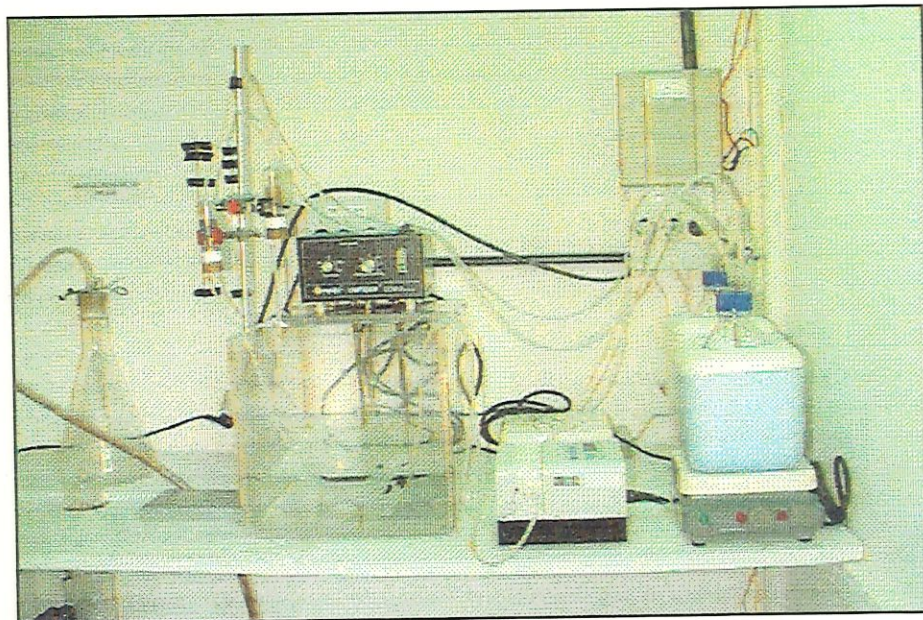


Figura 4.14- Aparato utilizado para o ensaio cinético.

Cada experimento durou 10 horas e 6 ml de amostra foram tomadas a cada 2 horas para análise da DQO solúvel (impedindo a interferência dos resultados devido a possível presença de sólidos). Esta quantidade de amostra permitiu que apenas 7 % do volume líquido total fosse alterado durante o período experimental. No fim dos experimentos, determinou-se a massa total de sólidos voláteis presentes nos biofilmes e no lodo em suspensão.

Aos perfis temporais da DQO, realizou-se a regressão dos dados experimentais, pelo método integral, de modo a verificar a equação resultante e sua

consistência, ou seja, analisar qual a expressão cinética melhor se ajustaram os dados experimentais.

Foram testadas, basicamente, duas expressões de velocidade de reação, a saber: reações de ordem zero e reações de primeira ordem. Procedida a avaliação do ajuste dos dados a estas equações, escolheu-se aquela que, na maioria dos casos, representava melhor o de consumo de substrato pelas amostras.

A constante específica de velocidade de reação (k) foi estimada a partir da forma integrada da expressão da velocidade de reação, com o auxílio da planilha eletrônica Excel. São as formas integradas das expressões de ordem zero e de primeira ordem:

ordem zero: $C = C_0 - K \cdot t$ (4.4)

primeira ordem: $C = C_0 \cdot e^{-K \cdot t}$ (4.5)

Os valores obtidos da constante específica de velocidade “ k ” para os biofilmes formados nos diferentes suportes e para o lodo suspenso foram a referência em que se baseou a discussão comparativa da atividade biológica.

Com relação aos cuidados operacionais, deve-se destacar que as mangueiras eram trocadas em todos os ensaios, uma vez que se verificava a incrustação de sólidos, devido as excelentes propriedades de aderência do látex. Após a realização de alguns ensaios cinéticos observou-se que havia necessidade de esterilizar as mangueiras e os frascos com substrato, pois acreditava-se que estes estavam contribuindo na degradação do substrato fora do reator diferencial. Promovia-se, portanto, a esterilização do sistema (mangueiras e o frasco contendo o substrato) em uma autoclave em tempo e pressão suficientes para tal fim (antes de todos os ensaios cinéticos).

Para manter o frasco agitado à temperatura menor que 4°C preenchia-se o isopor (onde o frasco estava inserido) de gelo. A agitação era garantida com um agitador magnético. O ponto de amostragem do frasco era fechado com um grampo,

tendo conectada, na extremidade, uma seringa com nitrogênio, impedindo, desta forma, a entrada de ar no sistema.

4.7- Aspectos operacionais

Durante a operação da instalação experimental, foram praticadas algumas atividades rotineiras com o fim de aperfeiçoar a realização do experimento e prevenir problemas que poderiam afetar o desenvolvimento do trabalho. As atividades mais relevantes foram:

- ↳ Durante o dia, o reservatório de estocagem do afluente era agitado manualmente várias vezes, com o propósito de evitar a sedimentação da matéria orgânica suspensa presente no substrato e garantir um grau de homogeneidade maior. Infelizmente, de noite e em alguns dias, não pôde ser realizada esta atividade, o que pode ter criado problemas no que tange em possível heterogeneidade da composição do afluente, principalmente da DQO e dos sólidos suspensos.
- ↳ Todo o conjunto de mangueiras componentes do sistema de recalque (antes da entrada do reator) eram mensalmente pressionadas com o objetivo de expulsar o material sólido que entrava com o afluente e ficava, em parte, retido nas paredes internas das mesmas. Esta atividade teve o objetivo de evitar diferenças na vazão devido ao aumento da perda de carga nas mangueiras. Para tal, desligava-se por instantes a bomba, desconectava-se as mangueiras de recalque dos registros e promovia-se a expulsão do material incrustado nas paredes.
- ↳ A vazão de alimentação era verificada diariamente nos primeiros dias do experimento. A vazão era medida com auxílio de uma pipeta graduada (10 ml) e um cronômetro. Para proceder à medição fechava-se o registro de entrada e abria-se o grampo da mangueira, que estava conectada à pipeta graduada. Cabe destacar que esta mangueira conduzia afluente tanto para a medição de vazão quanto para a coleta de amostra. Com a rotina das

medições, verificou-se que a bomba tipo diafragma funcionava com grande precisão, não alterando o valor da vazão ao longo do tempo. A partir desta constatação, decidiu-se realizar esta medição semanalmente.

- ↳ Nunca foi efetuado nenhum descarte de lodo do interior da câmara do reator durante o período de operação, sendo que em uma ocasião foi retirado cerca de 50 ml para observações microscópicas. Em outra ocasião, foram retirados 100 ml de cada amostrador lateral para se estabelecer o perfil do reator.
- ↳ A limpeza do reservatório de estocagem de afluente era realizada semanalmente. Após alguns dias observava-se a formação de placas de gordura na superfície líquida. Nestes casos, promovia-se a agitação vigorosa da massa líquida. Observava-se, também, a impregnação nas paredes do reservatório de um material esbranquiçado, provavelmente de origem oleosa. Nestas situações, procedia-se à operação de limpeza que, como citado, tinha periodicidade semanal.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

No âmbito deste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na operação do filtro anaeróbio, bem como os resultados obtidos da operação dos reatores diferenciais. Os itens apresentados neste capítulo estão organizados em ordem cronológica, tendo este procedimento o intuito de expor a seqüência dos experimentos executados.

Inicialmente serão mostrados os resultados obtidos referentes aos parâmetros físico-químicos operacionais do reator, discutindo-se, assim, o desempenho do processo sob óptica global. Em seguida apresentar-se-ão os alcançados com o perfil do filtro anaeróbio, caracterizando-o, desta maneira, ao longo de sua altura. Logo depois serão exibidos os resultados obtidos na determinação dos parâmetros cinéticos aparentes, relativos aos biofilmes aderidos em diferentes suportes e ao lodo suspenso, sendo estes os consórcios microbianos existentes dentro do reator. Discutir-se-ão, por conseqüência, as atividades biológicas de degradação de matéria orgânica efetuada por cada amostra de biofilme - lodo suspenso. Em adição, serão apresentadas e discutidas as características de cada material suporte utilizado no reator e sua influência e importância na imobilização dos microrganismos. Por fim, serão feitas considerações a respeito da microbiologia do processo. Utilizando-se de microfotografias obtidas por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura analisar-se-ão as principais morfologias encontradas, destacando-se aquelas que predominaram nas amostras.

Todos os experimentos citados serão representados por tabelas e figuras. Esta estratégia tem por propósito fornecer o maior número de informações, facilitando a compreensão das discussões e seus significados. Os parâmetros serão analisados, a princípio, isoladamente, de maneira a evitar possíveis confusões. A análise conjunta

dos parâmetros foi realizada somente quando foram apresentados todos os resultados relacionados a estes parâmetros.

5.1- Desempenho do reator

5.1.1- Informações gerais

O reator foi operado e monitorado durante um período de 189 dias, sendo submetido a uma taxa de carregamento orgânico (TCO) média de $0,66 \text{ Kg} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$. Operou-se o reator com um tempo de detenção hidráulico (TDH) de 24 horas, correspondendo a uma taxa de carregamento hidráulico (TCH) de $1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$.

É certo, entretanto, que as cargas orgânicas volumétricas tenham variado diariamente. Esta variação ocorreu em função de alterações nas concentrações da DQO afluente, fenômeno este involuntário, creditado principalmente, à atividade fermentativa no reservatório de estocagem de substrato (afluente). Na Tabela 5.1 são apresentados os valores da taxa de carregamento orgânico em que o reator foi submetido durante o experimento. A Figura 5.1 mostra a variação da taxa de carregamento orgânico com o tempo do experimento.

Tabela 5.1 - Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) da taxas de carregamento orgânico aplicadas.

Parâmetro	n° amostras	Média	Mínimo	Máximo	σ	d
Taxa de Carregamento Orgânico TCO ($\text{Kg DQO}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$)	29	0,66	0,40	0,90	0,11	0,22

Com relação à taxa de carregamento hidráulico pode-se afirmar que esta pouco variou, visto que foi observado o bom funcionamento da bomba tipo diafragma ProMinent. Vale lembrar que o tempo de detenção hidráulico de 24 horas foi mantido durante todo o experimento, exceção feita aos dois primeiros dias de operação, relativos a etapa de partida do processo, onde se impôs TDH de 48 horas.

A cabina climatizada teve o propósito de manter o reator em operação a uma temperatura de $30,0^\circ\text{C}$. No entanto, esta temperatura não foi mantida constante,

provavelmente devido às grandes dimensões da cabina climatizada. Observou-se que em dias muito frios a cabina não reteve, satisfatoriamente, o calor emanado pelo aquecedor, tendo-se registrado temperaturas de até 26,8°C. Todavia, o abaixamento da temperatura só ocorreu em poucas situações, podendo-se afirmar que a cabina manteve-se em temperatura próxima a $30,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ por quase todo o experimento. A máxima temperatura registrada foi de 31,5°C.

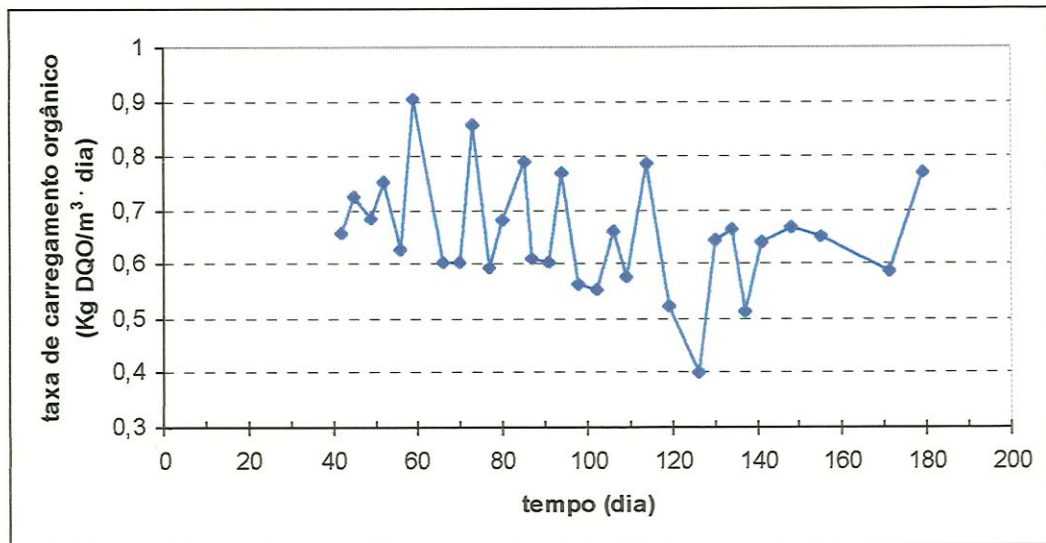


Figura 5.1- Variação temporal da taxa de carregamento orgânico aplicada ao reator.

Considera-se que o número de resultados alcançados para cada experimento é considerável para analisar os resultados com precisão. Ao total, foram realizadas 42 campanhas de monitoramento dos parâmetros operacionais do reator, sendo que alguns destes parâmetros tiveram menor número de resultados obtidos, seja por menor frequência de realização da análise, como no caso da concentração de proteínas, carboidratos e lipídeos; seja por eventualidades, como no caso da produção de gás, cujo medidor de volume produzido só ficou pronto após início do experimento.

Deve-se destacar que alguns resultados obtidos do afluente no período compreendido entre a partida do reator e o 45º dia de operação foram descartados. O motivo do descarte de alguns resultados logrados neste período foi devido a um erro de procedimento de coleta de amostra, que não correspondia com fidelidade ao que estava, de fato, entrando no reator. Para a amostragem do afluente, retirava-se

alíquota do próprio reservatório de estocagem. Este procedimento revelou-se incorreto, uma vez que os resultados encontrados diferiam consideravelmente dos resultados esperados. Passou-se, a partir do 45º dia de operação, a coletar amostra logo antes da entrada do reator, através do fechamento do registro, tendo por consequência o bombeamento do afluente para um frasco coletor de amostra. Os parâmetros que tiveram os resultados descartados neste período foram os seguintes: DQO afluente bruto e sólidos afluente.

5.1.2- Remoção de DQO

Os resultados obtidos do reator em termos de concentração de DQO bruta e filtrada do afluente e do efluente, bem como as eficiências de remoção de DQO bruta e filtrada podem ser vistos nas Tabelas 5.2 e 5.3 e nas Figuras 5.2 a 5.5.

É importante ressaltar que, embora não se desejasse, houve flutuações diárias na concentração de DQO afluente, como mostram a Tabela 5.2 e a Figura 5.2. O intuito da utilização de substrato sintético foi o de manter constante, em termos de concentração e composição, a alimentação de substrato no reator. No entanto, a cabina climatizada com temperatura em torno de 30°C contribuiu, certamente, para a ocorrência de atividade fermentativa antes da entrada do afluente no reator, alterando, desta maneira, a concentração de DQO. No trabalho de PASSIG (1997), onde se utilizou o mesmo substrato sintético, porém preparado para resultar em uma DQO afluente de 500 mg/L, verificou-se que após 24 horas ocorria um decréscimo aproximado de 20% na concentração, confirmando-se que, de fato, havia atividade fermentativa no reservatório de estocagem.

Outros fatores que podem ter contribuído na oscilação dos valores de DQO afluente foram:

- ✓ possível heterogeneidade da constituição do afluente no reservatório de estocagem, devido à ausência de agitação e conseqüente sedimentação de sólidos;
- ✓ coleta de amostra em diferentes instantes de tempo, possibilitando, como supracitado, variações do valor da DQO com o tempo.

Tabela 5.2- Valores de DQO afluente bruto (DQO afl br), DQO afluente filtrado (DQO afl ft), DQO efluente bruto (DQO efl br), DQO efluente filtrado (DQO efl ft), eficiência de remoção de DQO bruta e eficiência de remoção de DQO dissolvida. *na filtrada*

operação (dia)	DQO afl br (mg/L)	DQO afl ft (mg/L)	DQO efl br (mg/L)	DQO efl ft (mg/L)	remoção DQO bruta (%)	remoção DQO filtrada (%)
3		370	504	247		33,2
6		320	265	250		21,9
7		315	393	208		34,0
10		536	219	147		72,6
14		845	361	225		73,4
17		721	563	323		55,2
21		729	253	221		69,7
24		478	314	236		50,6
29		494	291	207		58,1
31		595	279	181		69,6
34		620	390	145		76,6
38		571	248	135		76,4
42		376	275	120		68,1
45	900	624	297	125	67,0	80,0
49	848	464	286	147	66,3	68,3
52	936	601	412	167	56,0	72,2
56	778	679	310	198	60,1	70,8
59	1122	666	291	188	74,1	71,8
66	751	610	325	227	56,7	62,8
70	748	646	406	282	45,7	56,3
73	1062	864	463	387	56,4	55,2
77	738	535	416	349	43,6	34,8
80	845	656	440	386	47,9	41,2
85	980	672	296	265	69,8	60,6
87	758	550	325	273	57,1	50,4
91	748	573	297	267	60,3	53,4
94	954	604	365	230	61,7	61,9
98	699	539	320	222	54,2	58,8
102	688	500	296	199	57,0	60,2
106	820	730	380	256	53,7	64,9
109	714	620	361	283	49,4	54,4
114	977	582	322	255	67,0	56,2
119	647	428	294	180	54,5	57,9
126	498	385	266	188	46,6	51,2
130	801	441	357	215	55,4	51,2
134	823	646	343	227	58,3	64,9
137	635	444	389	217	38,7	51,1
141	796	573	320	206	59,8	64,0
148	830	669	400	214	51,8	68,0
155	807	656	335	203	58,5	69,1
171	729	559	300	228	58,8	59,2
179	956	586	414	183	56,7	68,8

A DQO afluente bruta média e a DQO efluente bruta média foram, respectivamente, 813 mg/L e 342 mg/L, sendo que os valores máximos e mínimos foram de 1122 mg/L e 498 mg/L para o afluente e 504 mg/L e 219 mg/L para o efluente, respectivamente. A eficiência média de remoção de DQO foi de 62 %, como mostra a Tabela 5.3. A Figura 5.3 mostra a variação temporal da eficiência da remoção de DQO bruta.

Tabela 5.3 - Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) da DQO bruta e filtrada (afluente e efluente) e respectivas eficiências de remoção.

Parâmetro	n° amostras	Média	Mínimo	Máximo	σ	d
Afluente						
DQO afl br (mg/L)	29	813	498	1122	134	0,22
DQO afl ft (mg/L)	42	590	385	864	101	0,16
Efluente						
DQO efl br (mg/L)	42	342	219	504	71	0,96
DQO efl ft (mg/L)	42	224	120	387	62	0,82
Eficiência remoção de DQO bruta (%)	29	62	39	74	8	-0,05
Eficiência remoção de DQO filtrada (%)	42	58	22	80	13	0,96

Convém lembrar, adicionalmente, que o valor da eficiência de remoção de DQO é uma medida discutível, uma vez que o afluente e o efluente eram coletados no mesmo instante de tempo. Ou seja, não representou-se realmente o que ocorreu no interior do reator, já que dever-se-ia coletar amostra do afluente 24 horas antes (valor do TDH). Esta observação pode ser estendida a todos os parâmetros que envolvem o conceito de remoção, ou seja, à diferença percentual entre afluente e efluente.

Apesar de não se contar com os valores de DQO afluente, por motivos de coleta inadequada e não representativa da amostra, acredita-se, de acordo com os resultados da DQO efluente, que o período transiente de partida foi curto, mostrando-se adequados os procedimentos de partida aplicados ao reator. Após o 20^o dia de

operação, como pode ser visto na Figura 5.2, houve certa estabilização do efluente no que se refere à concentração de DQO.

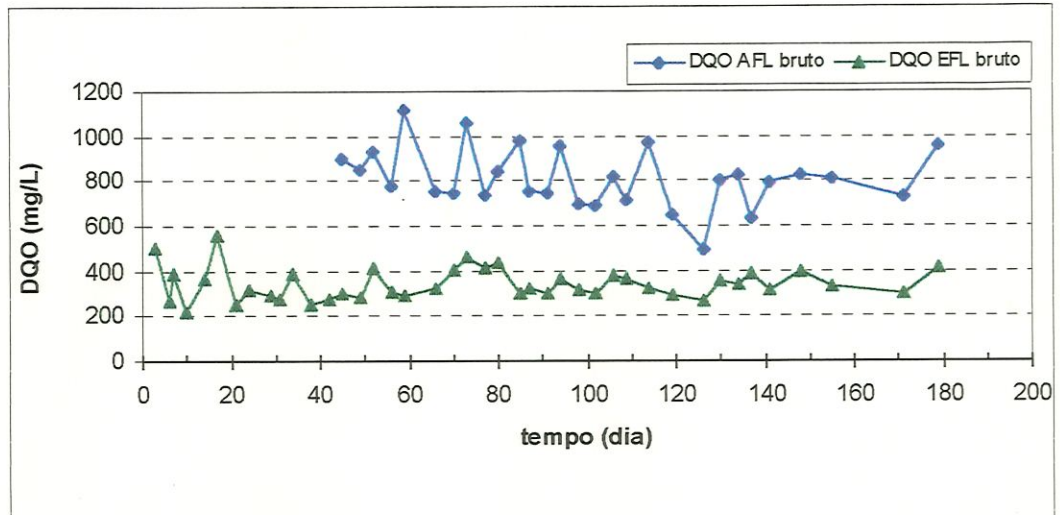


Figura 5.2- Variação temporal da DQO aflente bruta e da DQO efluente bruta.

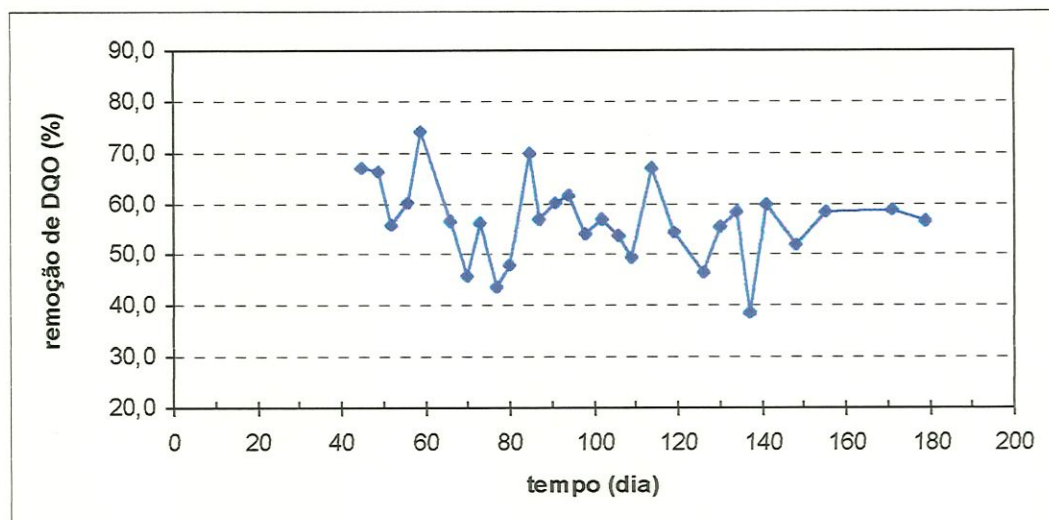


Figura 5.3- Variação temporal da eficiência de remoção da DQO bruta.

No 70º dia de operação do reator, por desazo, o reservatório de estocagem ficou vazio, permitindo, por algumas horas, o bombeamento de ar para o interior do reator. O valor da DQO efluente aumentou significativamente, o que, por analogia, diminuiu a eficiência do processo, denotando-se, desta feita, o efeito inibitório do ar para o processo anaeróbio. Este aumento não pode ser creditado à eventual contribuição de sólidos voláteis, uma vez que a DQO efluente filtrada também

aumentou, como mostra a Figura 5.4. Entretanto, uma característica da digestão anaeróbia é a capacidade de assimilação a este tipo de interferência (KATO et al, 1994). No 85º dia de operação, portanto 15 dias após o ocorrido, o valor da DQO efluente, tanto o bruto quanto o filtrado, voltaram aos valores esperados (no presente experimento), mostrando-se esta “recuperação” de atividade.

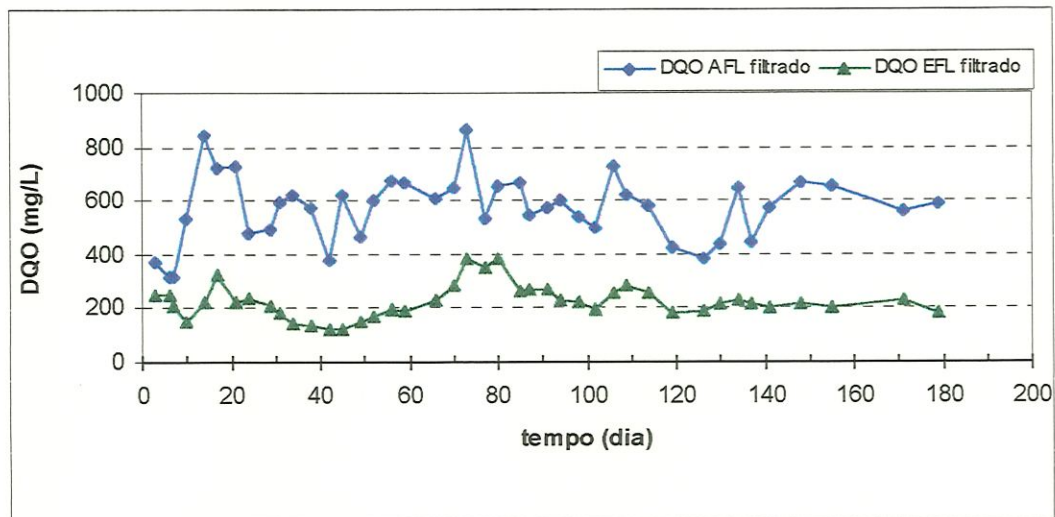


Figura 5.4- Variação temporal da DQO aflente filtrada e da DQO efluente filtrada.

Nos últimos dias de experimento verificou-se novo aumento do valor da DQO efluente. Acredita-se, porém, que este aumento seja devido a um maior arraste de sólidos voláteis ao efluente, uma vez que o valor da DQO efluente filtrada continuava dentro da faixa de valores esperados. Este incremento no arraste de sólidos pode ter sido provocado por um aumento do tamanho da camada de lodo, devido a síntese celular.

Constatou-se, apesar da já citada limitação no que tange a coleta simultânea de aflente e efluente, que as menores eficiências ocorreram para os menores valores da DQO aflente, característica esta verificada por vários pesquisadores que operaram reatores anaeróbios de biomassa imobilizada no tratamento de águas residuárias com baixa concentração de DQO, como no trabalho de FORESTI (1987), que operou três reatores de manta de lodo tratando esgoto sintético com diferentes concentrações de DQO: 500, 2500 e 5000 mg/L.

Apesar da constante oscilação, o valor médio da eficiência de remoção de DQO foi de 62 %, valor este um pouco abaixo dos encontrados com a operação de

muitos reatores anaeróbios de leito fixo que tratam esgoto doméstico. Acredita-se que, pelo reator não ser de fato um filtro anaeróbio (leito fixo), possibilitou que houvesse arraste de considerável fração de sólidos para o efluente, contribuindo-se, assim, para o aumento da DQO efluente e para a diminuição da eficiência. Verifica-se este fato ao se comparar os valores de DQO efluente bruta e filtrada, como mostram as Figuras 5.2 e 5.4 e a Tabela 5.2. A média da DQO efluente bruta de 342 mg/L é consideravelmente maior que a média da DQO efluente filtrada de 224 mg/L, sendo a diferença média entre estes parâmetros igual a 34, 0%. Crê-se, logo, que a relativa baixa eficiência do reator seja devida ao pronunciado arraste de sólidos ao efluente e não propriamente a uma possível diminuição da atividade metanogênica. A Figura 5.5 mostra a variação temporal da eficiência de remoção da DQO filtrada.

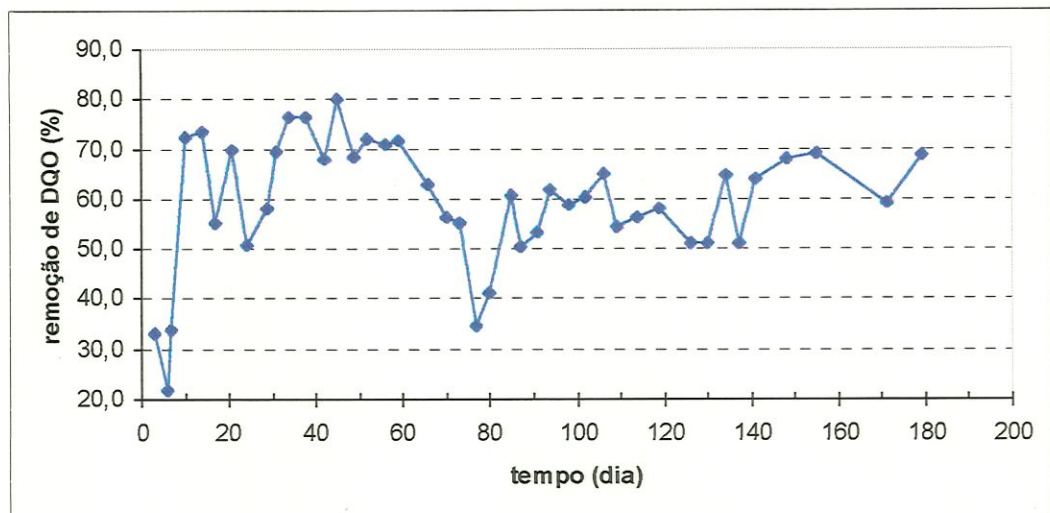


Figura 5.5- Variação temporal da remoção da DQO filtrada.

TORRES (1992), tratando este mesmo substrato sintético, porém preparado para resultar em uma DQO afluente de 500 mg/L, em um reator UASB de bancada, teve remoção de DQO da ordem de 60%.

A DQO afluente filtrada média e a DQO efluente filtrada média foram, respectivamente, 590 mg/L e 224 mg/L, sendo que os valores máximos e mínimos foram de 864 mg/L e 385 mg/L para o afluente e 387 mg/L e 120 mg/L para o efluente, respectivamente. A eficiência média de remoção de DQO filtrada foi de 58,0 %, como mostra a Tabela 5.3.

Convém destacar que esta medida de eficiência é um tanto quanto duvidosa, uma vez que a matéria suspensa no afluente pode, por ação metabólica, ter-se tornado matéria dissolvida dentro do reator. Desta feita, os valores encontrados na remoção de DQO filtrada podem não corresponder à remoção de matéria dissolvida, tendo o valor total de DQO efluente uma parcela referente à matéria orgânica inicialmente suspensa no afluente.

Porém, o valor médio da DQO efluente filtrada média de 224 mg/L revela que o reator operava adequadamente. Ora, se este valor congrega tanto a fração remanescente de matéria orgânica dissolvida quanto a fração correspondente de matéria orgânica antes suspensa no afluente, fica evidente que a remoção de matéria dissolvida é, certamente, maior.

5.1.3- Composição e Produção de Gás

Os resultados obtidos do reator em termos de volume de gás produzido, correlações experimentais e teóricas, e porcentagem de metano e outros gases, podem ser vistas nas Tabelas 5.4 e 5.5 e nas Figuras 5.6 a 5.10.

Os dados relativos à produção de gás e sua constituição só passaram a ser obtidos a partir do 7º dia de operação, uma vez que até este momento o frasco tipo Mariotte ainda não estava montado junto ao sistema. Ainda com relação à amostragem, decidiu-se desconsiderar as duas últimas amostras, relativos aos 171º e 179º dias de operação. Nestes dias a tampa superior do reator foi aberta para possibilitar a coleta de amostras para o ensaio cinético. Desta feita, o reator descoberto propiciou contato com o ar, descaracterizando a constituição do gás produzido. Todos os dados obtidos são apresentados na Tabela 5.4.

A produção do gás, em volume, foi determinada com a utilização de um frasco tipo Mariotte, promovendo-se a leitura do volume líquido deslocado pelo gás produzido no reator. É fato conhecido, todavia, que este tipo de medidor de vazão de gás não apresenta boa precisão de medida. Este método revela-se impreciso, uma vez que a cada instante têm-se diferentes alturas de líquido no frasco, resultando em diferentes resistências ao deslocamento do gás produzido.

Tabela 5.4- Valores do volume de gás produzido, do volume de CH₄ produzido, do volume teórico de CH₄ produzido, da relação L CH₄ / g DQO_{removida} e da quantidade porcentual dos gases CH₄, CO₂ e Ar/N₂.

operação (dias)	Taxa de produção de gás (L/dia)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	Ar/N ₂ (%)	Taxa de produção de CH ₄ (L/dia)	Taxa de produção teórica de CH ₄ (L/dia)	L CH ₄ / g DQO _{removida}
7	3,0	78	10	11	2,3		
10	5,5	79	116	11	4,4		
14	3,7	80	11	9	3,0		
17	5,4	78	13	9	4,2		
21	4,1	75	12	13	3,1		
24	4,0	74	13	13	2,9		
29	5,4	75	12	13	4,1		
31	5,4	75	12	13	4,1		
34	6,3	78	13	9	4,9		
38	6,8	78	12	9	5,3		
42	4,8	77	14	9	3,7		
45	4,6	80	15	5	3,6	6,7	0,174
49	5,0	76	12	13	3,8	6,3	0,194
52	5,2	78	13	7	4,2	5,9	0,229
56	5,7	78	14	9	4,4	5,2	0,271
59	5,0	77	12	11	3,8	9,3	0,133
66	5,9	75	14	11	4,5	4,8	0,301
70	4,2	76	13	11	3,2	3,8	0,267
73	4,3	74	14	12,2	3,1	6,7	0,151
77	4,2	74	14	12	3,1	3,6	0,277
80	4,5	77	13	10	3,5	4,5	0,246
85	5,1	76	14	10	3,9	7,6	0,163
87	5,0	79	13	8	3,9	4,8	0,262
91	5,1	79	13	8	4,1	5,0	0,260
94	5,4	78	13	9	4,2	6,6	0,205
98	5,0	77	15	8	3,8	4,2	0,292
102	5,9	77	13	9	4,6	4,4	0,337
106	4,9	78	12	10	3,8	4,9	0,251
109	4,9	77	13	10	3,8	3,9	0,307
114	5,6	77	13	10	4,3	7,3	0,190
119	4,9	80	13	7	3,9	3,9	0,318
126	4,2	76	13	11	3,2	2,6	0,396
130	4,7	77	12	10	3,6	5,0	0,234
134	5,5	78	13	9	4,3	5,4	0,256
137	3,9	78	14	8	3,0	2,7	0,353
141	5,1	78	15	7	4,0	5,3	0,241
148	5,7	77	15	8	4,4	4,8	0,292
155	5,8	80	14	6	4,6	5,3	0,281
171	4,0	31	12	57	1,3	4,8	0,084
179	3,9	32	12	56	1,3	6,1	0,067

Outro erro que pode ser significativo é a provável emissão dos gases juntamente com o efluente, na forma de gás dissolvido. Além disso, podem ter ocorrido perdas no sistema de coleta, na mangueira e no sistema medidor.

Tabela 5.5 - Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) do volume de gás produzido, do volume de CH_4 produzido, do volume teórico de CH_4 produzido, da relação $\text{L CH}_4 / \text{g DQO}_{\text{removida}}$ e da quantidade porcentual dos gases CH_4 , CO_2 e Ar/N_2 .

Parâmetro	n° amostras	Média	Mínimo	Máximo	σ	d
Volume de gás (L/dia)	38	4,9	2,9	6,8	1	0,25
CH_4 (%)	38	77	74	80	2	0,29
CO_2 (%)	38	13	10	15	1,1	0,38
Ar / N_2 (%)	38	10	5	13	2	0
Volume de CH_4 (L/dia)	38	3,9	3,0	4,6	0	0,32
Volume teórico de CH_4 (L/dia)	27	5,2	2,6	9,3	1,5	0,70
$\text{L CH}_4 / \text{g DQO}_{\text{removida}}$	27	0,255	0,133	0,396	0,1	0,01

Com o intuito de determinar a constituição e quantificação dos gases procedentes do processo, promoveu-se coleta de amostras que foram submetidas a análise de cromatografia gasosa. Os resultados são mostrados nas Tabelas 5.4 e 5.5.

Como pode ser visto na Figura 5.6, o volume de gás produzido oscilou durante todo o tempo. A produção média de gás foi de 4,9 L, sendo os valores mínimo e máximo iguais a 2,9 L e 6,8 L, respectivamente. Esta considerável oscilação pode ser devido às deficiências do método e suas imprecisões, como já citado. Outro fator seria os diferentes carregamentos orgânicos aplicados ao sistema, que, apesar de não se ter conseguido correlacionar esta taxa com o volume produzido de gás, certamente exerce forte influência neste parâmetro.

Já os resultados obtidos relativos à fração correspondente de gás metano pouco oscilaram, como mostra a Figura 5.7. A porcentagem média de gás metano nas amostras foi de 77 %, enquanto que os valores mínimo e máximo foram de 74 % e

80 %. O mesmo se pode afirmar quanto as frações dos outros gases, como pode ser visto na Figura 5.8.

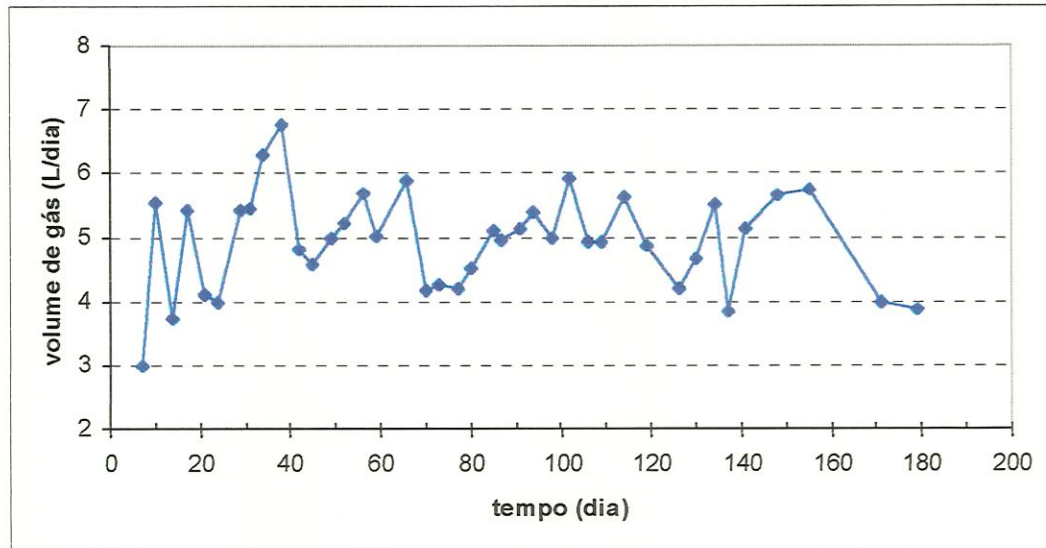


Figura 5.6- Variação temporal da produção de gás.

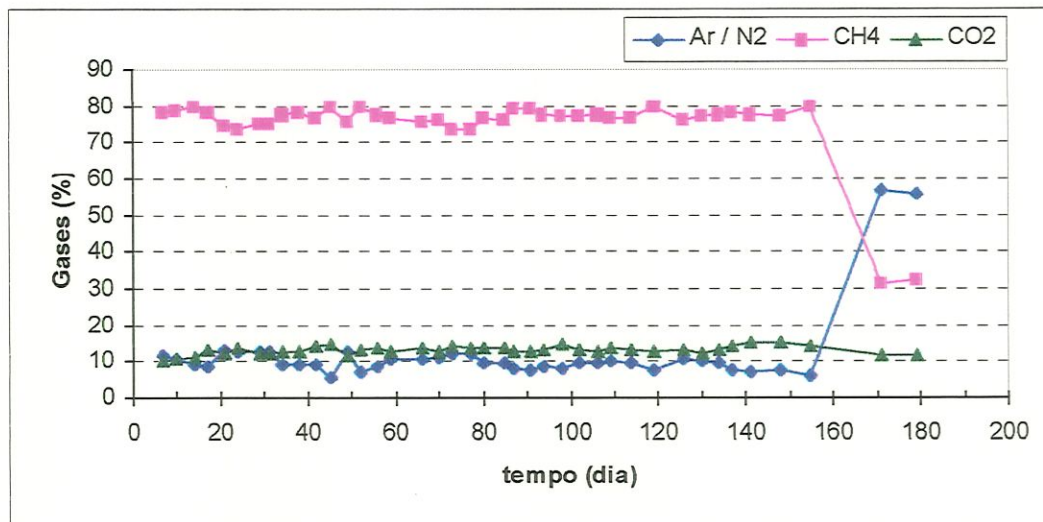


Figura 5.7- Variação temporal da composição do biogás.

É sabido que o metano é o principal componente dos gases produzidos durante o processo anaeróbio, alcançando, normalmente, de 50 a 70 % da sua composição (CARVALHO, 1994). Durante a fase de produção de ácidos, as concentrações de DQO e DBO permanecem constantes, ou seja, não ocorre a estabilização significativa da matéria orgânica, e sim, apenas um rearranjo químico das moléculas orgânicas. A fase de produção de metano é a grande responsável pela

estabilização da matéria orgânica e, conseqüentemente, a produção de metano é um indicador de eficiência do sistema (CHIANG e DAGUE²¹ apud CARVALHO, 1994).

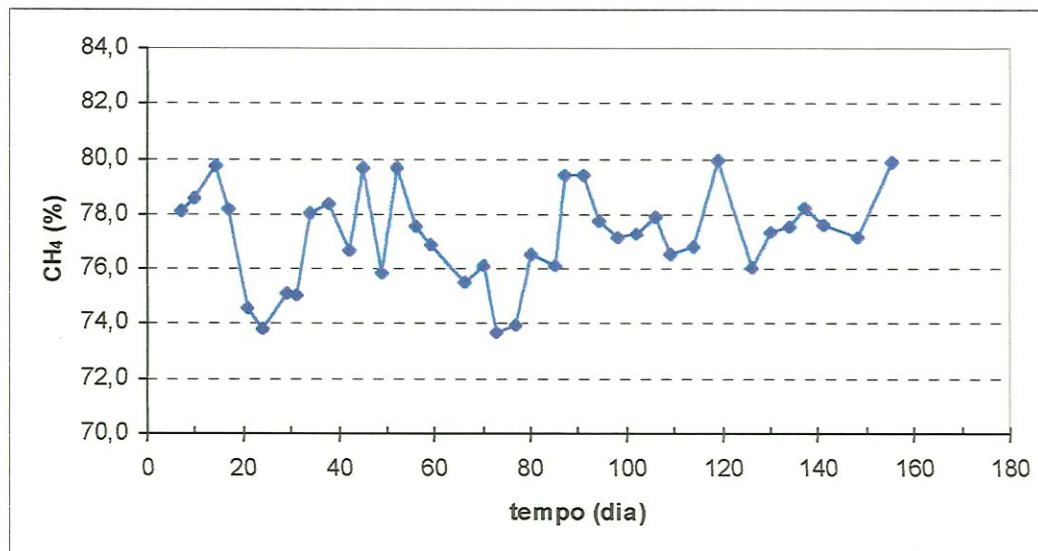


Figura 5.8- Variação temporal da porcentagem de metano no biogás.

Apesar de não se contar com os resultados dos primeiros dias de operação pode-se inferir que o reator começou a produzir gás rapidamente. Já no 7^o dia de operação, na primeira medição, observou-se produção de razoável volume de gás. Mais importante, é atentar que a fração correspondente ao gás metano já era superior a 78%, indicando que o período de partida foi muito curto. O inóculo, proveniente de um UASB da indústria de papel, apresentava, predominantemente, formas bem definidas de grânulos. A maceração deste lodo, desagregando os grânulos, mostrou não ser prejudicial à partida do sistema, já que os dados de produção de gás mostraram rápida adaptação ao substrato.

Os resultados obtidos da constituição dos gases no reator mostram que este funcionava adequadamente, uma vez que em nenhum momento a porcentagem de metano abaixou significativamente. A porcentagem média de 77 % de metano indica que a atividade metanogênica, etapa fundamental da digestão anaeróbia, sucedia-se a taxas adequadas, suportando, provavelmente, as taxas orgânicas aplicadas. Este

²¹CHIANG, C. F.; DAGUE, R. R. (1992). *Effects of reactor configuration and biomass activity on the performance of upflow static media anaerobic reactors*. Water Environmental Research, vol.64, n^o2, pp.141-149.



resultado era esperado, uma vez que não se teve o intuito de aplicar-se sobrecargas orgânicas ao sistema.

Em adição, comparando a composição do biogás com os valores encontrados na literatura, observou-se que esta está dentro da faixa normal da constituição de gases gerados em processos anaeróbios.

Existe uma relação teórica onde a produção máxima de metano por grama de DQO removida (a 0°C e 760 mmHg) é de 0,35 L (SPEECE, 1996). Fazendo-se a conversão para a temperatura de 30°C, este valor passa a ser de 0,388 L. Conhecendo-se a DQO afluente, a DQO efluente e sua diferença, e, utilizando-se da relação supracitada, obteve-se o valor teórico de produção de metano. Vale lembrar que esta relação só pode ser obtida a partir do 45º dia de operação, quando se passou a se considerar o valor da DQO afluente.

O valor médio de produção de metano obtido experimentalmente foi de 3,9 L/dia, com valores mínimo e máximo iguais a 3,0 L/dia e 4,6 L/dia, respectivamente. Contrapõe-se o valor médio teórico de produção de metano de 5,2 L/dia, tendo valores mínimo e máximo de 2,6 L/dia e 9,6 L/dia, respectivamente. A variação temporal destes dados são mostrados na Figura 5.9.

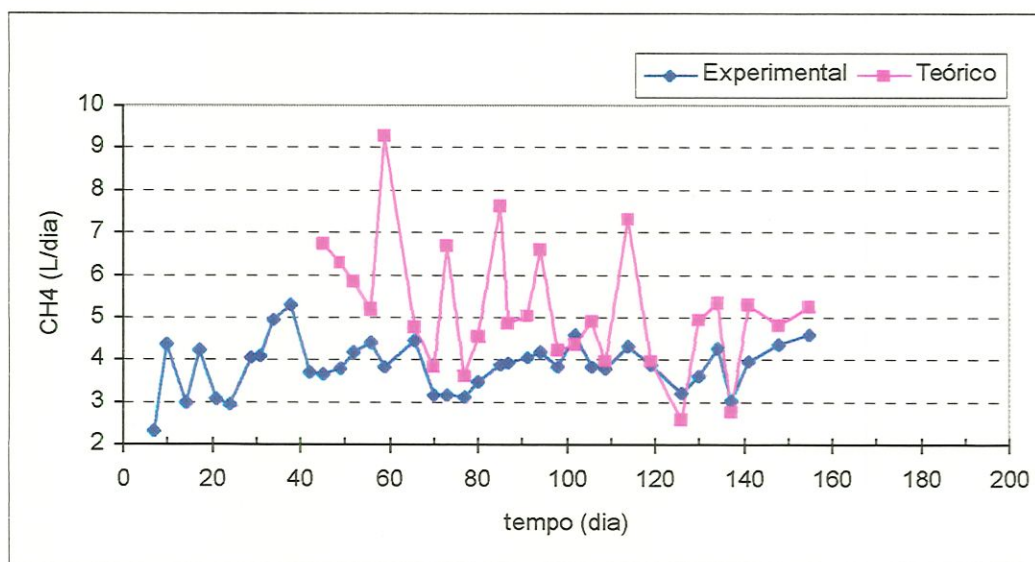


Figura 5.9- Variação temporal da produção volumétrica diária de metano (valores teóricos e experimentais).

O valor médio experimental de produção de metano por grama de DQO removida foi de $0,266 \text{ L CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$, tendo como valores mínimo e máximo $0,133 \text{ L CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$ e $0,396 \text{ L CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$, respectivamente. Valores estes que diferem da relação teórica de $0,388 \text{ L CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$. A variação temporal destes valores são mostrados na Figura 5.10.

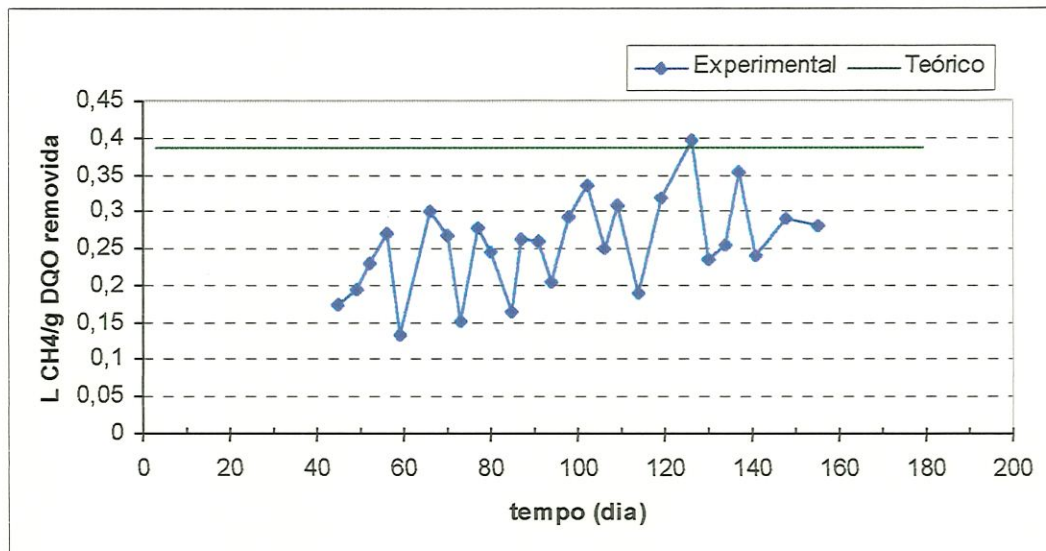


Figura 5.10- Variação temporal da produção volumétrica de metano por grama de DQO removida (reta teórica e valores experimentais).

Portanto, é considerável a diferença entre os valores experimentais e os valores teóricos. A diferença média entre os valores teóricos e experimentais do volume de produção de gás foi de 34,3 %. Já a diferença média entre o valor teórico de $0,388 \text{ L CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$ (30°C ; 1 atm) e os valores obtidos experimentalmente foi de 20,8 %.

A literatura consultada também revela diferenças entre o valor experimental e o valor teórico. VAN DEN BERG & KENNEDY (1983) afirmam que a produção média de metano para reatores anaeróbios tratando esgoto a 30°C situa-se entre 0,31 e 0,33 $\text{L CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$. FORESTI (1987), operando UASB tratando esgoto sintético preparado para DQO igual a 500 mg/L , em uma temperatura de 30°C , obteve resultados que variaram de 0,24 a 0,33 $\text{L CH}_4/\text{g DQO}_{\text{removida}}$.

Uma possível causa para a discrepância entre valores teóricos e experimentais pode ser a diferença entre a DQO afluente medida e a DQO real, devido à fermentação no reservatório de alimentação. Assim, o reator poderia estar sendo

alimentado com carga orgânica inferior à que foi determinada através da DQO afluente, valor este utilizado na determinação dos valores teóricos. Outra consideração, como já mencionado, é que a fração de metano saiu, possivelmente, junto com o efluente, na forma de gás dissolvido, não havendo dados para avaliar este fato. Portanto, esta parcela de gás não foi considerada no valor obtido para produção volumétrica de metano.

Por fim, deve-se lembrar que a produção de gás está intimamente ligada com o tipo de substrato utilizado. Há substratos mais simples que favorecem a formação do metano, como a glicose. Por outro lado, efluentes refratários são de difícil decomposição, sendo menor a produção de metano. Sabe-se, por exemplo, que a celulose possui estrutura complexa, sendo de difícil degradação, principalmente na etapa da hidrólise. O substrato sintético utilizado no experimento era constituído por vários compostos: proteínas, carboidratos, lipídeos, celulose, entre outros. Assim, a composição do substrato utilizada deve ter influenciado nesta discrepância.

5.1.4- pH, Alcalinidade e Ácidos Voláteis

Os resultados obtidos do reator em termos de pH, alcalinidade e suas diferentes fontes e ácidos voláteis são apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.7 e nas Figuras 5.11 a 5.16.

As medições de pH foram realizadas desde o 3º dia de operação. Já os resultados obtidos de alcalinidade e suas fontes e ácidos voláteis foram obtidos a partir do 7º dia de operação do reator. Uma restrição à medição do pH deve ser destacada: se uma amostra é exposta ao ar durante certo intervalo de tempo, pode ocorrer a liberação do CO₂ por “stripping”, resultando em possível aumento do valor do pH. Deve-se lembrar que o gás CO₂ é gerado no processo, sendo que fração deste permanece dissolvida na fase líquida.

Tabela 5.6– Valores de pH, ácidos voláteis, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária e alcalinidade total para o afluente e o efluente e relação A_I/A_P para o efluente.

operação (dias)	pH afluente	pH efluente	Ácidos voláteis afluente (mg Hac/L)	Ácidos voláteis efluente (mg Hac/L)	Alcalinidade parcial afluente (mg CaCO ₃ /L)	Alcalinidade parcial efluente (mg CaCO ₃ /L)	Alcalinidade intermed. afluente (mg CaCO ₃ /L)	Alcalinidade intermed. efluente (mg CaCO ₃ /L)	Alcalinidade total afluente (mg CaCO ₃ /L)	Alcalinidade total efluente (mg CaCO ₃ /L)	A_I/A_P
3	6,39	7,17									
6	6,58	7,12									
7	7,23	7,06	88,56	56,58	139,5	72,0	58,5	50,4	198,0	122,4	0,70
10	6,83	7,93	131,04	35,82	95,7	253,0	124,4	67,0	220,1	320,2	0,15
14	7,05	7,87	105,27	41,71	61,0	197,5	78,3	77,4	139,2	274,8	0,39
17	7,03	7,71	95,04	49,68	61,8	175,1	72,1	87,6	133,9	262,7	0,50
21	7,29	7,56	62,64	38,88	56,7	180,3	51,5	61,8	108,2	242,1	0,34
24	7,15	7,44	97,20	35,10	77,3	199,6	61,8	70,8	139,1	270,4	0,35
29	6,76	7,43	108,00	32,40	72,1	216,3	92,7	41,2	164,8	257,5	0,19
31	7,25	7,51	86,40	28,08	63,0	189,0	67,5	36,0	130,5	225,0	0,19
34	6,48	7,44	101,52	32,40	40,5	207,0	67,5	45,0	108,0	252,0	0,22
38	6,55	7,26	88,56	25,92	22,5	166,5	58,5	40,5	81,0	207,0	0,24
42	6,90	7,18	77,76	28,08	94,5	207,0	58,5	49,5	153,0	256,5	0,24
45	6,74	7,22	112,32	38,88	49,5	184,5	76,5	63,0	126,0	247,5	0,34
49	7,09	7,32	88,56	30,24	85,5	202,5	72,0	49,5	157,5	252,0	0,24
52	6,95	7,27	100,22	43,20	85,5	198,0	85,5	58,5	171,0	256,5	0,30
56	7,00	7,40	103,68	56,16	49,5	211,5	58,5	67,5	108,0	279,0	0,32
59	6,66	7,31	123,12	28,08	40,5	184,5	72,0	58,5	112,5	243,0	0,32
66	7,06	7,34	118,80	69,12	81,0	162,0	40,5	85,5	121,5	247,5	0,53
70	6,89	7,08	140,40	82,08	85,5	153,0	94,5	85,5	180,0	238,5	0,56
73	6,93	7,13	116,64	64,80	148,5	108,0	103,5	45,0	252,0	153,0	0,42
77	6,88	7,12	116,64	120,96	76,5	130,5	90,0	49,5	166,5	180,0	0,38
80	6,95	7,28	110,16	114,48	58,5	148,5	81,0	103,5	139,5	252,0	0,70
85	6,75	7,25	118,80	77,76	54,0	184,5	85,5	76,5	139,5	261,0	0,41
87	7,00	7,18	103,68	58,32	49,5	189,0	58,5	76,5	108,0	265,5	0,40
91	7,25	7,30	99,36	56,16	108,0	198,0	81,0	81,0	189,0	279,0	0,41
94	7,40	7,52	95,04	43,20	117,0	202,5	85,5	49,5	202,5	252,0	0,24
98	7,12	7,45	105,84	41,04	76,5	216,0	72,0	40,5	148,5	256,5	0,19
102	7,13	7,29	112,32	34,56	99,0	256,5	103,5	9,0	202,5	265,5	0,04
106	6,84	7,25	97,20	47,52	63,0	198,0	63,0	54,0	126,0	252,0	0,27
109	6,88	7,20	133,92	66,96	94,5	202,5	94,5	49,5	189,0	252,0	0,24
114	6,72	7,09	87,78	69,30	54,0	184,5	76,5	67,5	130,5	252,0	0,37
119	7,02	7,20	106,26	36,96	103,5	202,5	76,5	49,5	180,0	252,0	0,24
126	7,05	7,14	92,40	32,34	76,5	157,5	135,0	49,5	211,5	207,0	0,31
130	6,92	7,12	115,50	55,44	103,5	162,0	81,0	63,0	184,5	225,0	0,39
134	6,70	7,10	157,08	50,82	81,0	211,5	103,5	67,5	184,5	279,0	0,32
137	6,60	6,68	78,54	36,96	49,5	103,5	90,0	130,5	139,5	234,0	1,26
141	6,97	7,33	110,88	32,34	94,5	202,5	103,5	54,0	198,0	256,5	0,27
148	6,95	7,40	147,84	36,96	81,0	234,0	90,0	54,0	171,0	288,0	0,23
155	6,95	7,30	152,46	36,96	76,5	216,0	94,5	54,0	171,0	270,0	0,25
171	7,20	7,30	133,98	32,34	81,0	220,5	78,3	60,3	159,3	280,8	0,27
179	7,10	7,70	157,08	46,20	67,5	225,0	103,5	49,5	171,0	274,5	0,22

Tabela 5.7 - Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) do pH, ácidos voláteis, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária e alcalinidade total para o afluente e o efluente e relação A_I/A_P para o efluente.

Parâmetro	n° amostras	Média	Mínimo	Máximo	σ	d
Afluente						
pH	42	6,93	6,39	7,40	0,23	0,34
Alcalinidade parcial (mg CaCO ₃ /L)	40	76,9	22,5	148,5	26,1	0,60
Alcalinidade intermediária (mg CaCO ₃ /L)	40	81,0	40,5	135,0	19,5	0,50
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	40	157,9	81,0	252,0	36,9	0,22
Ácidos Voláteis (mg HAc/L)	40	109,4	62,6	157,1	22,0	0,50
Efluente						
pH	42	7,31	6,68	7,93	0,23	0,55
Alcalinidade parcial (mg CaCO ₃ /L)	40	187,8	72,0	256,5	37,7	1,07
Alcalinidade intermediária (mg CaCO ₃ /L)	40	60,7	9,0	130,5	20,5	0,91
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	40	248,5	122,4	320,2	35,4	1,68
Ácidos Voláteis (mg HAc/L)	40	48,62	25,9	120,9	21,6	1,81
Relação A_I/A_P	40	0,35	0,04	1,26	0,2	2,69

Pode-se observar na Figura 5.11 que tanto o pH afluente quanto o pH efluente pouco variaram. O pH médio afluente foi de 6,93 com valores mínimo e máximo iguais a 6,39 e 7,40, respectivamente. A média do pH efluente foi de 7,31 sendo os valores mínimo e máximo iguais a 6,68 e 7,93, respectivamente.

A maior parte dos microrganismos apresentam uma faixa de pH ótimo, no qual seu crescimento é máximo (STRONACH et al. 1986). Sabe-se que as bactérias

metanogênicas, principais responsáveis pela estabilização da matéria orgânica, são as mais sensíveis as variações do pH. Estas bactérias apresentam crescimento máximo em pH próximo ao neutro, em uma faixa entre 6,7 a 7,3 (CLARK & SPEECE²² apud CARVALHO, 1994). Para as bactérias acidogênicas a faixa de pH ótimo situa-se entre 5 e 6. Todavia, é reconhecido que a metanogênese é, em termos cinéticos, a etapa mais limitante da digestão anaeróbia (HENZE & HARREMOËS, 1983). Portanto, o controle do pH é fundamental para a manutenção da digestão anaeróbia, desejando-se que este parâmetro, nos processos anaeróbios, permaneça próximo ao pH neutro.

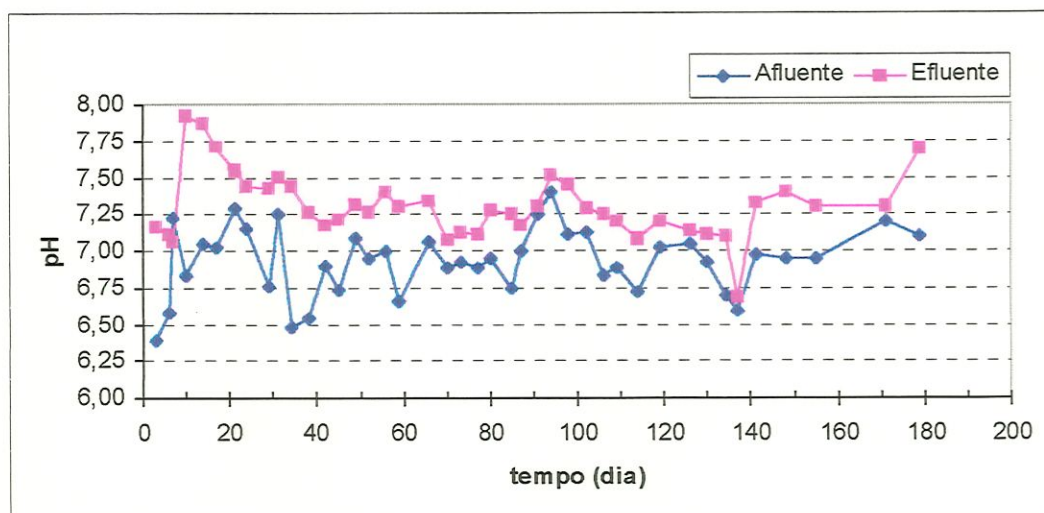


Figura 5.11- Variação temporal do pH afluente e efluente.

CLARK & SPEECE²² apud CARVALHO (1994) verificaram o efeito do pH no desempenho de filtros anaeróbios com fluxo ascendente em escala de laboratório, alimentados com substrato a base de acetato. Concluíram que a fermentação do acetato não foi inibida para pH entre 6 e 8. Mesmo com um pH de 4,0 foi possível a produção do metano, embora com velocidade inferior a faixa de pH ótimo.

É importante relevar que os valores de pH efluente sempre foram maiores que os valores do pH afluente, como visto na Figura 5.11. Este fato é explicado pela

²² CLARK, R. H.; SPEECE, R. E. (1970). *Effects of reactor configuration and biomass activity on the performance of upflow static media anaerobic reactors*. Water Environmental Research, vol.64, n°2, pp.141-149.

ocorrência, no reator, de reações bioquímicas cujos produtos (por exemplo: descarboxilação do acetato gerando bicarbonato ou hidrólise de proteínas gerando amônia) aumentaram o pH, do mesmo modo que aumentaram a alcalinidade total, exemplificadas nas reações apresentadas a seguir:



Verifica-se, desta maneira, que o reator operou em uma faixa de pH considerada ótima para as bactérias metanogênicas e adequada para reatores anaeróbios. A estabilidade nos valores de pH sugere que não houve perturbações significativas, provocadas por eventual sobrecarga orgânica e conseqüente diminuição da alcalinidade e acúmulo de ácidos voláteis.

É digno de nota, no entanto, que o pH não constitui o parâmetro mais adequado para o controle da digestão anaeróbia, uma vez que, sendo uma função logarítmica, não é sensível o suficiente a prévias variações na concentração de alcalinidade, ou seja, pequeno abaixamento do pH pode implicar em grande consumo de alcalinidade a bicarbonato e, portanto, em diminuição significativa da capacidade tampão. Os mais adequados parâmetros para controle de sistemas anaeróbios, no que tange a possíveis agressões devido a sobrecarga e/ou inibições tóxicas, são as concentrações de alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis.

Convém lembrar que a metodologia de determinação de alcalinidade, titulando a amostra com ácido até pH 5,8 para alcalinidade parcial (bicarbonato) e titulando com ácido até pH 4,3 para alcalinidade a ácidos voláteis, não representa, acuradamente, estes diferentes tipos de alcalinidade. Segundo SPEECE (1996), 80 % da alcalinidade a bicarbonato é titulada a pH = 5,8, enquanto que pequena fração de alcalinidade a ácidos voláteis é titulada a este pH.

Como pode ser visto na Figura 5.12 a alcalinidade total efluente sempre foi significativamente maior que a alcalinidade total afluyente, exceto no 73^o dia de operação, fato que será comentado posteriormente. A alcalinidade total média

afluente foi de 157,9 mg CaCO₃/L com valores mínimo e máximo iguais a 81,0 mg CaCO₃/L e 252,0 mg CaCO₃/L, respectivamente. A média da alcalinidade total efluente foi de 248,5 mg CaCO₃/L sendo os valores mínimo e máximo iguais a 122,4 mg CaCO₃/L e 320,2 mg CaCO₃/L, respectivamente.

Estes resultados eram esperados, uma vez que é amplamente reconhecido que sistemas anaeróbios são capazes de produzir alcalinidade, como visto nas Equações 5.1 e 5.2. Ou seja, não houve, durante a operação do reator, nenhum evento que consumisse a alcalinidade a níveis de colapso ou distúrbio significativo do processo, verificado no fato que o consumo da alcalinidade efluente não ter provocado abaixamento do valor pH efluente. No entanto, para simular a alcalinidade existente no esgoto doméstico não tratado, decidiu-se aplicar bicarbonato de sódio no afluente. Trata-se de um agente alcalinizante amplamente utilizado para fins de aumentar a capacidade tampão do sistema a eventual sobrecarga orgânica ou efeitos inibidores do processo.

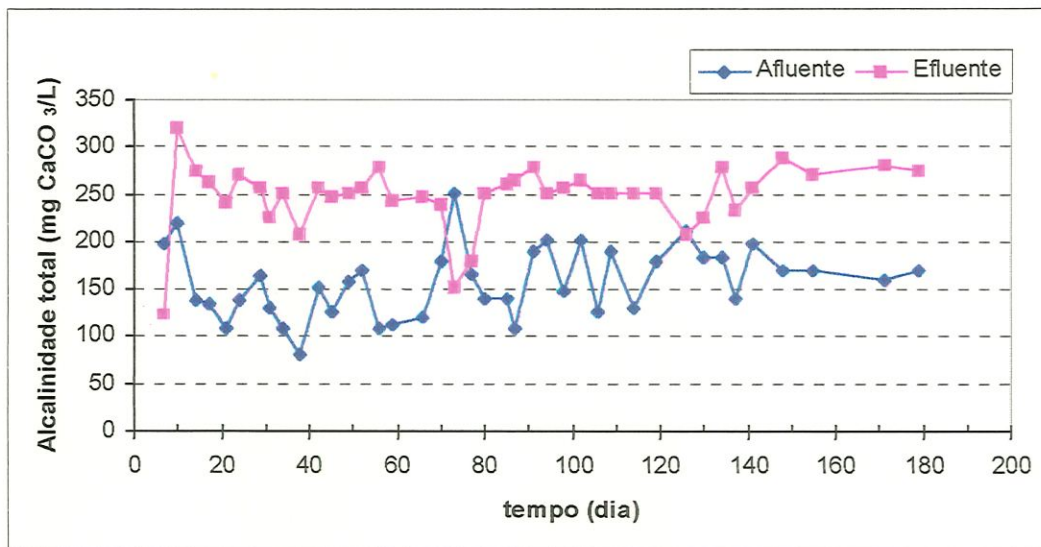


Figura 5.12- Variação temporal da alcalinidade total afluente e efluente.

Com relação a alcalinidade afluente é importante verificar que tanto a pré-fermentação nos reservatórios de estocagem quanto a adição de bicarbonato de sódio geraram alcalinidade. Como pode ser visto na Figura 5.13, estas contribuições foram parecidas. O valor médio da alcalinidade intermediária afluente foi de 81,0 mg CaCO₃/L, sendo os valores mínimo e máximo iguais a 40,5 mg CaCO₃/L e 135,0

CaCO₃/L, respectivamente. A alcalinidade parcial média afluente foi de 76,9 mg CaCO₃/L, com valores mínimo e máximo iguais a 22,5 mg CaCO₃/L e 148,5 mg CaCO₃/L, respectivamente.

Portanto, constata-se que na estocagem do afluente no reservatório ocorria prévia fermentação. Ora, o afluente estava armazenado em cabina climatizada a uma temperatura em torno de 30°C, o que, sem dúvida, colaborou para atividade biológica no reservatório. Confirma-se esta constatação se verificarmos, como mostra a Figura 5.16, que a concentração de ácidos voláteis no afluente era razoavelmente alta.

Analisando-se os dados referentes a alcalinidade efluente observa-se que os valores da alcalinidade intermediária sempre foram mais baixos que os valores de alcalinidade parcial, exceto no 137º dia de operação, como mostra a Figura 5.14. O valor médio da alcalinidade intermediária efluente foi de 60,7 mg CaCO₃/L, sendo os valores mínimo e máximo iguais a 9,0 mg CaCO₃/L e 130,5 mg CaCO₃/L, respectivamente. A alcalinidade parcial média efluente foi de 187,8 mg CaCO₃/L, com valores mínimo e máximo iguais a 72,0 mg CaCO₃/L e 256,5 mg CaCO₃/L, respectivamente.

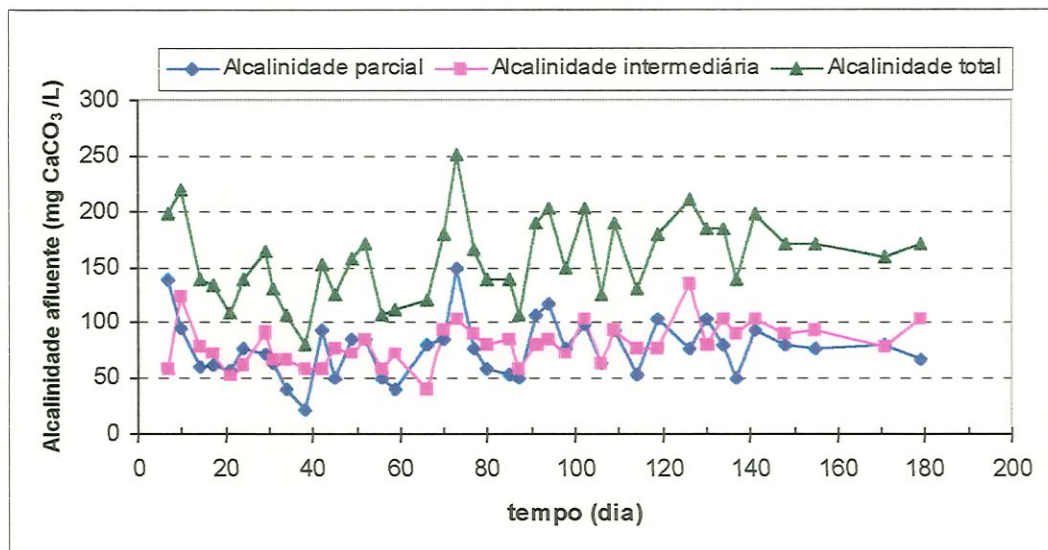


Figura 5.13- Variação temporal da alcalinidade total, alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial do afluente.

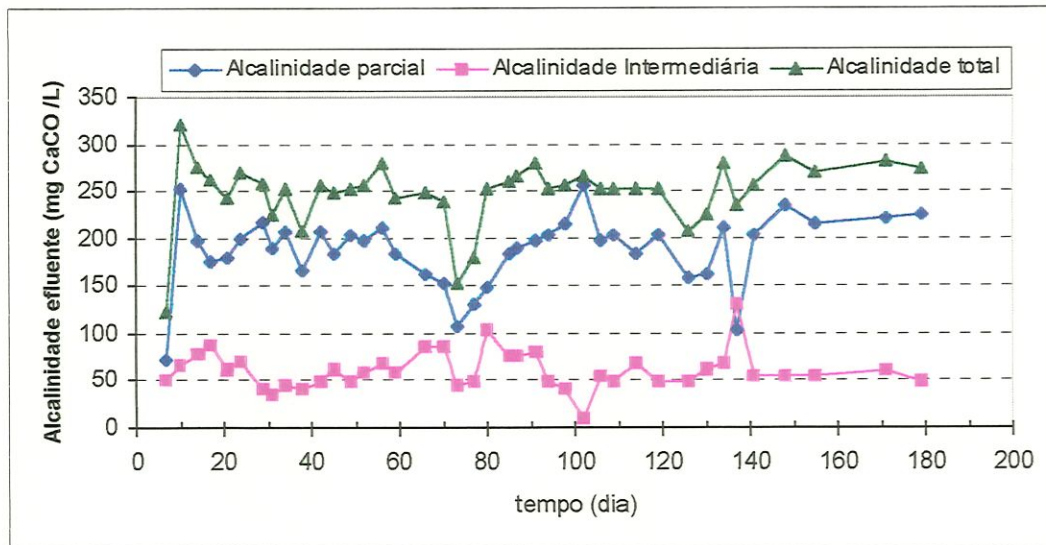


Figura 5.14- Variação temporal da alcalinidade total, alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial do efluente.

A relação entre a alcalinidade parcial e alcalinidade intermediária (A_I/A_P) do efluente constitui-se em parâmetro útil no que diz respeito à indicação de distúrbios no processo, uma vez que o desbalanceamento na produção de ácidos voláteis provoca aumento na relação A_I/A_P . Quando esta relação está próxima de 0,35 indica que o processo se mantém estável, sem interferências ou sobrecargas. Deve-se destacar que esta relação é apenas um indicativo, sendo que é possível que a estabilidade do processo ocorra a valores de A_I/A_P diferentes de 0,35.

De uma maneira geral, como pode ser verificado na Figura 5.15 a relação A_I/A_P manteve-se próximo do valor recomendado. O valor médio desta razão foi de 0,35 tendo valores mínimo e máximo iguais a 0,04 e 1,26. Estes extremos de 0,04 e 1,26 foram casos isolados. Acredita-se que estas discrepâncias possam ser resultado de erro na titulação, de maior (ou menor) produção de bicarbonatos no processo, ou de eventual comportamento distinto no reator nestes momentos, não detectados na concentração de ácidos voláteis ou outros parâmetros. De qualquer maneira, os valores obtidos da razão A_I/A_P confirmam que o reator operou estavelmente, com frações de alcalinidade parcial e alcalinidade intermediária correspondentes a valores encontrados na literatura para reatores anaeróbios com desempenho regular.

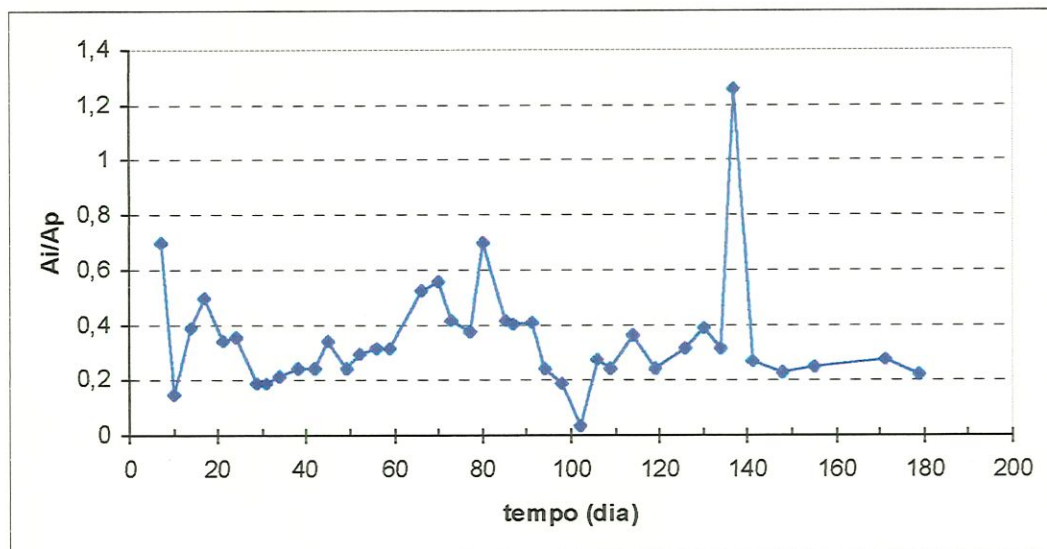


Figura 5.15- Variação temporal da relação A_i/A_p .

Os resultados obtidos com relação aos ácidos voláteis podem ser vistos na Figura 5.16. O resultado médio de ácidos voláteis afluente foi de 109 mg HAc/L, sendo os valores mínimo e máximo iguais a 62,6 mg HAc/L e 157,1 mg HAc/L, respectivamente. O valor de ácidos voláteis médio efluente foi de 48,62 mg HAc/L, com valores mínimo e máximo de 25,9 mg HAc/L e 120,9 mg HAc/L, respectivamente.

Os valores de ácidos voláteis no efluente sugerem que estes eram consumidos durante o processo, clara indicação de que o processo funcionava regularmente. Os valores de ácidos voláteis no afluente foram consideravelmente mais altos, resultado, como citado, da pré-fermentação que ocorria no reservatório de estocagem do afluente. Observa-se que os valores de ácidos voláteis afluente oscilaram bastante, devido, acredita-se, a coleta de amostra em diferentes instantes de tempo, portanto, a diferentes “níveis” de pré-fermentação do afluente, como já comentado no item de remoção de DQO.

No 70º dia de operação, como já mencionado, o reservatório de estocagem ficou vazio, permitindo, por algumas horas, o bombeamento de ar para o interior do reator. Por este motivo, registrou-se valores elevados de ácidos voláteis no período compreendido entre o 70º e 85º dias, tendo, inclusive, registrado o valor máximo, de 120,9 mg HAc/L, ocorrido no 77º dia de operação. Neste período de operação registraram-se as menores concentrações de alcalinidade a bicarbonato. O consumo

deste tipo de alcalinidade, o aumento da concentração de ácidos voláteis, a diminuição da remoção de DQO e a constatação de que neste período houve as menores frações de gás metano no biogás, como mostrado no item de produção e composição de gás, indicam que as metano-bactérias diminuíram atividade metabólica, devido ao efeito tóxico/inibitório do ar.

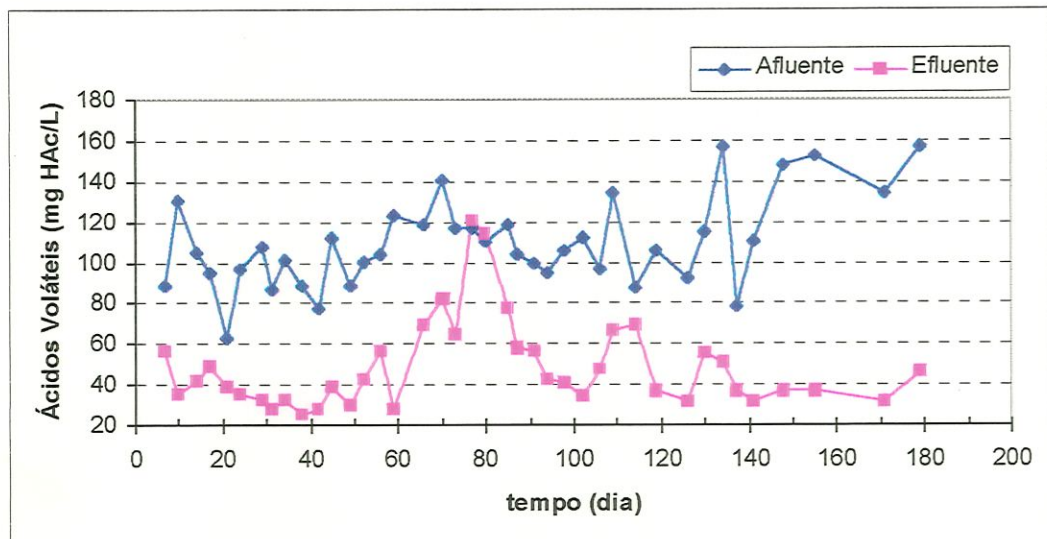


Figura 5.16- Variação temporal dos ácidos voláteis afluente e efluente.

No entanto, após este período, a concentração de ácidos voláteis voltou a abaixar a valores de operação regular do reator, o mesmo acontecendo com a alcalinidade a bicarbonato, a concentração de metano no biogás e a concentração da DQO efluente. Estas informações revelam que a alcalinidade a bicarbonato gerada pelo processo somada à adição do alcalinizante bicarbonato de sódio foram suficientes na manutenção da estabilidade do processo.

Assevera-se, desta feita, a imperativa importância da provisão de alcalinidade em sistemas anaeróbios. Conhecer a composição do despejo e sua capacidade de formação de alcalinidade e verificar a eventual necessidade de adição de agente alcalinizante é fundamental para a manutenção da estabilidade da digestão anaeróbia. Sabe-se, no entanto, que águas residuárias de origem doméstica possuem razoável provisão de alcalinidade, não sendo necessário, na maioria dos casos, o acréscimo de agente alcalinizante.

5.1.5- Sólidos

Os resultados obtidos do reator em termos da concentração da série completa de sólidos são apresentados nas Tabelas 5.8 a 5.10 e nas Figuras 5.17 a 5.20.

Tabela 5.8 – Valores de Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos Totais (SFT), Sólidos Voláteis Totais (SVT), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Fixos (SSF), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF) e Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV) para o afluente.

operação (dias)	ST (mg/L)	SFT (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSF (mg/L)	SSV (mg/L)	^{SDV} SDT (mg/L)	^{SDT} SDF (mg/L)	^{SDF} SDV (mg/L)
45	847	235	612	98	38	60	552	749	197
49	804	395	409	102	18	84	325	702	377
52	980	563	417	108	8	100	317	872	555
56	1146	465	681	80	10	70	611	1066	455
59	966	390	576	220	20	200	376	746	370
66	1195	520	675	130	26	104	571	1065	494
70	835	594	241	100	4	96	145	735	590
73	774	580	194	114	12	102	92	660	568
77	1155	401	754	146	12	134	620	1009	389
80	1168	394	774	140	12	128	646	1028	382
85	907	463	444	242	12	230	214	665	451
87	1014	316	698	126	6	120	578	888	310
91	1139	463	676	122	8	114	562	1017	455
94	1536	660	876	336	40	296	580	1200	620
98	1132	724	408	98	10	88	320	1034	714
102	1372	363	1009	112	8	104	905	1260	355
106	1087	370	717	52	2	50	667	1035	368
109	846	417	429	66	12	54	375	780	405
114	1230	608	622	248	18	230	392	982	590
119	1187	350	837	100	4	96	741	1087	346
126	1516	551	965	56	4	52	913	1460	547
130	1192	346	846	154	8	146	700	1038	338
134	1432	558	874	128	12	116	758	1304	546
137	639	145	494	82	6	76	418	557	139
141	843	470	373	110	6	104	269	733	464
148	929	445	484	120	30	90	394	809	415
155	1008	190	818	116	24	92	726	892	166
171	1137	527	610	94	26	68	542	1043	501
179	1498	500	998	172	24	148	850	1326	476

Tabela 5.9 – Valores de Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos Totais (SFT), Sólidos Voláteis Totais (SVT), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Fixos (SSF), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF) e Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV) para o efluente.

operação (dias)	ST (mg/L)	SFT (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSF (mg/L)	SSV (mg/L)	SDT (mg/L)	SDF (mg/L)	SDV (mg/L)
3									
6									
7	466	120	346	138	16	122	328	104	224
10	658	268	390	150	10	140	508	258	250
14	864	374	490	88	12	59	793	362	431
17	794	464	330	172	31	76	687	433	254
21	1024	488	536	34	4	30	990	484	506
24	532	378	153	62	14	48	469	364	105
29	658	328	330	66	12	54	592	316	276
31	582	373	209	92	20	72	490	353	137
34	653	427	226	170	46	124	483	381	102
38	722	324	398	70	6	64	652	318	334
42	516	371	145	148	32	116	368	339	29
45	584	293	291	64	22	42	520	271	249
49	668	414	254	132	36	96	536	378	158
52	688	567	121	144	30	114	544	537	32
56	551	442	109	60	14	46	491	428	63
59	653	460	193	60	14	46	593	446	147
66	914	246	668	50	6	44	864	240	624
70	642	384	258	80	14	66	562	370	192
73	774	580	194	40	6	34	734	574	160
77	900	467	433	42	12	30	858	455	403
80	870	484	386	38	6	32	832	478	354
85	583	442	141	44	6	38	539	436	103
87	693	445	248	52	4	48	641	441	200
91	758	393	365	34	4	30	724	389	335
94	929	646	283	101	19	82	828	627	201
98	769	608	161	74	12	62	695	596	99
102	1027	153	874	88	12	76	939	141	798
106	1181	420	761	102	16	86	1079	404	675
109	638	367	271	56	6	50	582	361	221
114	850	542	308	68	6	62	782	536	246
119	909	436	473	70	6	64	839	430	409
126	1221	361	860	76	14	62	1145	347	798
130	891	292	599	130	20	110	761	272	489
134	998	682	316	112	22	90	886	660	226
137	571	314	257	136	32	104	435	282	153
141	557	291	266	96	12	84	461	279	182
148	553	406	147	128	28	100	425	378	47
155	762	106	656	100	18	82	662	88	574
171	730	508	222	82	18	64	648	490	158
179	742	514	228	158	40	118	584	474	110

As medições da concentração de sólidos e suas variáveis principiaram-se a partir do 7º dia de operação. Deve-se relevar que muitas vezes a amostra coletada pode não ter sido representativa da situação real. Para a realização do ensaio agita-se o frasco coletor de amostra com o intuito de homogeneizar o seu conteúdo. Em vista disso, não é garantida, com a agitação, a homogeneização da amostra, uma vez que a alíquota retirada para o ensaio pode conter maior (ou menor) teor de sólidos que a situação real.

Tabela 5.10 - Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) de Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos Totais (SFT), Sólidos Voláteis Totais (SVT), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Fixos (SSF), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF) e Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV) para o afluente e o efluente.

Parâmetro	nº amostras	Média	Mínimo	Máximo	σ	d
<u>Afluente</u>						
Sólidos Totais – ST (mg/L)	29	1087	639	1536	235	0,29
Sólidos Fixos Totais – SFT (mg/L)	29	448	145	724	134	-0,26
Sólidos Voláteis Totais – SVT (mg/L)	29	638	194	1009	220	-0,15
Sólidos Suspensos Totais – SST (mg/L)	29	130	52	336	62	1,76
Sólidos Suspensos Fixos – SSF (mg/L)	29	14	2	40	10	1,09
Sólidos Suspensos Voláteis – SSV (mg/L)	29	116	50	296	58	1,62
Sólidos Dissolvidos Totais – SDT (mg/L)	29	957	557	1460	223	0,31
Sólidos Dissolvidos Fixos – SDF (mg/L)	29	434	139	714	134	-0,31
Sólidos Dissolvidos Voláteis – SDV (mg/L)	29	523	92	913	219	-0,08
<u>Efluente</u>						
Sólidos Totais – ST (mg/L)	40	752	466	1221	181	0,74
Sólidos Fixos Totais – SFT (mg/L)	40	404	106	682	129	-0,22
Sólidos Voláteis Totais – SVT (mg/L)	40	347	109	874	198	1,24
Sólidos Suspensos Totais – SST (mg/L)	40	90	34	172	40	0,49
Sólidos Suspensos Fixos – SSF (mg/L)	40	16	4	46	11	1,01
Sólidos Suspensos Voláteis – SSV (mg/L)	40	72	30	140	30	0,48
Sólidos Dissolvidos Totais – SST (mg/L)	40	662	328	1145	193	0,59
Sólidos Dissolvidos Fixos – SDF (mg/L)	40	388	88	660	129	-0,22
Sólidos Dissolvidos Voláteis – SDV (mg/L)	40	276	29	798	202	1,15

As amostras do afluente só foram consideradas a partir do 45º dia de operação do reator, a exemplo das amostras de DQO. Como já explanado, as amostras coletadas do ponto de amostragem até o 45º dia de operação não eram representativas ao que, de fato, entrava no reator.

Como pode ser visto na Figura 5.17, o afluente apresentava, na sua constituição, maior fração de sólidos dissolvidos em relação aos sólidos em suspensão. A média da concentração de sólidos totais no afluente foi de 1087 mg/L, tendo valores mínimo e máximo de 639 mg/L e 1536 mg/L. A fração suspensa média do afluente foi de 130 mg/L, com valores mínimo e máximo iguais a 52 mg/L e 336 mg/L, respectivamente. Já a fração dissolvida média do afluente foi de 957 mg/L, sendo os valores mínimo e máximo respectivamente 557 mg/L e 1460 mg/L, respectivamente.

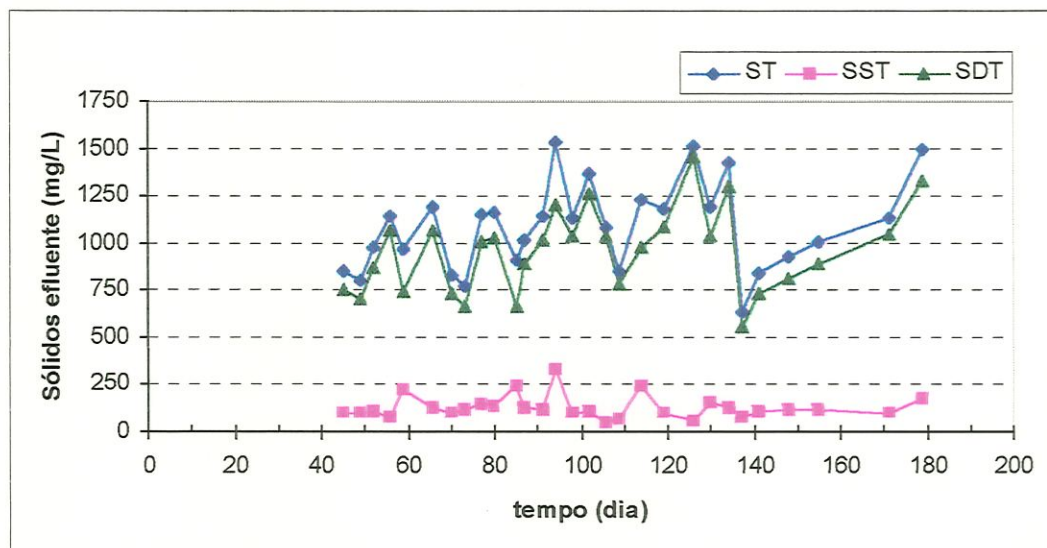


Figura 5.17- Variação temporal dos sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST) e dos sólidos dissolvidos totais (SDT) para o afluente.

As substâncias utilizadas na elaboração do esgoto sintético eram solubilizadas em água, de forma a atingir uma concentração média de 800 mg/L de DQO. O propósito da solubilização dos constituintes do substrato residiu no fato de ser largamente reconhecido que os sólidos dissolvidos, em relação aos sólidos suspensos, são mais facilmente degradados na digestão anaeróbia. YOUNG & McCARTY (1969), em um trabalho pioneiro sobre reatores anaeróbios de leito fixo, concluíram que o filtro anaeróbio de fluxo ascendente é indicado para o tratamento

de efluentes líquidos solúveis, isto é, nos quais os sólidos se encontram preferencialmente na forma de dissolvidos.

No presente estudo verificou-se que a relação SST/ST para o afluente variou entre 5 % e 30 %, tendo um valor médio de 12 %. Portanto, pode-se considerar que o grau de solubilidade dos sólidos no afluente foi adequado para que o processo ocorresse a taxas adequadas. Outra informação relevante é que aproximadamente 55 % dos sólidos dissolvidos, em média, eram voláteis, passíveis de biodegradação.

A relação SVT/ST média no afluente foi de 59 %, variando entre 18 % e 93 %. O valor médio dos sólidos voláteis totais do afluente foi de 638 mg/L, com valores mínimo e máximo iguais a 194 mg/L e 1009 mg/L, respectivamente. A concentração média de sólidos fixos no afluente foi de 448 mg/L, tendo valores mínimo e máximo iguais a 145 mg/L e 724 mg/L, respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 5.18 e nos valores extremos supracitados, a variação da fração fixa/volátil no afluente sempre foi pronunciada, oscilando a todo instante. Uma possível explicação para estas oscilações pode ser devida à operação de limpeza do reservatório de estocagem, realizada semanalmente. Muitas vezes a amostra era coletada instantes após a limpeza do reservatório e seu preenchimento com o substrato. Em outros momentos a coleta de amostra era feita quando o reservatório já estava sujo, com material suspenso visível (emulsões) e com as paredes do reservatório cobertas por material provavelmente graxo/oleoso. A diferença das duas coletas reside no fato que as reações bioquímicas no reservatório certamente alteravam a constituição do substrato, como citado nos itens anteriores. Quanto maior o tempo de residência no reservatório mais provável era a formação de sólidos biológicos e/ou voláteis, creditando-se, crê-se, neste fenômeno a grande variação do teor de sólidos e sua fração fixa/volátil no afluente.

Como no caso do afluente, a fração de sólidos dissolvidos no efluente era maior que a fração de sólidos suspensos. A concentração média de sólidos totais no efluente foi de 752 mg/L, tendo valores mínimo e máximo de 466 mg/L e 1221 mg/L, respectivamente. A fração suspensa média do efluente foi de 90 mg/L, com valores mínimo e máximo iguais a 34 mg/L e 172 mg/L, respectivamente. Já a fração dissolvida média do efluente foi de 662 mg/L, sendo os valores mínimo e máximo

iguais a 328 mg/L e 1145 mg/L, respectivamente. A variação destes parâmetros com o tempo pode ser visto na Figura 5.19.

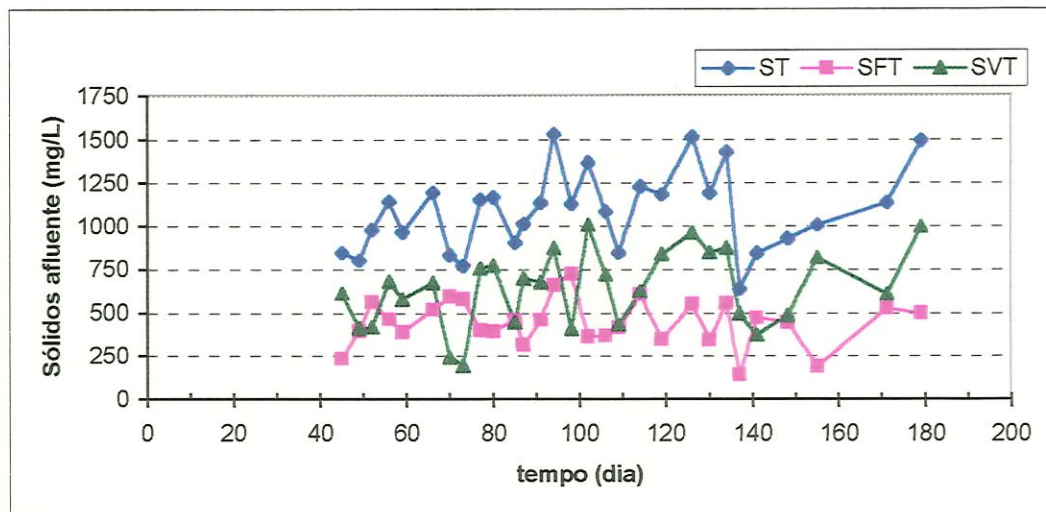


Figura 5.18- Variação temporal de sólidos totais (ST), sólidos fixos totais (SFT) e sólidos voláteis totais (SVT) para o afluente.

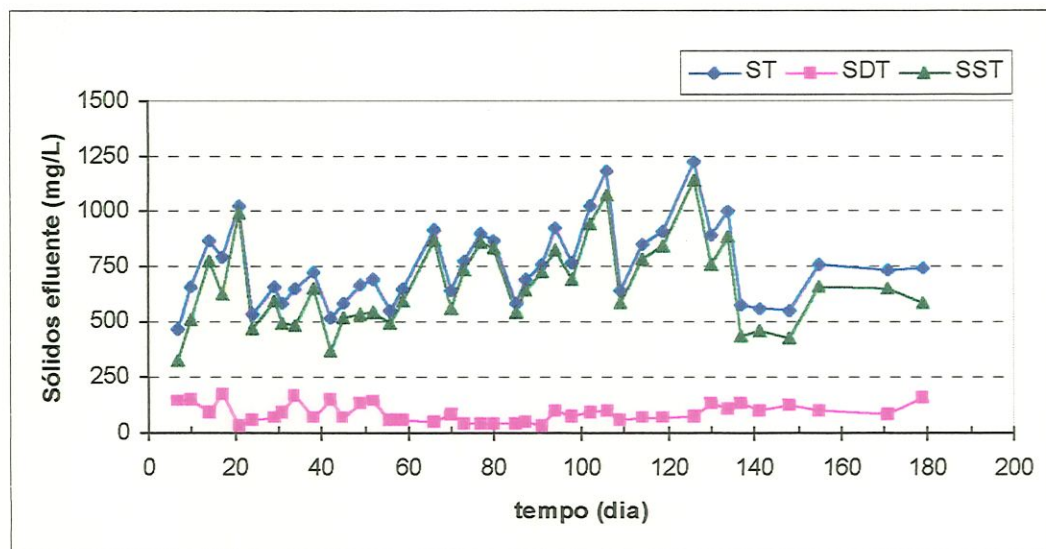


Figura 5.19- Variação temporal dos sólidos totais (ST), sólidos dissolvidos totais (SDT) e sólidos suspensos totais (SST) para o efluente.

CAMACHO et al. (1986) operaram, por 6 anos, um filtro anaeróbio com volume útil de 250 m³ tratando esgoto de uma indústria de processamento de carne com TDH médio de 13 horas e um TCO média de 1,4 Kg DQO/m³ • dia. Os resultados revelaram que este reator forneceu significativa redução na quantidade de sólidos suspensos com uma pequena concentração de sólidos dissolvidos. A remoção de sólidos totais foi da ordem de 88 % no filtro anaeróbio.

YOUNG & McCARTY (1969) investigaram a produção de sólidos biológicos em filtros anaeróbios de fluxo ascendente em escala de laboratório (volume útil de 28,5 L) alimentados com diferentes substratos: solução a base de carboidratos e proteínas e solução a base de ácidos voláteis. Os autores constataram que algumas partículas flotaram devido à aderência com as bolhas de gás. Todavia, o leito fixo (brita) funcionou como um elemento separador gás-sólido, uma vez que o complexo formado era separado no choque com o suporte. A bolha de gás continuava seu movimento ascensional enquanto que o sólido sedimentava.

Ao se comparar as concentrações de sólidos do afluente e do efluente do presente trabalho verifica-se que não houve remoção significativa de qualquer tipo de sólidos. Até mesmo a remoção de sólidos suspensos foi baixa, contrapondo-se a uma característica marcante do filtro anaeróbio de fluxo ascendente, que é a alta capacidade de retenção de sólidos dentro do reator.

Credita-se a pequena remoção de sólidos pelo reator ao fato de sua configuração não representar, com fidelidade, a um filtro anaeróbio. Como visto no Capítulo 4, as 16 varetas onde foram fixados os materiais suportes eram dispostas longitudinalmente a altura do reator e paralelas entre si. Desta feita, esta configuração não produziu, satisfatoriamente, o choque entre o complexo gás-sólido e o suporte, o que provocaria a separação deste. Por conseguinte, considerável fração de sólido pode ter sido arrastada para o efluente. Uma vez que a configuração do reator teve o propósito da “fabricação” de biofilmes, acredita-se que a remoção de sólidos tenha sido satisfatória.

A avaliação da quantidade de biomassa presente no reator e o arraste desta biomassa ao efluente em reatores anaeróbios é freqüentemente avaliada através da determinação da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV). A concentração média de SSV no efluente foi de 116 mg/L, com valores mínimo e máximo iguais a 50 mg/L e 296 mg/L, respectivamente. Este parâmetro teve variações significativas durante todo o tempo de operação do reator, como mostra a Figura 5.20.

GUIMARÃES (1990), operando filtro anaeróbio de fluxo ascendente, com volume útil de 43 m³, tratando águas residuárias de uma indústria de refrigerantes e com TDH variando entre 8,5 h e 36,0 h obteve efluente com concentrações de

sólidos suspensos voláteis variando entre 31 mg/L a 48 mg/L, tendo um pico de 80 mg/L, quando foi imposto um TDH de 8,5 h.

Enfatiza-se, assim, que a configuração do reator anaeróbio utilizado neste experimento teve consequência direta na baixa retenção de sólidos, sobretudo na retenção e imobilização dos sólidos suspensos voláteis. Por analogia, na baixa remoção de DQO, comparando-se com trabalhos anteriores, como citado no item 5.1.2.

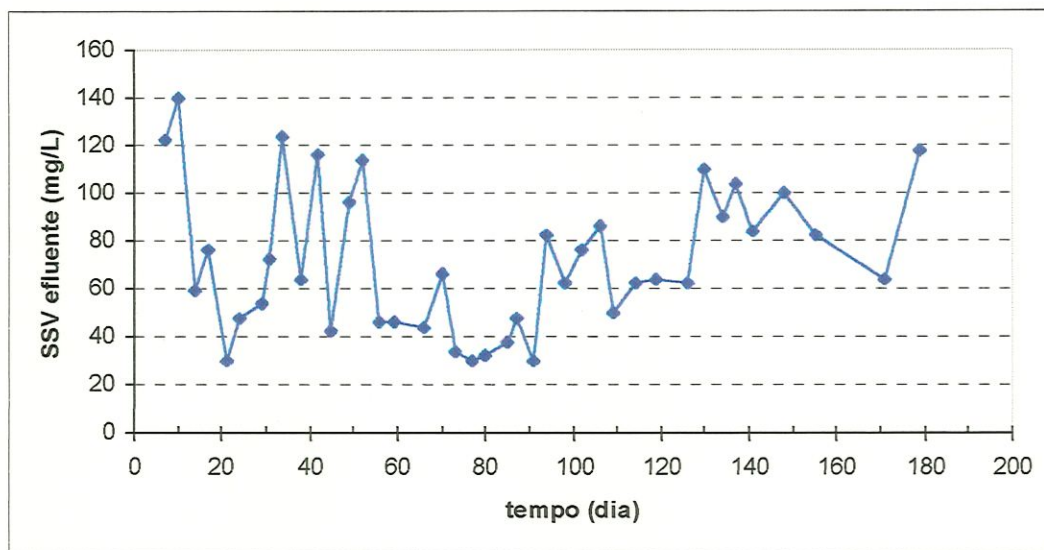


Figura 5.20- Variação temporal dos sólidos suspensos voláteis (SSV) para o efluente.

Pode-se observar na Figura 5.20 que a concentração de SSV era, de uma maneira geral, bastante alta, para o período compreendido entre a partida do reator até aproximadamente o 52º dia de operação. Acredita-se que estes valores altos possam ser explicada pelo fato de o período ser a etapa de partida do reator, onde poderia estar ocorrendo uma “seleção” dos microrganismos adaptados ao substrato, possibilitando a ocorrência do arraste de biomassa não adaptada, representada pelo parâmetro SSV. Para reforçar esta hipótese, deve-se recordar que o inóculo, proveniente de um reator UASB tratando efluente da indústria de papel, foi macerado, promovendo a desagregação dos grânulos. Esta medida teve por intento evitar a introdução de grânulos no reator, consórcio biológico este que poderia impedir a colonização dos suportes, uma vez que já seriam competitivos pela utilização do substrato. Posto isto, a maceração do lodo granulado (inóculo) pode ter

formado sólidos biológicos cujas características físico-biológicas facilitaríamos a sua ascensão e conseqüente arraste para o efluente.

Importante observação a ser lembrada é que o volume do inóculo correspondeu a 20% do volume do reator, que pode ser considerado alto para o propósito de partida do processo, tendo conseqüente arraste de material biológico para o efluente (sobretudo na etapa da partida, como verificado).

Após esta data o reator passou a emanar efluentes com concentrações de SSV em torno de 40 mg/L. A partir do 106^o dia de operação o reator voltou a liberar efluente com concentrações elevadas de sólidos suspensos voláteis. Uma hipótese seria que a produção de sólidos no interior do reator provocou o acúmulo deste ao longo da altura, sendo o excesso provavelmente arrastado junto ao efluente.

5.2.6- Proteínas, Carboidratos e Lipídeos

Diferentemente dos demais parâmetros de controle operacional do reator, a determinação da constituição orgânica do substrato, sob o ponto de vista da concentração de proteínas, carboidratos e lipídeos, foi realizada quinzenalmente. Esta periodicidade menos freqüente foi motivada por não ser este um parâmetro fundamental para a detecção de eventual instabilidade do processo, além de sua determinação não ser rotineira na operação da maioria dos sistemas anaeróbios. Contudo, acredita-se, é uma informação adicional valiosa, contribuindo para um maior entendimento do processo da digestão anaeróbia. Como nos parâmetros DQO e sólidos, desconsiderou-se os resultados do afluente obtidos até o 45^o dia de operação, por motivos justificados nos itens anteriores.

Em consulta a literatura disponível, observou-se que são inúmeros os métodos de determinação das proteínas, carboidratos e lipídeos. O presente trabalho utilizou metodologia adaptada por BLUNDI (1988). A realização destas determinações exigiu extremo cuidado na manipulação dos reagentes empregados. O volume utilizado de alguns destes reagentes é da ordem de mililitros, o que destaca a sensibilidade do método. Mas, pode-se afirmar que foram tomados os cuidados

necessários para a realização do ensaio, fazendo-se utilização de micro-pipetadoras elétricas, aparelhos que garantiram a precisão requerida. No entanto, eventual erro pode ter acontecido, sem este ser detectado pelo pesquisador.

Tabela 5.11– Valores das concentrações de lipídeos, carboidratos e proteínas para o afluente e o efluente e as respectivas remoções.

operação (dias)	LIPÍDEOS			CARBOIDRATOS			PROTEÍNAS		
	afluente (mg/L)	efluente (mg/L)	remoção (%)	afluente (mg/L)	efluente (mg/L)	remoção (%)	afluente (mg/L)	efluente (mg/L)	remoção (%)
10		8			22			275	
14		35			33			123	
17		8			42			147	
21		4			8			112	
24									
29		8			30			237	
31		9			4			124	
34		7			39			126	
38		8			15			113	
42									
45	32	9	72	107	18	89	152	98	36
49	32	7	79	186	28	79	257	241	6
52	36	5	86	158	12	91	369	235	36
56									
59	32	4	87	64	27	72	286	265	7
66	14	6	57	68	12	59	286	245	14
70									
73									
77	49	7	86	178	16	93	344	214	38
80	46	15	67	68	13	61	310	208	33
85									
87	25	5	83	71	12	83	290	134	54
91									
94									
98	19	7	66	52	16	69	321	221	31
102									
106	36	6	83	58	13	78	290	198	32
109									
114	28	8	71	120	53	56	385	263	32
119									
126	38	5	87	112	38	66	310	185	40
130									
134	42	12	71	86	14	84	198	120	39
137									
141	40	11	63	60	27	55	298	222	26
148	26	8	70	70	19	73	370	256	31

A elaboração do esgoto sintético teve o intuito de simular o esgoto doméstico, principalmente no que se refere as concentrações de proteínas, carboidratos e lipídeos. METCALF & EDDY (1991) sugerem que o material orgânico é constituído por 40 a 60 % de proteínas, 25 a 50 % de carboidratos e 10 % de lipídeos. Convém lembrar, entretanto, que estas porcentagens variam consideravelmente para esgotos de diferentes lugares. Além da constituição despejo doméstico estar vinculado com os hábitos e costumes locais, o esgoto pode ter, por exemplo, contribuições industriais.

Tabela 5.12- Valores médios, mínimos, máximos, desvio padrão (σ) e coeficiente de dispersão (d) das concentrações de lipídeos, carboidratos e proteínas para o afluente e o efluente e as respectivas remoções.

Parâmetro	n° amostras	Média	Mínimo	Máximo	σ	d
<u>Lipídeos</u>						
Afluente (mg/L)	15	33	14	49	9,7	-0,1
% Lipídeos afluente	15	8	4	13	2,5	0,43
Efluente (mg/L)	23	9	4	35	6,3	3,62
% Lipídeos efluente	13	4	1	18	3,5	3,17
Remoção (%)	15	75	57	87	10,2	-0,32
<u>Carboidratos</u>						
Afluente (mg/L)	15	96	52	186	47	1,06
% Carboidratos afluente	15	22	13	39	8,3	0,87
Efluente (mg/L)	23	22	4	53	13	0,95
% Carboidratos efluente	23	11	3	24	6,8	0,87
Remoção (%)	15	76	55	92	13	-0,44
<u>Proteínas</u>						
Afluente (mg/L)	15	298	152	385	62	-0,91
% Proteínas afluente	15	70	52	82	9,3	-0,71
Efluente (mg/L)	23	190	98	275	60	-0,18
% Proteínas efluente	23	85	64	94	8,6	-1,05
Remoção (%)	15	30	6	54	13	-0,59

TORRES (1992) operou reator de manta de lodo de bancada (vol. = 10,5 L) com substrato sintético simulando esgoto sanitário utilizando dois tipos de inóculos: lodo em digestão da ETE – Barueri e lodo granulado da ETE – Citrosuco. Constatou-se que ambos os lodos utilizados como inóculo no reator digeriram, preferencialmente, os carboidratos, representados pela sacarose (66 % de remoção) e pelo amido (61 % de remoção). Em seguida vieram a degradação das proteínas (58 % de remoção), a degradação da celulose, carboidrato relativamente recalcitrante (39

%) e, finalmente, a degradação dos lipídeos (28 % de remoção). Estes resultados foram obtidos no final do experimento, considerando-se importante dar-se a conhecer que foram diferentes os resultados obtidos no início do experimento. Os resultados de remoção obtidos para as proteínas e para remoção de lipídeos foram menores. A autora justificou a maior remoção da etapa final devido a uma provável adaptação da população de microrganismos do lodo a estes substratos.

A média de concentração de lipídeos no afluente foi de 33 mg/L, tendo valores mínimo e máximo de 14 mg/L e 44 mg/L, respectivamente. Já a concentração média de lipídeos no efluente foi de 9 mg/L, com valores mínimo e máximo de 4 mg/L e 35 mg/L, respectivamente. Estes resultados revelam que houve uma remoção média de lipídeos de 75%, com valores mínimo e máximo iguais a 57 % e 87 %. Por fim, a fração média de lipídeos em relação a matéria orgânica presente no substrato foi de 8 % no afluente e 4 % no efluente, com valores mínimo e máximo iguais a 4 % e 13 % no afluente e 1 % e 18 % no efluente, respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 5.21, a concentração de lipídeos no afluente variou significativamente com relação ao tempo. Crê-se que esta oscilação possa ser devido a atividade biológica no reservatório de estocagem, como já manifestado em itens anteriores. Outro motivo que pode ter colaborado com as oscilações da concentração de lipídeos no afluente reside na utilização do óleo de soja como fonte de lipídeos, componente este de difícil manipulação e medição de volume. TORRES (1992) afirmou, em seu trabalho, que o óleo de soja foi o componente que apresentou as maiores variações nos valores de DQO, creditando estas variações, provavelmente, às dificuldades de amostragem com este tipo de material.

Com relação ao efluente verificou-se a tendência, a partir do 17^o dia de operação, do reator emitir concentrações de lipídeos menores que 10 mg/L. Estes valores aparentemente sugerem que a degradação dos lipídeos ocorreram a taxas altíssimas, se comparadas aos valores encontrados na literatura. Como pode ser visto na Figura 5.22, a remoção de lipídeos variou durante o tempo de operação do reator. Esta variação é creditada à oscilação dos valores do afluente, uma vez que, como visto, a concentração de lipídeos no efluente permaneceu praticamente constante. Como pode ser visto na Tabela 5.12, a remoção média de lipídeos foi de 75%,

contrapondo-se, por exemplo, a remoção obtido no trabalho de TORRES (1992), que foi da ordem de 28%.

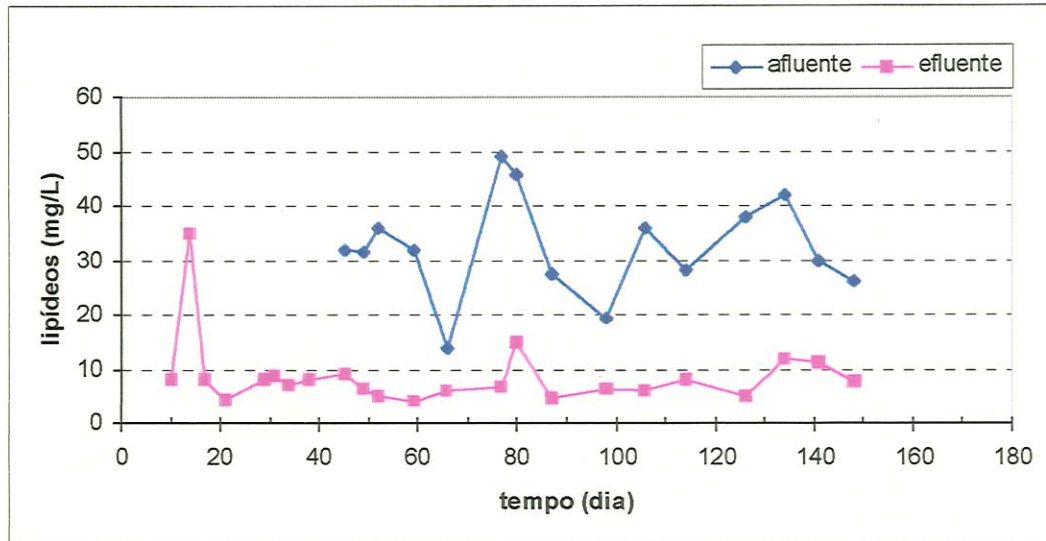


Figura 5.21- Variação temporal da concentração de lipídeos para o afluente e o efluente.

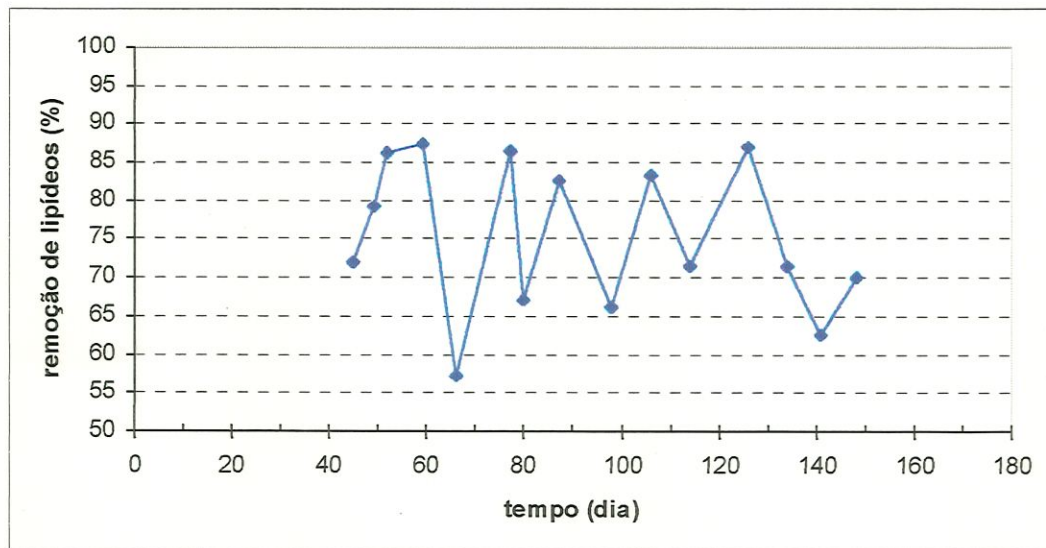


Figura 5.22- Variação temporal da remoção de lipídeos.

VAN DEN BERG & KENNEDY²³ apud HENZE & HARREMÕES (1983) advogam que despejos que contenham grande quantidade de lipídeos (provenientes da lavagem de pocilgas, por exemplo) possam ter, na hidrólise, a etapa limitante

²³ VAN DEN BERG, L.; KENNEDY, K.J. (1982). *Comparasion of intermittent and continuous loading of stationary fixed film reactors for methane production from wastes*. Journal of Chemical Technology Biotechnology, vol.32, pp.427-432,

global do processo, uma vez que a hidrólise dos lipídeos é muito lenta. No tratamento de esgoto doméstico em reatores anaeróbios a temperaturas menores de 20°C, a hidrólise dos lipídeos também é a fase limitante do processo.

Portanto, seriam surpreendentes os níveis de remoção de lipídeos obtidos no presente trabalho. Todavia, observou-se que em todos os componentes das instalações experimentais continham incrustações de material graxo. Observou-se, visualmente, que a mangueira do sistema de bombeamento, as paredes internas do reator e a mangueira condutora do efluente apresentavam considerável quantidade de material incrustado, possivelmente materiais graxos. Acredita-se, em vista disso, que a remoção de lipídeos ocorreu sobretudo por fenômenos físicos de retenção em detrimento as reações bioquímicas em si. Assim sendo, os altíssimos valores de remoção de lipídeos não representam, necessariamente, a atividade bioquímica da utilização deste componente orgânico, correspondendo, uma considerável parcela, à remoção física, como observado visualmente. Outro motivo que pode ter colaborado com a alta remoção de lipídeos foi a operação da produção da emulsão do óleo com detergente. Talvez o óleo não era adequadamente emulsificado pelo detergente no preparo do substrato, ocasionando a formação uma fase distinta de óleo no reservatório de estocagem. Portanto, fração do óleo não entrava no reator, contribuindo, desta maneira, para a “alta” remoção de lipídeos.

A Figura 5.23 fornece a variação da concentração de carboidratos no afluente e no efluente com relação ao tempo. O valor médio da concentração de carboidratos no afluente foi de 96 mg/L, sendo os valores mínimo e máximo iguais a 52 mg/L e 186 mg/L, respectivamente. A concentração média de carboidratos no efluente foi de 22 mg/L, com valores mínimo e máximo iguais a 4 mg/L e 53 mg/L, respectivamente. Por conseguinte, a remoção média de carboidratos foi de 76 %, sendo, respectivamente, 55 % e 92 % os valores mínimo e máximo de remoção. A porcentagem média de carboidratos no afluente foi de 22 %, com valores mínimo e máximo de 13 % e 39 %. Já a porcentagem média de carboidratos no efluente foi de 11 %, sendo os valores mínimo e máximo iguais a 3% e 24 %, respectivamente.

TORRES (1992), em testes de biodegradabilidade do esgoto sintético, verificou que o lodo granulado digeriu, preferencialmente, os carboidratos. Estes

testes foram levados a cabo através da elaboração de curvas da porcentagem de produção de metano no biogás e dos valores de remoção equivalente de DQO de cada constituinte da matéria orgânica pelo reator. É amplamente reconhecido que alguns tipos de carboidratos, como a glicose e a sacarose, são facilmente degradados por microrganismos anaeróbios, sendo os polissacarídeos, como o amido, de difícil degradação. A celulose, por sua vez, é um carboidrato complexo, de difícil degradação. Estas constatações foram também verificadas no trabalho de TORRES (1992).

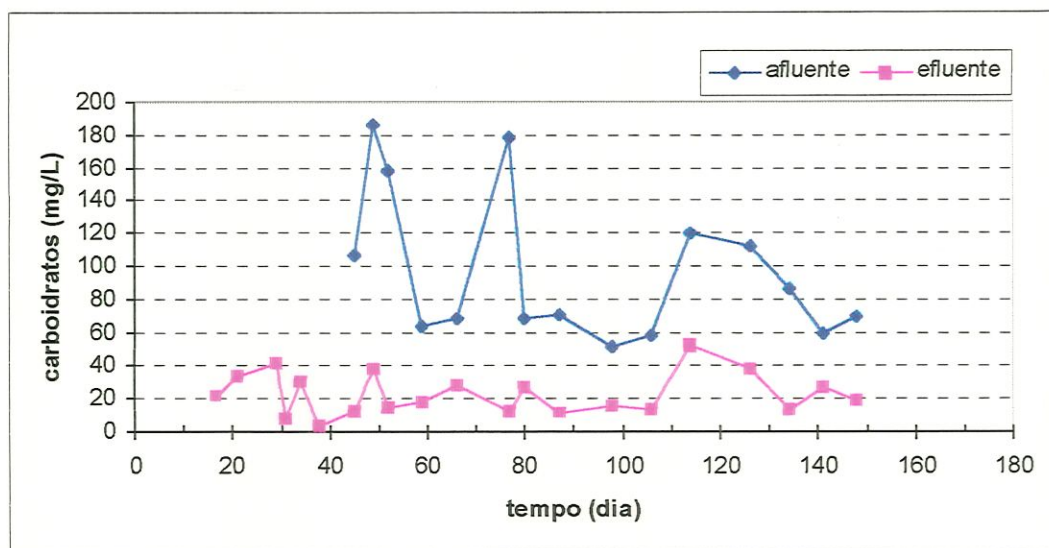


Figura 5.23- Variação temporal da concentração de carboidratos para o afluente e efluente.

Portanto, como mostra a Figura 5.24, os resultados das remoções de carboidratos obtidos estavam dentro da faixa de valores esperado, oscilando durante toda a operação do reator. Novamente credita-se a oscilação dos valores de remoção de carboidratos à grande variação da concentração afluente de carboidratos, uma vez que verificou-se que o reator emanou efluentes com concentrações praticamente constantes, abaixo de 40 mg/L.

Como descrito no Capítulo 4, foram utilizados três diferentes fontes de carboidratos, a saber: 20 % de sacarose, 60 % de amido comercial e 20 % de celulose.

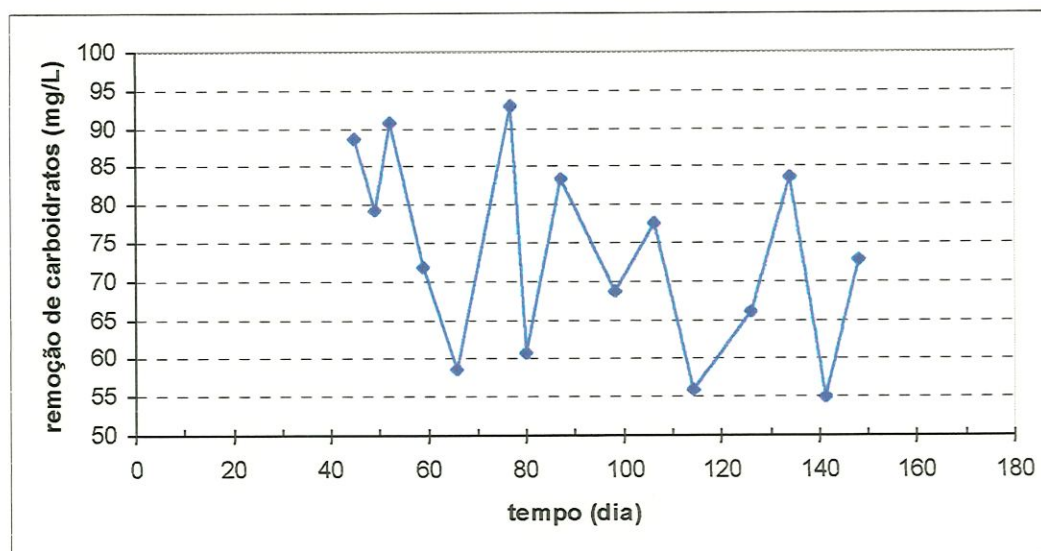


Figura 5.24- Variação temporal da remoção de carboidratos.

Igualmente ao trabalho de TORRES (1992), a remoção de carboidratos foi a mais expressiva, comprovando-se a afinidade deste tipo de substrato com os microrganismos presentes em lodos de reatores anaeróbios de leito fixo que tratam esgoto doméstico.

A concentração média de proteínas no afluente foi de 298 mg/L, sendo, respectivamente, 152 e 385 mg/L os valores mínimo e máximo. Por sua vez, a concentração média de proteínas no efluente foi de 190 mg/L, com valores mínimo e máximo iguais a 98 e 275 mg/L, respectivamente. Com os dados do afluente e efluente obteve-se a remoção média de proteínas de 30 %, tendo valores mínimo e máximo iguais a 6 % e 54 %, respectivamente. Por fim, a fração média de proteínas em relação à matéria orgânica presente no substrato foi de 70 % no afluente e 85 % no efluente, com valores mínimo e máximo iguais a 52 % e 82 % no afluente e 64 % e 94 % no efluente. A variação da concentração de proteínas com o tempo pode ser visto na Figura 5.25.

Como nos casos anteriores, a remoção de proteínas variou significativamente por toda a operação do reator, como mostra a Figura 5.26. Porém, diferentemente dos outros constituintes da matéria orgânica, as oscilações não foram provocadas devida a variação da concentração afluente. Verificou-se que o teor de proteínas no afluente foi aproximadamente de 300 mg/L. Os resultados de concentração de proteínas do efluente, por sua vez, variaram durante a operação do reator.

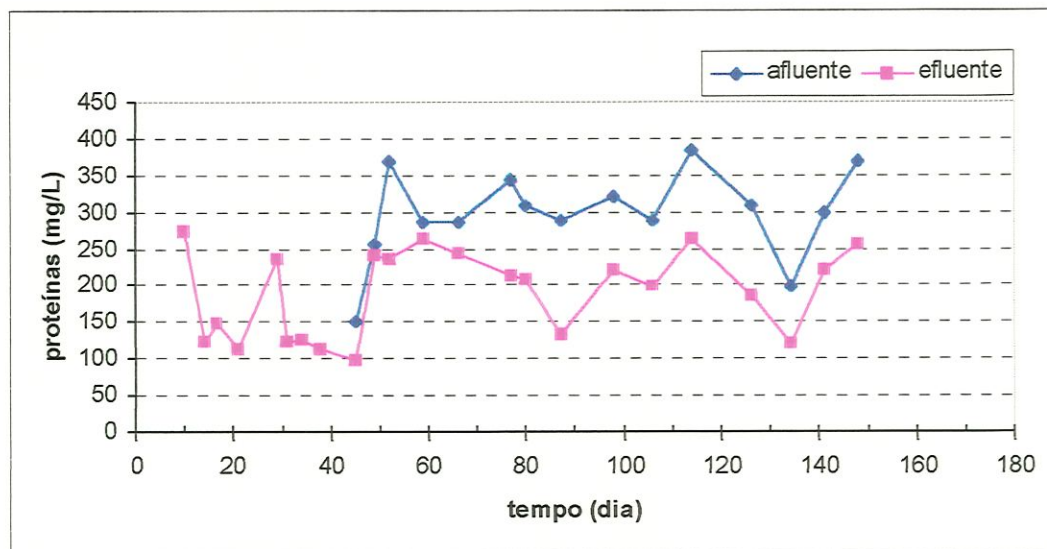


Figura 5.25- Variação temporal da concentração de proteínas para o afluente e o efluente.

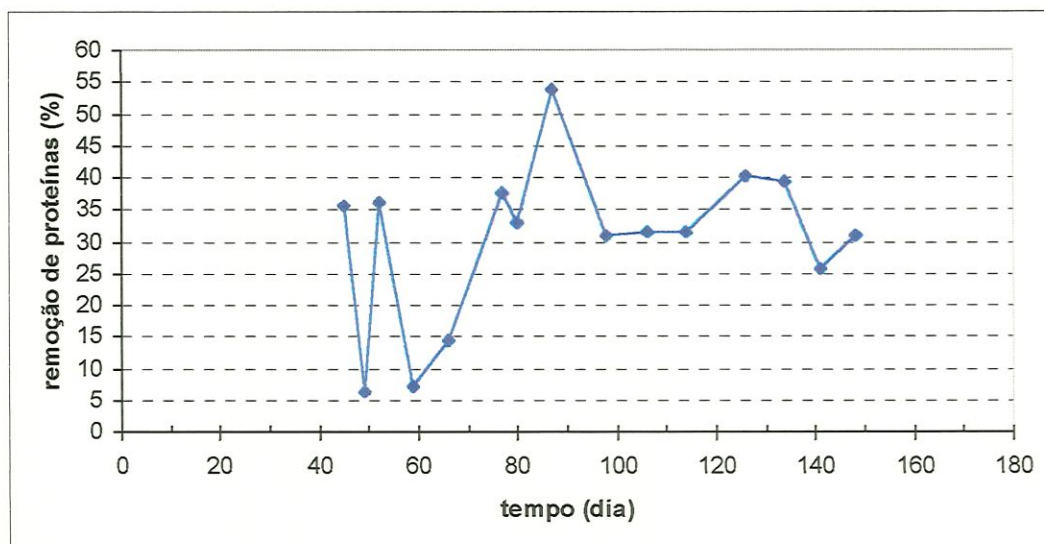


Figura 5.26- Variação temporal da remoção de proteínas.

Sabe-se que as proteínas são compostos orgânicos nitrogenados que resultam da condensação biológica de elevado número de moléculas de L-aminoácidos, sendo, portanto, polímeros de altos pesos moleculares. Sabe-se, também, que sua degradação é relativamente complexa em sistemas anaeróbios, envolvendo uma série de etapas. Ademais, um dos produtos da degradação da proteína é o NH_4^+ que, em determinadas concentrações é inibidora da metanogênese.

Assim sendo, considera-se que os resultados das remoções de proteínas obtidos estavam dentro da faixa de valores esperados, uma vez que as proteínas são

constituíntes relativamente resistentes à biodegradação anaeróbia, principalmente quando o despejo é heterogêneo, como o esgoto sanitário e, analogamente, como o substrato sintético utilizado no presente trabalho.

Finalmente, observando-se as porcentagens de cada constituinte da matéria orgânica do afluente, constata-se que os procedimentos de preparo do substrato foram adequados, atingindo-se a similaridade com a constituição do esgoto sintético. Os valores percentuais médios de 8 %, 22 % e 70 % para, respectivamente, lipídeos, carboidratos e proteínas são semelhantes aos valores verificados por muitos autores. Porém, cabe relevar que a porcentagem de proteínas foi um pouco mais alta, em detrimento da porcentagem de carboidratos, um pouco mais baixa.

Já as porcentagens de cada constituinte da matéria orgânica para o efluente sugerem uma interessante reflexão com relação a remoção de DQO. Os valores médios da porcentagem de lipídeos, carboidratos e proteínas foram de 4 %, 11 % e 85 %, respectivamente. Observa-se que as frações de proteínas no efluente eram muito maior que as outras contribuições. Este fato pode ser explicado pela maior fração de proteínas no afluente e, principalmente, pela baixa remoção de proteínas pelo reator.

Como verificado no item 5.1.2, os valores de remoção de DQO obtidos foram relativamente menores que os encontrados na operação de filtros anaeróbios tratando esgoto sintético. Acredita-se que a predominância de material protéico no substrato tenha contribuído significativamente para esta menor taxa de remoção de DQO, uma vez que, como já explanado, a remoção de proteínas foi relativamente baixa.

5.2- Perfil dos parâmetros de monitoramento do reator

No 179º dia de operação do reator, ou seja, na etapa final do experimento, determinou-se o perfil dos parâmetros de monitoramento do reator, obtendo-se, desta forma, a caracterização do processo ao longo da altura. Foram os parâmetros determinados no perfil do reator: DQO solúvel, SST, SSV, pH, alcalinidade e suas

diferentes fontes e ácidos voláteis. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.13 e nas Figuras 5.27 a 5.31.

Tabela 5.13: Valores da DQO solúvel, Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), relação SSV/SST, pH, alcalinidade parcial, alcalinidade intermediária, alcalinidade total e ácidos voláteis obtidos para o perfil do reator.

Ponto	Altura (cm)	DQO solúvel (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SST/S SV	pH	Alcalinidade parcial (mg CaCO ₃ /L)	Alcalinidade intermediária (mg CaCO ₃ /L)	Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	Ácidos voláteis (mg Hac/L)
1	0	586	172	148	0,86	7,1	67,5	103,5	171	162
2	25	190	660	470	0,71	7,6	220,5	58,5	279	39
3	37,5	194	210	153	0,73	7,65	229,5	40,5	270	35
4	50	216	320	220	0,69	7,65	211,5	72	283,5	35
5	62,5	187	153	110	0,72	7,60	175,5	81	256,5	35
6	75	184	140	102	0,73	7,60	202,5	45	247,5	35
7	95	183	158	118	0,75	7,75	225	49,5	274,5	49

A determinação do perfil do reator foi levada a cabo através da coleta de 7 amostras. Foram elas: 1 amostra do afluente (como ponto inicial, localizado a 3,0 cm fundo do reator), 6 amostras retiradas dos respectivos amostradores laterais (distando 12,5 cm entre si) e 1 amostra do efluente (como ponto final, localizado a 95,0 cm do fundo do reator).

Apesar do reator possuir um amostrador lateral localizado a 12,5 cm de altura da entrada do afluente, não foram coletadas amostras deste ponto. O reator apresentava altíssima concentração de sólidos nesta altura, fato este que impediu a determinação dos parâmetros operacionais.

Como mostra a Figura 5.27, a degradação da matéria orgânica ocorreu, efetivamente, na parte inferior do reator, junto ao fundo. Esta constatação se faz verificando que os valores da DQO efluente (ponto 7) e dos amostradores laterais (pontos 3 a 6) são semelhantes ao valor encontrado na amostra retirada do ponto 2, localizado 25 cm de altura. Cabe informar que a determinação da DQO solúvel teve por propósito evitar interferências devido a presença de sólidos, o que alteraria sobremaneira os resultados.

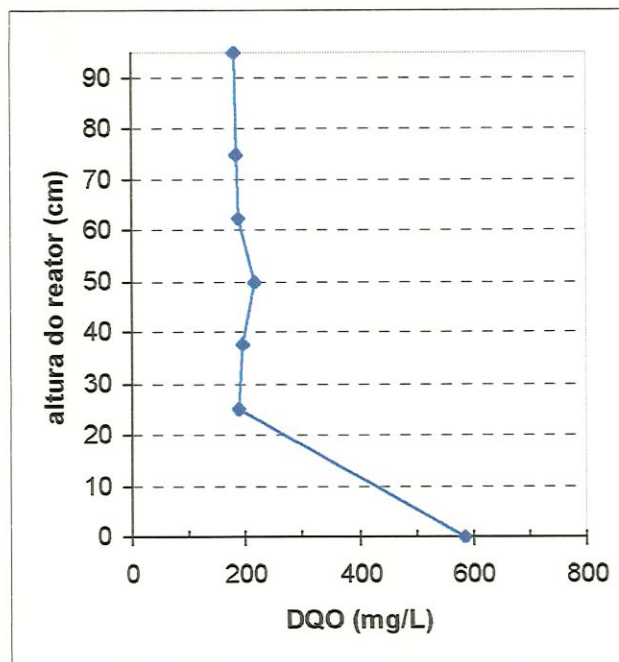


Figura 5.27- Variação da DQO solúvel com a altura do reator.

Este fato se explica ao examinarmos a Figura 5.28, que mostra a variação da concentração de SST e SSV ao longo da altura do reator. A quantidade de sólidos no fundo do reator era muito grande, contrapondo-se à menor concentração de sólidos na porção superior da unidade. Seria irrefutável esta constatação se fosse possível a determinação do teor de sólidos do amostrador localizado a 12,5 cm de altura. Constatava-se, visualmente, que a concentração de sólidos neste ponto era altíssima, apresentando formação de “pellets” biológicos, com alto grau de sedimentabilidade.

Ora, como já explanado anteriormente, a configuração do reator não correspondeu, fielmente, a um filtro anaeróbio. Fica patente, observando-se os resultados obtidos, que a acumulação de SST (e SSV) se deu no fundo do reator, estabelecendo uma região de alta produtividade.

A confirmação desta constatação é refletir sobre as informações obtidas com a relação SSV/SST. Verifica-se que a fração volátil é 70 % superior em relação aos sólidos em suspensão, inclusive na camada de lodo, localizada no fundo do reator. Deve-se lembrar que o parâmetro SSV não indica apenas a presença de microrganismos no lodo, como também, a presença de produtos extracelulares.

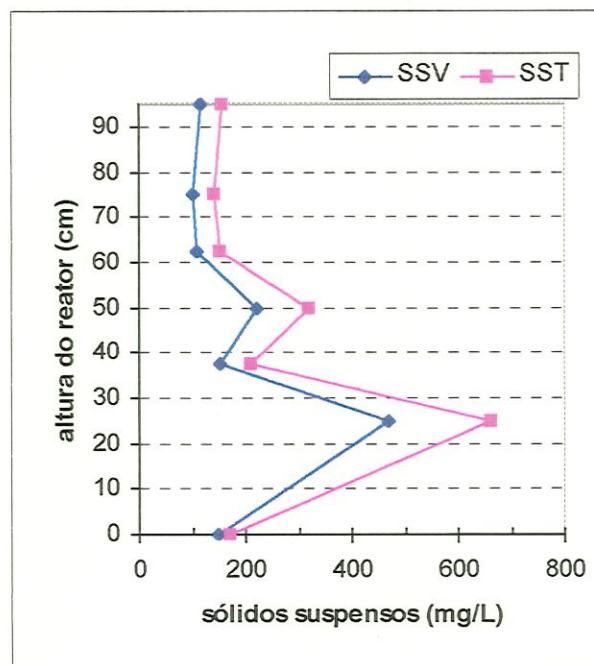


Figura 5.28- Variação temporal da concentração de sólidos suspensos com a altura do reator.

O resultado obtido de concentração de sólidos suspensos do ponto 4, localizado a 62,5 cm de altura, é relativamente maior que a concentração do ponto 3, o que não era esperado. Embora a diferença seja pequena, não existe explicação lógica para este fato. Os erros inerentes à metodologia de determinação de sólidos suspensos não autorizam o autor a buscar explicações conceituais para tal ocorrência.

Analisando-se a Figura 5.29 verifica-se que o valor do pH aumentou com a altura do reator. Como já explicado anteriormente no item 5.1.3, a elevação do pH é fruto da ocorrência de reações bioquímicas existentes no interior do reator. Além de aumentar o pH, o produto destas biorreações também ampliou a concentração de alcalinidade total e da alcalinidade parcial, indicativo da alcalinidade a bicarbonato. A Figura 5.30 mostra a variação da alcalinidade total e suas fontes com a altura do reator. Deve-se recordar que é amplamente reconhecido que sistemas anaeróbios são capazes de produzir alcalinidade.

Evidencia-se, com estas informações, que o reator operava, essencialmente, como uma unidade de tratamento de crescimento suspenso. Analogamente aos parâmetros DQO solúvel e sólidos suspensos, os resultados de pH e alcalinidade

sofreram alterações na faixa compreendida entre a entrada de afluente e o amostrador lateral localizado a 25,0 cm de altura, local ocupado pela “manta” de lodo.

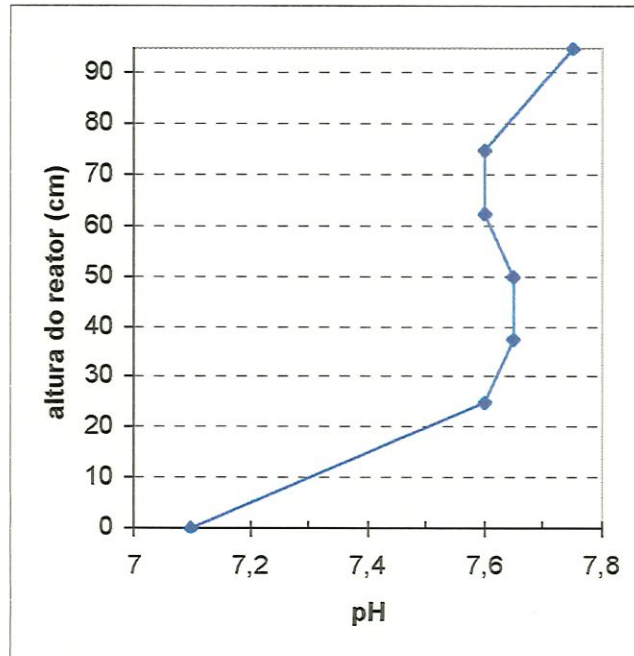


Figura 5.29- Variação do pH com a altura do reator.

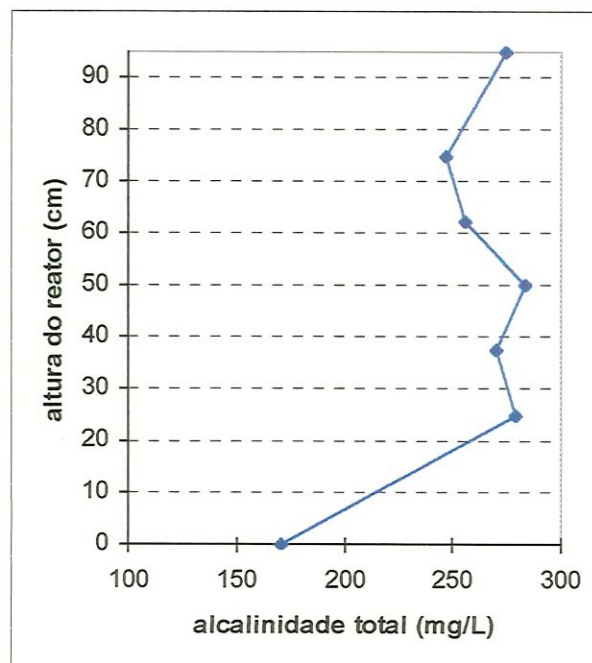


Figura 5.30- Variação da alcalinidade total com a altura do reator.

Corrobora-se esta constatação se examinarmos os resultados obtidos da concentração de ácidos voláteis ao longo da altura do reator, como mostra a Figura 5.31. A concentração de ácidos voláteis diminuiu sensivelmente na faixa da “manta” de lodo, a exemplo das alterações dos valores dos demais parâmetros. O consumo dos ácidos voláteis ocorreu apenas no fundo do reator, não havendo alterações significativas deste parâmetro até sua saída no efluente. É manifesto, por conseguinte, que a atividade biológica do lodo suspenso localizado no fundo do reator foi o “responsável” pelo consumo dos ácidos voláteis.

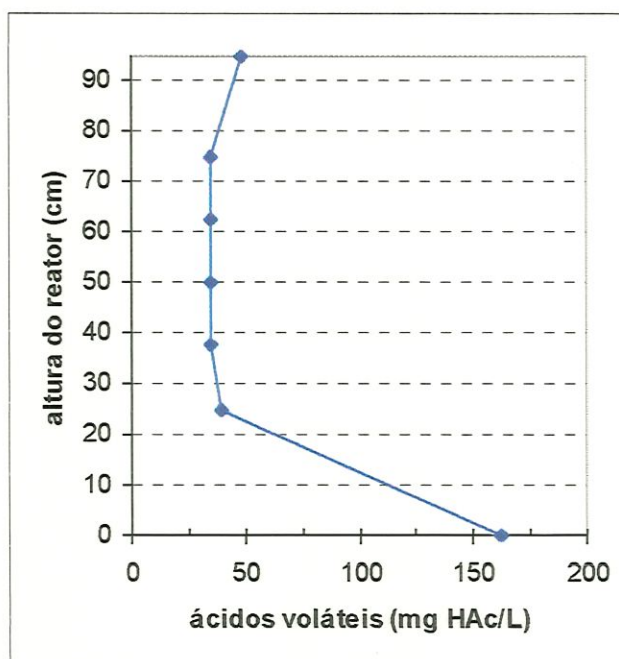


Figura 5.31- Variação da concentração de ácidos voláteis com a altura do reator.

Por fim, como evidência final de que o reator comportava-se como uma unidade de crescimento suspenso, é verificar que os suportes inertes fixados nas varetas longitudinais ficavam ligeiramente acima da faixa de lodo, deduzindo-se, desta feita, que a atividade de degradação da matéria orgânica presente foi levada a cabo essencialmente pelo lodo suspenso. Este tema, atividade biológica dos diferentes consórcios microbianos existentes no filtro anaeróbio, será discutido mais detalhadamente no item 5.3, que apresenta e discute os parâmetros cinéticos obtidos.

5.3- Avaliação da atividade biológica

A partir do 167º dia de operação do reator, procedeu-se aos ensaios referentes à avaliação biológica dos biofilmes formados nos diferentes suportes e do lodo em suspensão formados no filtro anaeróbio.

A estratégia de avaliação consistiu em dois critérios distintos: a capacidade de retenção de biomassa pelos diferentes suportes, determinada pela medida da massa total de sólidos voláteis presente, e a estimativa da constante específica de velocidade de reação k , obtida através de tratamento matemático dos dados experimentais do ensaio cinético.

5.3.1- Retenção de biomassa

A determinação da porosidade dos materiais, um dos objetos de investigação deste trabalho, foi realizada de acordo com metodologia aplicada no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMA – UFSCar). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14- Porosidade dos materiais suportes utilizados.

Material	Nomenclatura	Porosidade
Espuma (polimérico poroso)	PP	92,0 %*
Cerâmica especial (cerâmica porosa)	CP	64,0 %
Tijolo refratário (cerâmica não porosa)	CN	35,0 %
PVC (polimérico não poroso)	PN	1,5 %

* não obtido experimentalmente

Por motivos de limitação da metodologia não foi determinada a porosidade da espuma. O material era muito leve para medir o peso submerso. Utilizou-se, pois, a porosidade nominal fornecida pelo fabricante.

A biomassa imobilizada foi quantificada pela medida de sólidos voláteis. Os valores obtidos para cada material são apresentados na Tabela 5.15. Vale lembrar que os suportes possuíam, todos, a mesma geometria e dimensões, permitindo expressar a biomassa aderida em termos da massa total de sólidos voláteis por unidade de suporte.

Tabela 5.15- Biomassa aderida em termos de sólidos voláteis para cada suporte.

operação (dias)	Sólidos voláteis aderidos (mg SV/suporte)			
	PP	CP	CN	PN
167	194 (p)	122 (p)		
169			67 (p)	50 (p)
170	179 (m)		70 (m)	
171		85 (p)		
173		83 (m)		57 (m)
178	215 (m)		61 (m)	
180		65 (m)		24 (m)

(p): amostras da “periferia” do reator.

(m): amostras do “centro” do reator.

Os dados obtidos apontam o papel crucial da porosidade na retenção dos microrganismos. Quanto maior a porosidade do material suporte, mais expressiva foi a quantidade sólidos voláteis imobilizados. Pode-se inferir, desta maneira, que a maior superfície de contato, proporcionada pela porosidade, favorece a imobilização do biofilme.

A comparação dos dados obtidos com outros valores citados na literatura disponível é muito difícil, uma vez que a definição de unidades não é muito clara. Além disso, o tamanho dos suportes utilizados nos outros trabalhos são tipicamente menores que os usados no presente trabalho. Em adição, as características operacionais de cada experimento e a utilização de substratos diferentes interfere sobremaneira na quantidade de filme biológico formado.

A observação visual dos filmes revelaram observações oportunas. Verificou-se que o material que apresentou maior espessura, externo à superfície, foi o material polimérico, apesar de sua grande porosidade. Já a biomassa desenvolvida ao material cerâmico poroso localizava-se, principalmente, nas reentrâncias e cavidades do suporte. O tijolo refratário apresentava formações biológicas irregulares, depositadas, principalmente, nas reentrâncias e “falhas” do material, além conter uma fina camada

de biofilme por todas superfícies. O PVC, por sua vez, apresentava um quase imperceptível filme biológico por toda a superfície.

Outra observação importante é que em todos os materiais suportes havia grande quantidade de biomassa localizada no topo dos suportes. Ao retirar os suportes do reator tentava-se, com movimentos sutis, desprender este material biológico. Todavia, verificou-se que estes estavam aderidos ao suporte, devendo ser considerados como biomassa aderida. Acredita-se que esta maior quantidade de biomassa no topo seja devido ao movimento ascensional das células suspensas, provocada pela formação de um complexo gás-sólido. Uma vez desfeito este complexo, as células voltavam a sedimentar, encontrando, em alguns casos, no caminho descendente, a parede de topo dos suportes. Uma vez depositadas nestas superfícies, ocorria a sua aderência definitiva.

Vários autores reportam que a rugosidade também tem papel decisivo no desenvolvimento do biofilme, ou seja, o tamanho do poro e a rugosidade da superfície também são determinantes na capacidade de retenção de microrganismos. ALVES et al. (1999) compararam a aparência das superfícies de quatro suportes (lã de vidro, argila, pozolana e sepiolita) e observaram que a lã de vidro teve o maior tamanho de poro e uma superfície relativamente lisa, enquanto que a pozolana, a argila e a sepiolita, nesta ordem, tinham, progressivamente, menor tamanho de poro e superfícies mais rugosas. A biomassa aderida foi expressa por volume interno de poro. A sepiolita foi o material com maior taxa de biomassa aderida, seguida da argila, pozolana e a lã de vidro. Os autores concluíram que superfícies rugosas, com tamanho aproximado das células imobilizadas, têm papel chave na retenção da biomassa.

Conclui-se, portanto, que apesar de outros fatores, tais como tamanho do poro e rugosidade da superfície, influenciarem na imobilização da biomassa, a importância da porosidade é evidente.

Com relação ao tipo de material, não se observou nenhuma indicação de que este inibisse ou estimulasse a retenção de biomassa. Ora, o PVC, o material menos poroso, reteve 3,6 vezes menos biomassa que a espuma, o material mais poroso. Os materiais cerâmicos, de porosidade intermediária aos dois materiais poliméricos,

retiveram, com relação à espuma, 2,9 vezes menos biomassa no caso do tijolo refratário e 2,0 vezes menos no caso da cerâmica especial. Fica manifesto, desta maneira, que a constituição do material provavelmente não interferiu na imobilização da biomassa.

Os resultados obtidos da biomassa aderida aos suportes próximos à parede do reator comparados aos localizados no “centro” não indicam haver influência da localização na retenção de microrganismos. Como exemplo, pode-se observar que os valores extremos da imobilização de sólidos voláteis da espuma foram relativos aos suportes localizados no centro do reator (179 e 215 mg SV/suporte), enquanto que o valor intermediário ocorreu para o suporte colonizado próximo à parede (194 mg SV/suporte). Conclui-se que as diferenças resultantes da biomassa aderida em termos da localização dos suportes no reator não foram evidenciadas, sendo que nenhuma tendência neste sentido foi observada.

Um fato interessante deve ser relevado. As amostras de suporte colonizado coletadas no 180º dia de operação não estavam localizadas na mesma altura dos demais suportes. Estavam localizadas imediatamente acima dos suportes ensaiados nos demais dias, a 3,5 cm de distância entre as faces mais próximas (correspondendo à posição “2” de 4). Como pode ser visto na Tabela 5.15, existiu uma diferença significativa na quantidade de biomassa imobilizada nos suportes colonizados na posição “1” (localizada mais ao fundo) em relação às amostras da posição “2”, para o PVC e a cerâmica especial. Esta disparidade se deu de forma mais pronunciada no PVC, com redução de 55 % na retenção de biomassa em relação à posição mais baixa, comparada a redução na retenção celular da cerâmica especial, que foi da ordem de 32%, reforçando-se, desta maneira, a importância da porosidade na retenção celular. Pode-se presumir, por conseguinte, que a quantidade de biomassa imobilizada varia inversamente com a altura do reator.

Apesar de não se contar com maior número de dados para dar consistência a esta observação, sabe-se que, em filtros anaeróbios de fluxo ascendente, a maior fração de biomassa ativa está localizada no fundo do reator, sendo que a quantidade de sólidos voláteis decresce em função da altura. Por analogia, acredita-se que a formação de biofilmes é mais pronunciada em posições mais baixas, devida às

condições operacionais adotadas ao reator. Além disso, em reatores de fluxo ascendente a oferta de substrato nas posições mais baixas é maior, o que pode ter influenciado de maneira decisiva no desenvolvimento de maior (ou menor) quantidade de biomassa.

5.3.2- Ensaio cinético

Através de experimentos em reator diferencial, foram obtidos os perfis de concentração de substrato na fase líquida expressa como DQO em função do tempo do ensaio. Os resultados apresentados são a média de duas amostras, já que o ensaio foi realizado em duplicata. Esses resultados são mostrados nas Tabelas 5.16 a 5.20.

Tabela 5.16- Concentração do substrato na fase líquida expressa como mg DQO/L em função do tempo dos experimentos para o suporte polimérico poroso.

polimérico poroso – PP	operação (dia)			
	<i>tempo (hora)</i>	<i>167 (p)</i>	<i>170 (m)</i>	<i>178 (m)</i>
	0	773	755	759
	2	720	610	754
	4	635	508	704
	6	525	398	610
	8	414	362	524
	10	362	348	457

(p): amostra da “periferia” do reator.

(m): amostras do “centro” do reator.

Tabela 5.17- Concentração do substrato na fase líquida expressa como mg DQO/L em função do tempo do experimento para o suporte cerâmico poroso.

cerâmico poroso – CP	operação (dia)				
	<i>tempo (hora)</i>	<i>169 (p)</i>	<i>171 (p)</i>	<i>173 (m)</i>	<i>180 (m)</i>
	0	795	798	775	784
	2	748	645	639	679
	4	650	515	487	535
	6	530	435	367	441
	8	470	384	341	377
	10	372	350	309	340

(p): amostras da “periferia” do reator.

(m): amostras do “centro” do reator.



Tabela 5.18- Concentração do substrato na fase líquida expressa como mg DQO/L em função do tempo do experimento para o suporte cerâmico não poroso.

<i>tempo (hora)</i>	<i>cerâmico não poroso – CN</i>		
	<i>operação (dia)</i>		
	<i>169 (p)</i>	<i>170 (m)</i>	<i>178 (m)</i>
0	880	764	825
2	706	680	808
4	601	570	764
6	495	512	696
8	480	385	630
10	395	380	555

(p): amostra da “periferia” do reator.

(m): amostras do “centro” do reator.

Tabela 5.19- Concentração do substrato na fase líquida expressa como mg DQO/L em função do tempo do experimento para o suporte polimérico não poroso.

<i>tempo (hora)</i>	<i>polimérico não poroso – PN</i>		
	<i>operação (dia)</i>		
	<i>169 (p)</i>	<i>173 (m)</i>	<i>180 (m)</i>
0	845	772	783
2	725	631	673
4	632	506	552
6	590	420	460
8	456	390	379
10	414	321	360

(p): amostra da “periferia” do reator.

(m): amostras do “centro” do reator.

Tabela 5.20- Concentração do substrato na fase líquida expressa como mg DQO/L em função do tempo do experimento para o lodo suspenso.

<i>tempo (hora)</i>	<i>lodo suspenso</i>	
	<i>operação (dia)</i>	
	<i>169</i>	<i>176</i>
0	899	712
2	726	643
4	606	522
6	490	440
8	432	340
10	345	312

(p): amostra da “periferia” do reator.

(m): amostras do “centro” do reator.

Obtidos os perfis de DQO, procedeu-se ao tratamento matemático a fim de verificar que linha de tendência melhor se ajustava aos dados. Foram testadas duas expressões de velocidade de reação: reações de ordem zero e reações de primeira ordem. A verificação do ajuste dos dados foi analisada através da comparação dos coeficientes de correlação (R).

De uma maneira geral, os dados se ajustaram melhor às equações de primeira ordem, sendo que os resultados obtidos para as reações de ordem zero não foram utilizados neste trabalho. Alguns dados experimentais (minoria) tiveram na regressão linear (reação de ordem zero) o melhor ajuste. Todavia, decidiu-se utilizar os resultados obtidos na regressão exponencial (reação de primeira ordem). Este procedimento teve por intento obter o valor da constante específica de velocidade cinética (k) para a mesma ordem de reação, permitindo, por consequência, comparar a atividade biológica do lodo suspenso e dos biofilmes desenvolvidos nos diferentes suportes.

Convém comentar que não se evidenciou nenhuma tendência referente as amostras que se ajustaram melhor a expressão de ordem zero, constatando-se que estes ajustes aconteceram de forma aleatória com relação ao tipo de material, porosidade ou posição no reator,

Não foram ajustados os dados experimentais obtidos no ensaio cinético realizado no 178º dia de operação, correspondendo as terceiras amostras do material polimérico poroso (PP) e do material cerâmico não poroso (CN). A razão para tal decisão foi o fato de que o experimento foi conduzido com temperatura variável, uma vez que, por descuido, o aquecedor foi desligado. É largamente reconhecido que a temperatura tem influência decisiva na velocidade de reação. Como pode ser visto nas Tabelas 5.16 e 5.18, correspondentes às amostras não ajustadas, a concentração final da DQO após as 10 horas de experimento foi maior que as demais amostras, denotando a menor velocidade de reação em virtude da menor temperatura em que se procedeu o ensaio.

As Figuras 5.32 a 5.44 mostram a variação da concentração de DQO em relação ao tempo do experimento com a linha de tendência ajustada. A expressão obtida, o coeficiente de correlação (R) e a constante específica de velocidade cinética (k) estão anexadas às figuras.

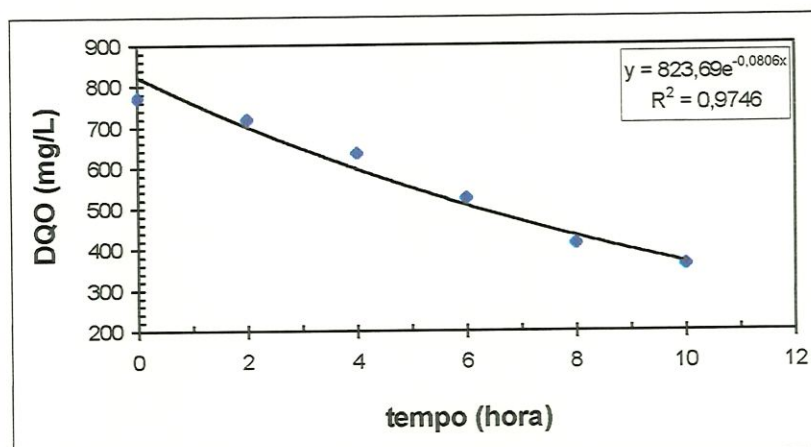


Figura 5.32- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para PP no 167º dia de operação.

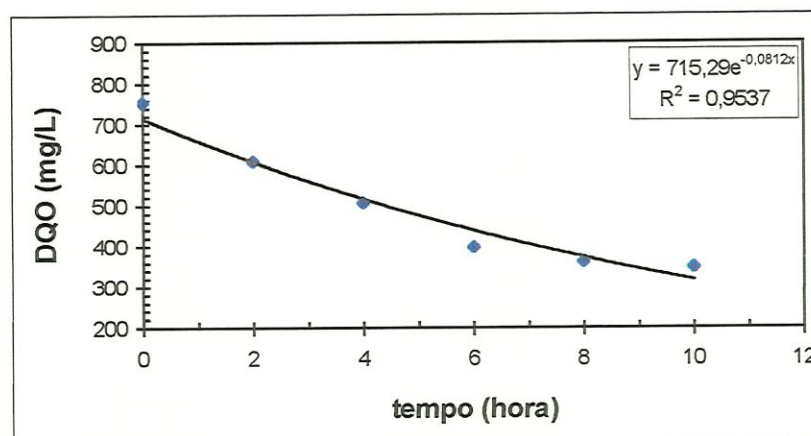


Figura 5.33- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para PP no 170º dia de operação.

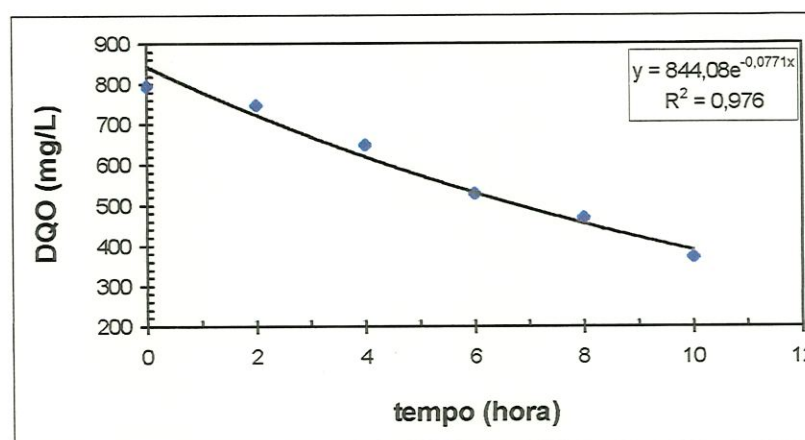


Figura 5.34- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CP4 no 167º dia de operação.

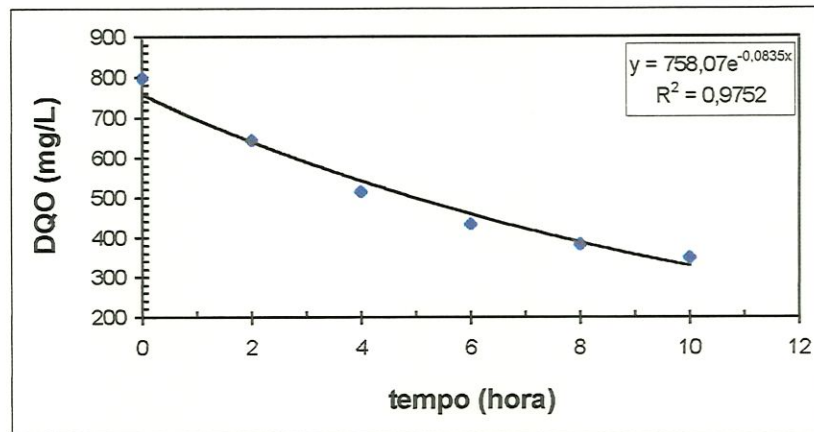


Figura 5.35- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CP no 171º dia de operação.

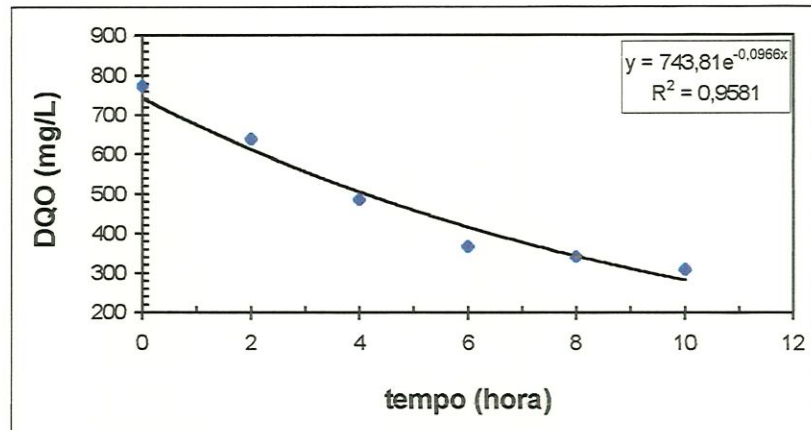


Figura 5.36- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CP no 173º dia de operação.

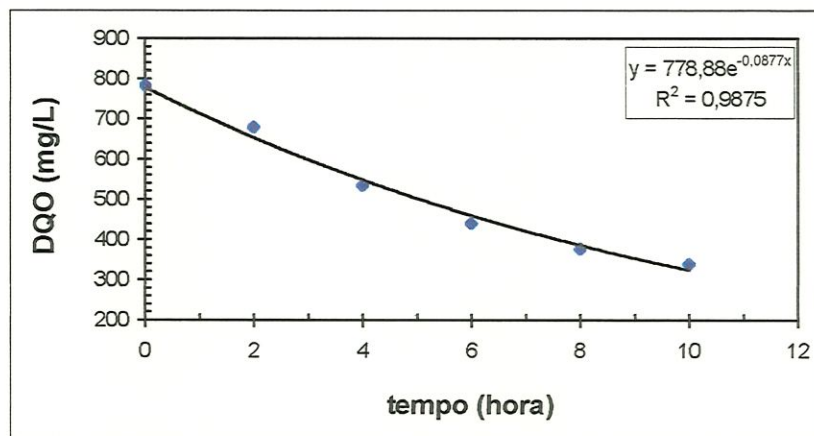


Figura 5.37- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CP no 180º dia de operação.

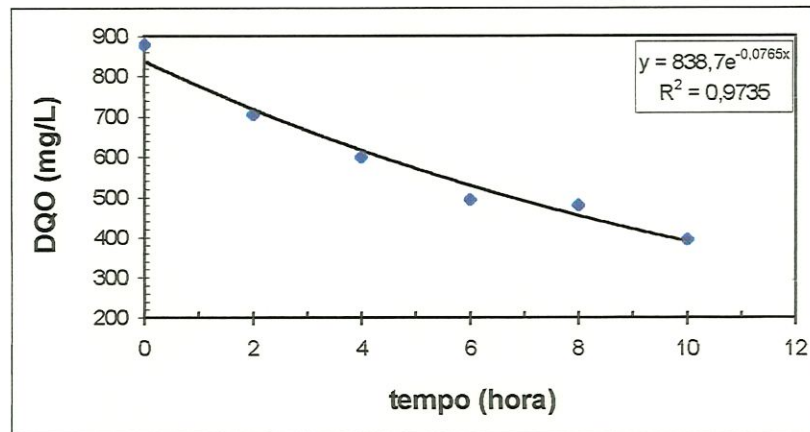


Figura 5.38- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CN no 169º dia de operação.

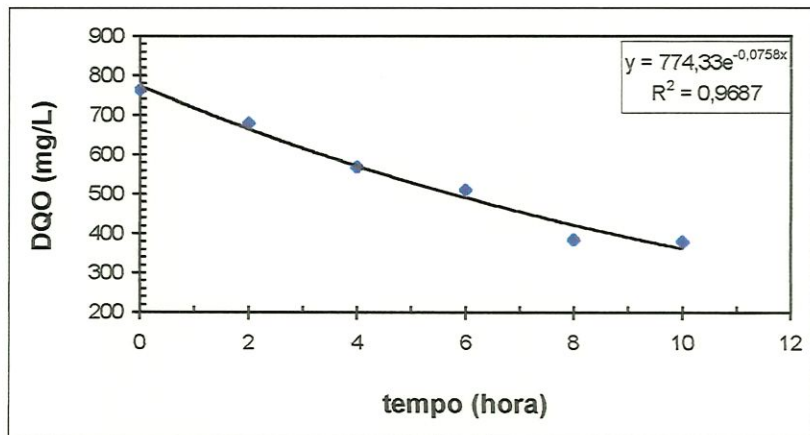


Figura 5.39- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para CN no 170º dia de operação.

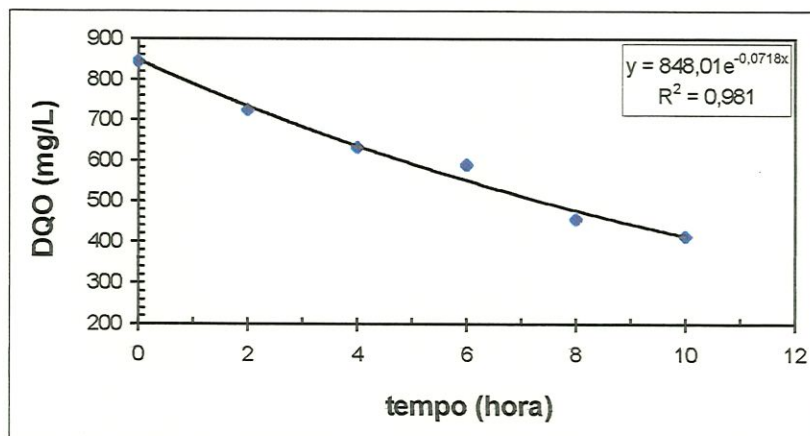


Figura 5.40- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para PN no 169º dia de operação.

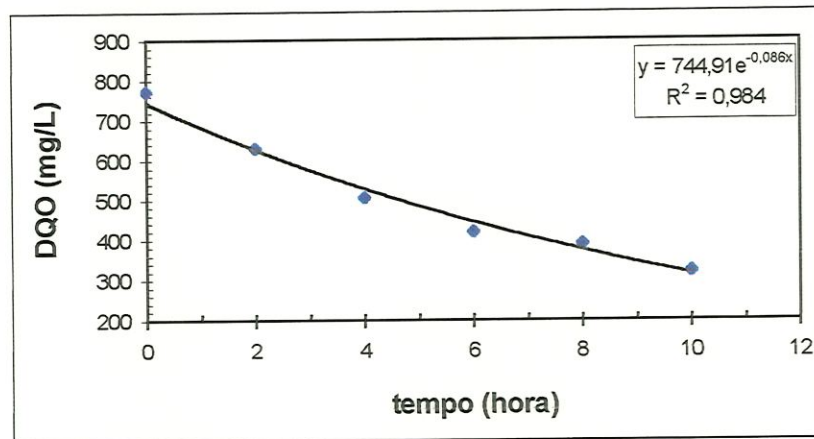


Figura 5.41- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para PN do 173º dia de operação

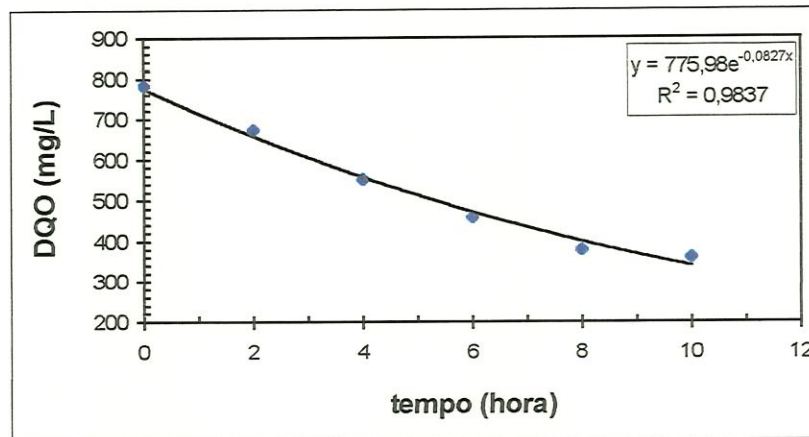


Figura 5.42- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para PN no 180º dia de operação.

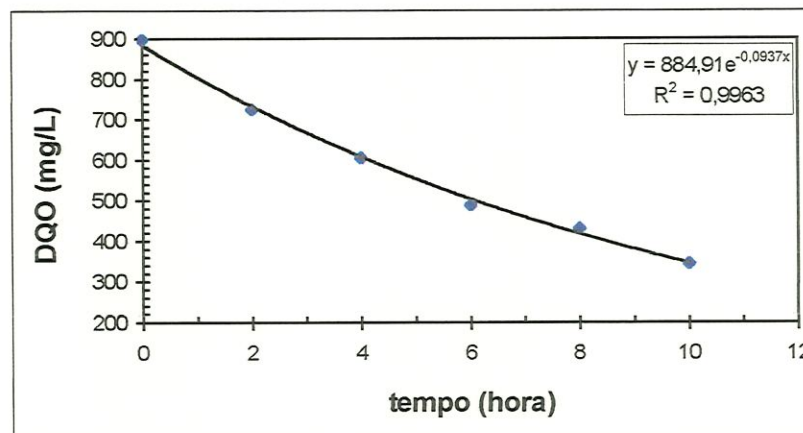


Figura 5.43- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para o lodo suspenso no 169º dia de operação.

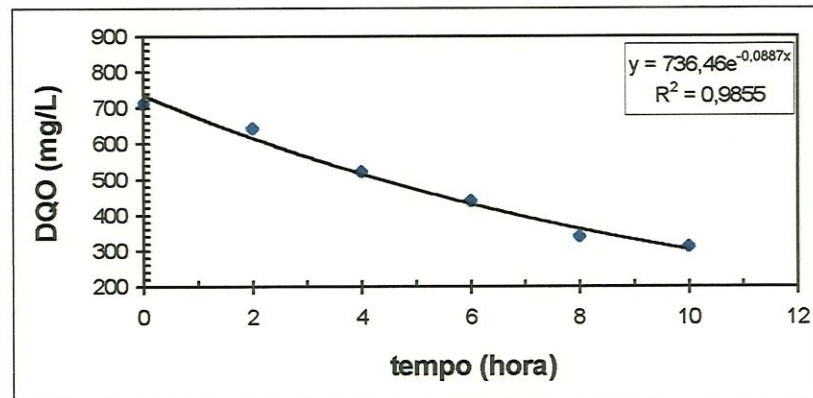


Figura 5.44- Perfil da concentração de DQO em função do tempo para o lodo suspenso no 176º dia de operação.

Todos estes dados foram organizados na Tabela 5.21, de maneira a facilitar a visualização e análise das informações obtidas. A Tabela 5.22 mostra os resultados obtidos da constante específica de velocidade cinética (k) organizados com relação ao dia de ensaio.

Tabela 5.21- Equação de primeira ordem, coeficiente de correlação (R) e constante específica de velocidade cinética (k) dos ensaios cinéticos realizados.

Amostra	operação (dia)	equação	R	k (h^{-1})	\bar{k} (h^{-1})
PP (p)	167	$C = 823,69 \cdot e^{-0,0806 \cdot t}$	0,9746	0,081	0,081
PP (m)	170	$C = 715,29 \cdot e^{-0,0812 \cdot t}$	0,9537	0,081	
CP (p)	167	$C = 844,08 \cdot e^{-0,0771 \cdot t}$	0,9760	0,077	
CP (p)	171	$C = 758,07 \cdot e^{-0,0835 \cdot t}$	0,9752	0,083	0,086
CP (m)	173	$C = 743,81 \cdot e^{-0,0966 \cdot t}$	0,9581	0,097	
CP (m)	180	$C = 778,88 \cdot e^{-0,0877 \cdot t}$	0,9875	0,088	
CN (p)	169	$C = 838,70 \cdot e^{-0,0765 \cdot t}$	0,9735	0,076	0,076
CN (m)	170	$C = 774,33 \cdot e^{-0,0756 \cdot t}$	0,9687	0,076	
PN (p)	169	$C = 848,01 \cdot e^{-0,0718 \cdot t}$	0,9810	0,072	
PN (m)	173	$C = 744,91 \cdot e^{-0,0860 \cdot t}$	0,9840	0,086	0,080
PN (m)	180	$C = 775,98 \cdot e^{-0,0827 \cdot t}$	0,9837	0,083	
Lodo	169	$C = 884,29 \cdot e^{-0,0937 \cdot t}$	0,9963	0,094	0,0091
Lodo	176	$C = 736,46 \cdot e^{-0,0887 \cdot t}$	0,9855	0,089	

(p): amostras da “periferia” do reator.

(m): amostras do “centro” do reator.

Tabela 5.22- Constante de velocidade específica cinética (k) em relação aos dias de ensaio.

operação (dias)	Constante específica de velocidade cinética – k (h ⁻¹)				
	PP	CP	CN	PN	Lodo
167	0.081	0.077			
169			0.077	0.072	0.094
170	0.081		0.076		
171		0.083			
173		0.097		0.086	
176					0.089
180		0.088		0.083	

Os valores obtidos da constante específica de velocidade cinética (k) indicam que as células imobilizadas nos suportes inertes possuem menor atividade biológica que as células livres do lodo suspenso, apesar da diferença não ser significativa.

Credita-se esta menor atividade biológica da biomassa aderida, ao fato de ter, provavelmente, menor área celular para captação do substrato além das limitações de difusão, que podem provocar decréscimo da concentração do substrato dentro do biofilme, afetando a atividade das camadas internas e resultando em perda da atividade global.

No entanto, deve-se analisar esta constatação com muita cautela, pois, quando o biofilme tem pequena espessura, o fenômeno de limitação de difusão é menor. A maior diferença entre as constantes de velocidade observadas foi da ordem de 16 %, referentes ao material cerâmico não poroso (CN) e ao lodo suspenso, o que pode indicar que a fina camada biológica aderida a superfície não sofreu nenhuma “inibição” severa devida a limitação difusional.

Outro fator que pode ter contribuído decisivamente na maior atividade biológica das células suspensas consistiu nas alturas diferentes de adaptação, já que os biofilmes foram coletados em uma altura superior, onde a disponibilidade de DQO era menor, como visto no item 5.2. Por conseguinte, o lodo suspenso poderia estar mais “apto” para o consumo do substrato, visto que as amostras das células suspensas foram retiradas do amostrador lateral localizado mais ao fundo do reator.

Como no caso da capacidade de retenção de biomassa pelos suportes inertes, não se evidenciou nenhuma tendência da influência do tipo de material na atividade biológica das células aderidas, apesar da literatura reportar que existe a possibilidade de haver interações químicas entre o biofilme e o suporte. BONASTRE & PARIS²⁴ apud ALVES et al. (1999) constataram que a argila vermelha tem um forte efeito inibitório na atividade metanogênica específica, que foi atribuído a uma possível liberação de alguns componentes minerais ao meio.

Todavia, a influência da composição química do suporte é provavelmente mais relevante quando da ausência de minerais traço, o que não foi o caso do presente trabalho. A única observação que pode ser feita é que os resultados da constante cinética de 1ª ordem - k obtidos para a cerâmica não porosa foram menores se comparados aos outros suportes inertes. No entanto, se compararmos os resultados obtidos no 169º dia de operação, verificamos que a cerâmica não porosa teve um valor de k maior que o material polimérico não poroso. Sugere-se, portanto, que neste trabalho o tipo do material não interferiu na atividade biológica. Além disso, indica que ensaios realizados em dias diferentes podem gerar resultados distintos, fato este que será discutido posteriormente.

Pode-se perceber, também, uma sutil diferença entre os valores de k obtidos de suportes localizados na periferia do reator comparados aos localizados no centro. Este fato foi comum ao suporte polimérico poroso (PP), suporte polimérico não poroso (PN) e suporte cerâmico poroso (CP). Apesar de não se ter dados relativos ao comportamento hidrodinâmico do reator, acredita-se que existam diferenças no que tange ao escoamento no interior da unidade. Uma hipótese seria que a velocidade ascensional da fase líquida no reator era maior no “centro”, uma vez que as paredes da unidade poderiam oferecer resistência ao movimento. Por conseguinte, o centro do reator teria maior disponibilidade de substrato, o que favoreceria uma maior adaptação do biofilme a este. Contudo, esta análise deve ser feita com muito cuidado,

²⁴ BONASTRE, N.; PARIS, J. M. (1988). *Colonization and stimulation/inhibition properties of different supports used in anaerobic fixed-film reactors*. Environmental Technology Letters, vol.9, p.763.

já que não foi constatado maior imobilização celular no centro do reator comparado a periferia, como discursado no item 5.3.1, sobre a retenção de biomassa.

Em análise dos valores de k sob o prisma da porosidade dos diferentes suportes, percebe-se que, de maneira geral, os materiais porosos apresentam maior atividade se comparados com os materiais não porosos. Contudo, percebe-se que não há uma proporcionalidade entre a porosidade e o valor da constante específica de velocidade. Se compararmos os valores de k para o PVC (material menos poroso) com a espuma (material mais poroso) verificamos que estes são praticamente idênticos.

Porém, se compararmos os valores obtidos de k relativos a cada dia de ensaio, de forma isolada, verifica-se que em todas as ocasiões o material mais poroso teve maior valor de k que o material menos poroso, como pode ser visto na Tabela 5.22. Deve-se recordar que a metodologia para estimativa de parâmetros cinéticos adotada neste trabalho foi de execução relativamente complexa, exigindo extrema atenção por parte do pesquisador. Portanto, acredita-se que os procedimentos experimentais podiam não ser rigorosamente os mesmos nos diferentes dias em que os ensaios foram realizados. Porém, os ensaios levados a efeito simultaneamente (no mesmo dia) tiveram os procedimentos de condução do experimento idênticos, o que reforça a constatação de que a porosidade teve influência positiva no que se refere a atividade biológica.

Como pode ser visto na Tabela 5.21, o suporte que teve o melhor valor de k médio foi o material cerâmico poroso (CP). Porém, deve-se destacar que as diferenças entre os valores de k médio dos biofilmes formados nos diferentes suportes foram pequenas. O suporte com menor valor de k médio foi o material cerâmico não poroso (CN), igual a $0,076 \text{ h}^{-1}$, 11 % menor que o valor do k médio do material cerâmico poroso (CP), igual a $0,086 \text{ h}^{-1}$. Evidencia-se, desta maneira, que os valores obtidos para constante da cinética de primeira ordem – k – são parecidos para todos os suportes.

No entanto, a observação dos dados mostrados na Tabela 5.22 sugere que a porosidade atua favoravelmente na atividade biológica, uma vez que os valores de k sempre foram maiores para os materiais de maior porosidade, em um mesmo dia de

ensaio, como já citado. Esta maior atividade pode ser devido a maior capacidade inerente de retenção de biomassa, ou seja, a maior quantidade de biomassa presente nos suportes pode ter sido crucial para o maior valor de k .

Esta constatação é um tanto perigosa se analisarmos os parâmetros a partir da Tabela 5.21, que apresenta todos os dados obtidos. Como citado anteriormente, os valores de k para a espuma (maior retenção de sólidos voláteis) e para o PVC (menor retenção de sólidos voláteis) foram praticamente idênticos, o que indicaria que a quantidade de biomassa não altera a atividade biológica.

Acredita-se, deste modo, que tanto a quantidade de biomassa presente em um suporte quanto a espessura do biofilme (e as limitações de difusão correspondentes) influenciam na velocidade global de consumo de substrato, ou seja, são fatores que coexistem, sendo que o presente trabalho não avaliou individualmente a importância de cada uma.

ALVES et al. (1999) operaram um reator tratando substrato da indústria do leite contendo 28 mini-reatores internos, sendo que estes possuíam quatro diferentes suportes inertes (lã de vidro, argila, pozolana e sepiolita), garantindo o estabelecimento de condições operacionais idênticas, a exemplo do presente trabalho. A comparação da atividade biológica dos diferentes biofilmes foi realizada através da medida da atividade metanogênica específica. Os autores concluíram que a atividade metanogênica específica da biomassa desenvolvida nos diferentes suportes foi inversamente correlacionada com a quantidade de biomassa aderida. Foi sugerido que a relação inversa entre a atividade metanogênica específica e a quantidade de biomassa aderida pelos suportes foi devida a dificuldade de penetração do substrato nos biofilmes mais espessos.

Os pesquisadores creditaram esta relação inversa entre a atividade metanogênica específica e quantidade de biomassa aderida aos diferentes suportes ao fato que a difusão de substrato ocorreu apenas parcialmente nos biofilmes mais espessos. Esta constatação foi feita através da comparação dos valores da atividade metanogênica específica expressa em g DQO/g SV aderido. Cabe relevar que os dados de atividade metanogênica específica globais foram muito parecidos, sendo expressos em g DQO/L de suporte.

Porém, o autor do presente trabalho acredita que o tratamento matemático utilizado no trabalho de ALVES et al. (1999) não foi apropriado. Ora, se um suporte tiver pior propriedade de retenção de biomassa, fica evidente que este terá os melhores valores de atividade metanogênica específica, “compensando” a menor massa biológica. A Tabela 5.23 apresenta os valores obtidos da divisão dos valores da constante cinética de primeira ordem – k pela quantidade de sólidos voláteis – SV aderidos aos diferentes suportes. Observa-se que este tipo de tratamento dos dados pode levar a conclusões desacertadas. Neste caso, observa-se que o material polimérico não poroso (PN) teve um valor de atividade específica muito maior que os outros suportes inertes. Este fato deve-se, justamente, a menor quantidade de SV aderido ao PVC.

Tabela 5.23- Relação entre a constante de velocidade específica cinética e quantidade de sólidos voláteis aderido aos suportes (k/SV) em relação aos dias de ensaio.

operação (dias)	k/SV (h^{-1})			
	PP	CP	CN	PN
167	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$		
169			$11,4 \cdot 10^{-4}$	$14,3 \cdot 10^{-4}$
170	$4,6 \cdot 10^{-4}$		$10,8 \cdot 10^{-4}$	
171		$9,8 \cdot 10^{-4}$		
173		$11,5 \cdot 10^{-4}$		$15,1 \cdot 10^{-4}$
176				
180		$13,5 \cdot 10^{-4}$		$34,4 \cdot 10^{-4}$

Crê-se que a concentração de substrato imposta ao experimento seja pequena ao ponto de que reduzida quantidade de biomassa aderida a um suporte seja suficiente para atender esta demanda, a exemplo do que ocorreria em suportes com grande quantidade de biomassa imobilizada. No entanto, por hipótese, se a concentração de substrato aumentasse consideravelmente, o suporte com maior quantidade de biomassa aderida teria maior “provisão” de células para suportar esta crescente demanda, o que, supõe-se, poderia não ocorrer no caso dos suportes com menor quantidade de biomassa imobilizada. Este fato poderia acontecer em

condições de “sobrecarga orgânica” no sistema, fenômeno não investigado tanto no experimento de ALVES et al. (1999) quanto no presente trabalho.

5.4- Aspectos microbiológicos

A observação e avaliação das possíveis morfologias de microrganismos existentes nos consórcios microbianos formados no interior do reator foram levadas a efeito através de microscopia ótica e de microscopia eletrônica de varredura.

As microfotografias obtidas por microscopia ótica permitiram avaliar a presença de alguns grupos tróficos presentes nas amostras coletadas nos quatro diferentes suportes colonizados e nas amostras do lodo. Porém, esta técnica não permitiu observação de biofilmes apresentando sua estruturação “*in situ*”, uma vez que era necessário desprender o material biológico do suporte para o preparo da lâmina e posterior visualização desta no microscópio. A utilização da microscopia de varredura teve por intento realizar uma avaliação microbiológica de amostras de biofilmes íntegros, sem agressão. Porém, como citado no capítulo referente aos materiais e métodos, as técnicas necessárias para o preparo da amostra para a microscopia de varredura eletrônica agrediram os biofilmes, descaracterizando-os sob o prisma de sua estrutura e arranjo.

As análises microbiológicas do reator foram realizadas na etapa final do trabalho, não havendo, portanto, acompanhamento microscópico do material biológico do reator ao longo do tempo do experimento. Porém, acredita-se que a avaliação morfológica realizada foi, provavelmente, representativa da biomassa presente no interior da unidade.

Nas oportunidades em que se abria a tampa superior do reator podia-se observar grande número de grânulos com diâmetro superior a 5mm. Acredita-se que os grânulos ascenderam até a superfície devido a produção de gás e conseqüente formação de complexo gás-sólido. Uma vez alcançando a superfície, a face do grânulo em contato com o ar promovia a perda de umidade do sólido. Por

consequente, a perda de densidade, impedindo que o grânulo retornasse ao fundo por efeito de sedimentação.

As amostras de lodo coletadas no primeiro amostrador lateral apresentavam-se, predominantemente, na forma de flocos de aproximadamente 2 mm de diâmetro. Os grânulos, em menor número, estavam dispersos no meio de flocos.

Segundo de ZEEUW²⁵ et al. apud FORESTI (1987), o fenômeno de granulação inicia-se junto à base do reator e se propaga, no sentido ascendente, para toda zona de lodo. Apesar de esta constatação ser relativa a operação de um UASB, acredita-se que o mesmo fenômeno pode ter ocorrido no presente experimento, pois constatou-se a presença de significativa “manta” de lodo no fundo do reator. Esta verificação implicaria na retirada de amostras em pontos intermediários, entre a entrada do afluyente e o primeiro amostrador lateral, o que não foi possível, visto que a camada de lodo não atingia a primeira tomada de amostra. Portanto, é evidente que as amostras coletadas não representavam, exatamente, a constituição do lodo, podendo, junto ao fundo, haver maior quantidade de formas granuladas.

5.4.1- Observações por microscopia ótica

Não foi possível constatar qualquer diferença sensível, nas observações microscópicas, entre as amostras procedentes dos quatro diferentes suportes inertes. Vale ressaltar que o desprendimento do material biológico do suporte foi feito através da lavagem com água destilada, ocasionando, por efeito, uma diminuição da concentração celular em relação à situação inicial do biofilme aderido. Este fato pode ter contribuído para o desarranjo existente nos possíveis aglomerados microbianos, dificultando a observação de diferenças entre as amostras.

A avaliação microbiológica dos biofilmes no trabalho de PASSIG (1997), que utilizou a mesma configuração do reator, porém utilizando niples de PVC como

²⁵ de ZEEUW, W.; LETTINGA, G. (1983). *Start-up of UASB-reactors*. In: Proceedings of the European Symposium Anaerobic Wastewater Treatment. Noordwijkerhout, The Netherlands, pp.348-368.

suporte inerte, verificou a existência das seguintes morfologias: bacilos curtos, bacilos fluorescentes, bacilos curvos, víbrios, cocos, bactérias cuja morfologia assemelha-se ao gênero *Methanosarcina sp.*, e bactérias cuja morfologias assemelhava-se ao gênero *Methanotherix sp.*

As análises microbiológicas realizadas neste trabalho confirmam as constatações obtidas por PASSIG (1997). Como pode ser visto nas Figuras 5.47 e 5.48, várias morfologias foram observadas, destacando-se aquelas semelhantes ao gênero *Methanotherix sp.* e aglomerados de morfologias semelhantes ao gênero *Methanosarcina sp.*

Não foi evidenciada nenhuma diferença significativa entre as observações microscópicas do lodo e dos biofilmes formados nos diferentes suportes, levando-se a crer que as morfologias predominantes eram idênticas em ambos os casos.

Nas observações microscópicas do lodo em suspensão, PASSIG (1997) observou as seguintes morfologias: bacilos livres, bacilos fluorescentes, bacilos curvos, bacilos em pares, víbrios, cocos, bactérias esporuladas, bactérias cuja morfologia assemelha-se ao gênero *Desulfomaculum sp.*, e bactérias cuja morfologias assemelhava-se ao gênero *Methanotherix sp.*

O presente trabalho não teve a mesma frequência de observações microbiológicas comparadas ao trabalho de PASSIG (1997). No entanto, de uma maneira geral, as morfologias encontradas no lodo suspenso e nos biofilmes no presente trabalho são semelhantes. Ora, esta constatação era esperada, uma vez que se utilizou a mesma configuração de reator, a mesma temperatura e o mesmo substrato (porém, preparado com uma concentração média de DQO ligeiramente maior).

A microfotografia superior esquerda da Figura 5.48 mostra a autofluorescência das células metanogênicas do biofilme, observando-se o predomínio morfológico de bacilos. Geralmente bactérias metanogênicas com essas características morfológicas utilizam o H_2 e o CO_2 como substrato, por esta razão são denominadas hidrogenotróficas. Não são observadas as bactérias do gênero *Methanotherix sp.*, já que elas não fluorescem.

5.4.2- Observações por microscopia de varredura eletrônica

O material polimérico não poroso não pode ser analisado por microscopia de varredura eletrônica, uma vez que não se conseguiu extrair fração do suporte para fazer o devido preparo para a visualização.

A Figura 5.45 mostra microfotografias obtidas dos três suportes que foram possíveis de serem analisados. As microfotografias foram divididas em dois campos distintos, sendo um deles de menor aumento, podendo-se observar a conformação geral da superfície onde ocorreu a aderência celular. O outro campo nada mais foi do que uma ampliação da microfotografia anterior, mostrando o arranjo celular nas superfícies.

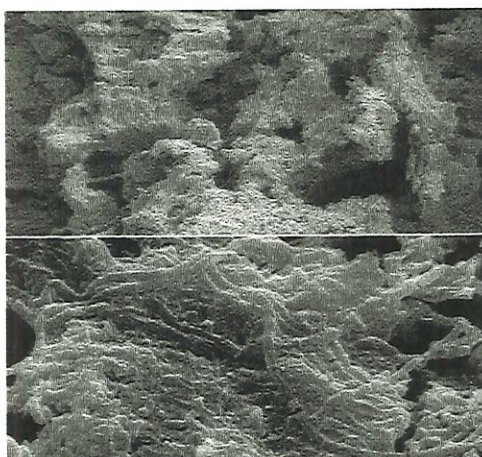
O suporte polimérico poroso (espuma) foi o material que apresentou o maior tamanho de poro com uma superfície relativamente lisa. O material cerâmico poroso também apresentava poros de grande tamanho, porém com superfícies um pouco mais rugosas. O material cerâmico não poroso (tijolo refratário), por sua vez, não apresentou grande tamanho de poro, mas uma superfície com muitas “falhas” e reentrâncias. De uma maneira geral, os tipos morfológicos aderidos as superfícies foram os bacilos e cocos, com predominância de estruturas celulares semelhantes a *Methanothrix sp.*

A Figura 5.46 mostra microfotografias das superfícies internas e externas dos materiais observados por microscopia de varredura eletrônica, com exceção do material cerâmico, uma vez que não foi observado presença de biofilme na superfície interna do material.

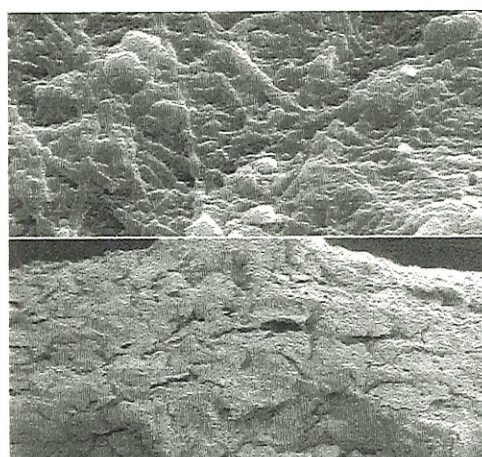
Estas microfotografias revelaram que o biofilme era formado, principalmente, por longos bastões de morfologia semelhante ao gênero *Methanothrix sp.* e, em menor número, por aglomerados de morfologia semelhante ao gênero *Methanosarcina sp.*

Por fim, as observações por microscopia eletrônica de varredura indicaram que a superfície externa formou um biofilme mais denso, enquanto que a penetração microbiana no interior do suporte foi menos evidente.

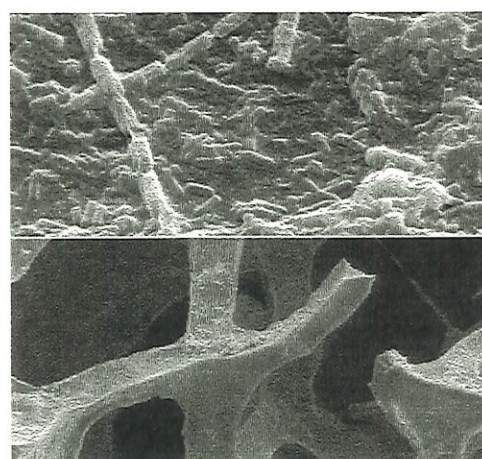
As possíveis informações que podem ser obtidas das observações microscópicas já foram extensamente divulgadas por vários autores. ROBINSON et al. (1984) estudaram a formação de biofilmes em filtros anaeróbios em escala de laboratório, preenchidos com diferentes materiais suportes (esferas de plástico perfuradas, cilindros plásticos vazados e blocos de madeira) a temperatura de 31°C, tratando despejo diluído proveniente da lavagem de pocilga. Análises de microscopia eletrônica de varredura revelaram que os bacilos bacterianos filamentosos longos, provavelmente *Methanothrix sp.*, foram os microrganismos mais encontrados na microbiota da superfície do biofilme. Os filamentos individuais possuíam diâmetro de 0,7 µm e comprimento de até 100 µm. É possível que este tipo de arranjo celular, com capacidade de entrelaçar, seja mais eficiente na captura de sólidos orgânicos e na aderência de outras formas bacterianas. Também foram observados bacilos curtos com razoável espessura apresentando largura e comprimento de 1,3 µm e 2,0 µm, respectivamente; e cocos apresentando diâmetro variando entre 0,5 µm e 1,0 µm. A avaliação microbiológica no interior do biofilme indicou haver predominância de cistos contendo sarcinas. Provavelmente estas unidades se desenvolveram inicialmente na superfície do biofilme sob forma de esferas que, eventualmente, foram cobertas por outras bactérias, tornando-se maiores e irregulares. Outra constatação digna de nota foi a verificação que não houve predominância de único tipo de microrganismo ao longo da altura do reator.



cerâmica porosa - CP (50 x / 3000 x)

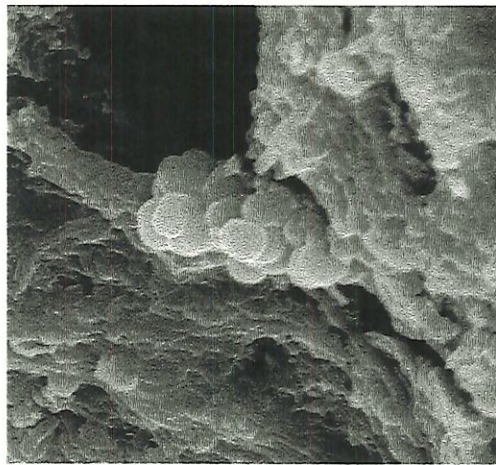


cerâmica não porosa – CN (3000 x / 20 x)



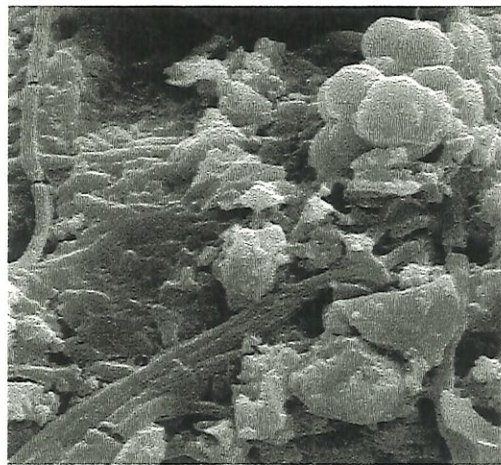
polimérico poroso – PP (5000 x / 100x)

Figura 5.45- Microfotografias de varredura eletrônica mostrando as superfícies (menor aumento) e os biofilmes aderidos correspondentes (maior aumento).

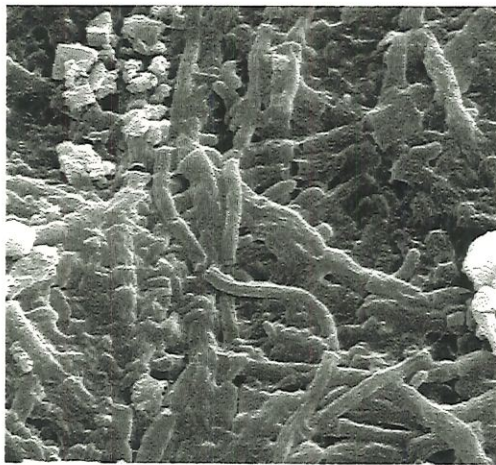


A

cerâmica porosa – CP (5000 x)

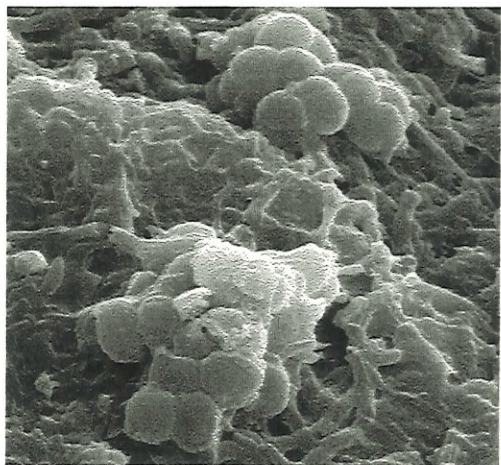


B

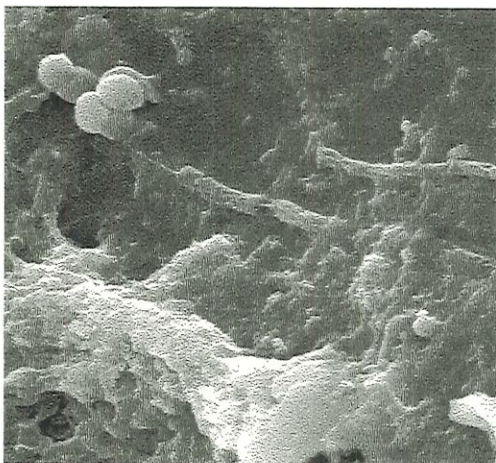


B

cerâmica não porosa – CN (5000 x)

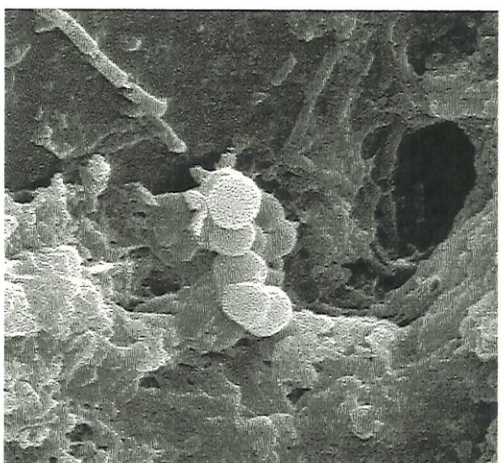


B



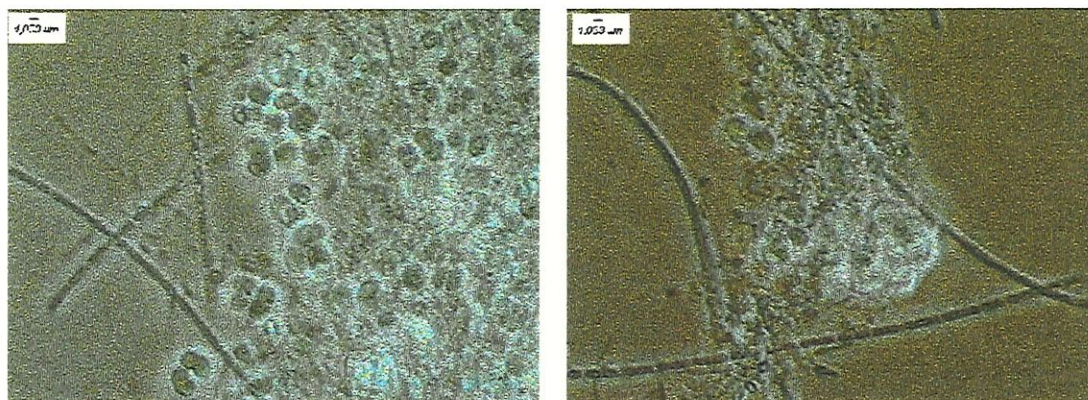
A

polimérico poroso – PP (5000 x)

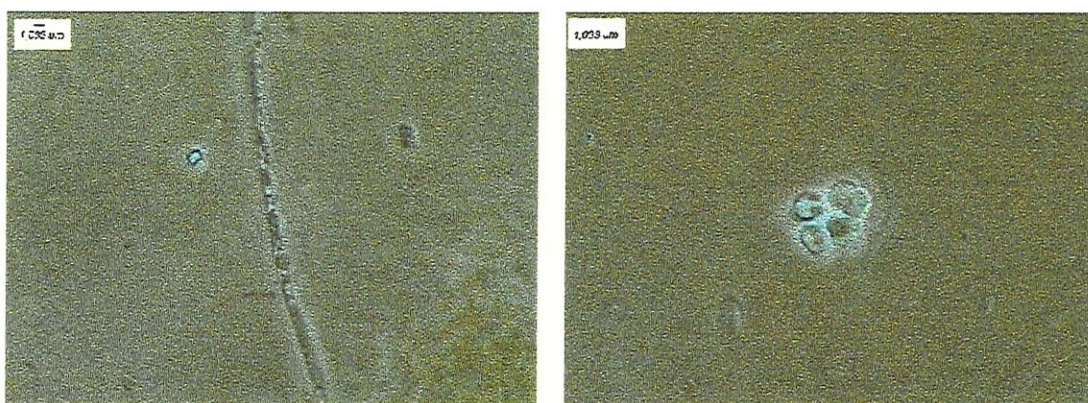


B

Figura 5.46- Superfícies colonizadas nos diferentes suportes. (A) superfície interna; (B) superfície externa.



cerâmico não poroso – CN

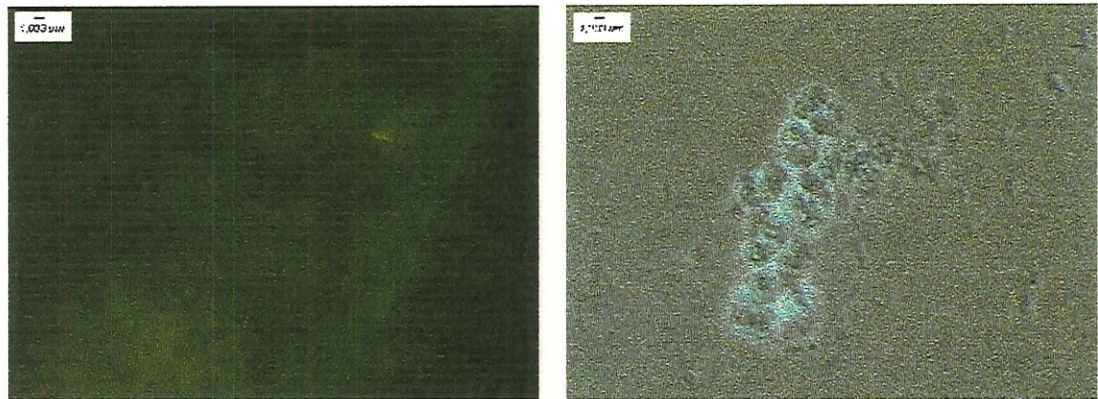


cerâmico poroso – CP

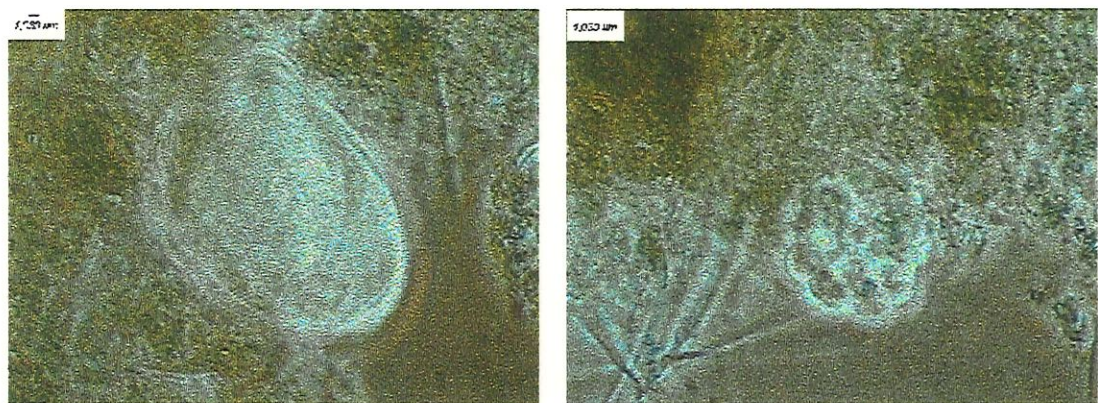


polimérico não poroso – PN

Figura 5.47- Microfotografias óticas mostrando as principais morfologias encontradas.



polimérico poroso – PP



lodo suspenso

Figura 5.48- Microfotografias óticas mostrando as principais morfologias encontradas.

6- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos no experimento permitem concluir que:

- ❖ A configuração do reator anaeróbio utilizada foi adequada à proposta de se estabelecer condições operacionais idênticas para o desenvolvimento dos biofilmes nos diferentes suportes. A utilização dos módulos longitudinais garantiu que os diferentes suportes inertes, nos quais estavam fixados, estivessem localizados de forma criteriosa dentro da unidade de tratamento. A formação dos biofilmes sob as mesmas condições operacionais permitiu comparar a capacidade de retenção de biomassa dos diferentes materiais suportes utilizados.
- ❖ A transferência dos suportes colonizados do reator anaeróbio para os reatores diferenciais foi de fácil execução, mostrando que a estratégia, fundamentada na formação de biofilmes (em diferentes suportes) em uma única unidade de tratamento e posterior transferência de cada suporte para um reator diferencial para análise individualizada da atividade biológica, foi acertada. O lodo suspenso também pôde ser analisado de forma individualizada, através da coleta de alíquotas de lodo pelo amostrador lateral mais baixo.
- ❖ O reator anaeróbio apresentou operação satisfatória no tratamento do substrato sintético simulando esgoto sanitário durante os 189 dias do experimento, apresentando eficiência de remoção máxima de DQO de 74 %. A eficiência média obtida foi de 57 %. Constatou-se que o reator operava,

essencialmente, como um filtro anaeróbio, visto que se formou, no fundo do mesmo, uma região de alta atividade biológica.

- ❖ A adaptação do método proposto por ZAIAT et al. (1996) para a estimativa dos parâmetros cinéticos para cada amostra de suporte colonizado e de lodo suspenso mostrou ser conveniente para os propósitos de se comparar a atividade biológica.
- ❖ A comparação dos quatro suportes inertes utilizados mostrou que a porosidade teve papel crucial no que tange à capacidade de retenção de biomassa. A quantidade de sólidos voláteis imobilizados foi maior nos suportes mais porosos. Deste modo, o material com maior capacidade de retenção celular foi a espuma, seguida pela cerâmica especial, pelo tijolo refratário e pelo PVC. A retenção de biomassa na espuma foi 2 vezes maior que a alcançada pela cerâmica especial, 2,9 vezes em relação ao tijolo refratário e, finalmente, 3,6 vezes maior do que o PVC.
- ❖ Os valores obtidos da constante específica de velocidade cinética (k) indicaram que as células imobilizadas nos suportes inertes possuíram menor atividade biológica que as células livres do lodo suspenso, apesar da diferença não ter sido significativa. Creditou-se esta diferença, principalmente, ao fato de que os biofilmes aderidos teriam menor área celular para a captação do substrato, além das limitações de transferência de massa.
- ❖ De uma maneira geral, os suportes com maior porosidade tiveram maior atividade biológica que os suportes com menor porosidade, apesar da diferença ter sido pequena. Contudo, após ampla discussão, constatou-se que tanto a porosidade (e a maior capacidade de retenção celular) quanto a

espessura do biofilme (e as limitações de difusão de substrato correspondentes) influenciam na taxa global de consumo de substrato.

- ❖ Com relação à posição do suporte colonizado no reator, foram observadas diferenças sutis favorecendo os biofilmes localizados no centro. Contudo, não foi verificada nenhuma tendência que apontasse, conclusivamente, a influência da posição do suporte colonizado na atividade biológica. A mesma constatação pode ser feita no que se refere à importância do tipo de material na atividade biológica.
- ❖ As microfotografias obtidas, usando-se o microscópio ótico e o microscópio de varredura eletrônica, não permitiram identificar qualquer diferença significativa entre o lodo suspenso e os biofilmes formados nos diferentes suportes. De uma maneira geral, todas as amostras analisadas revelaram a presença predominante de bactérias do tipo bastão, em aglomerados ou dispostas na forma de filamentos, assemelhando-se ao gênero *Methanothrix sp.* Também foram observados, em menor número, aglomerados de células semelhantes ao gênero *Methanosarcina sp.*

Com base nos resultados obtidos e na experiência de condução do presente trabalho faz-se as seguintes sugestões:

- ❖ Instalar equipamento automático de agitação no reservatório de estocagem. Esta medida tem por intento garantir a homogeneização do substrato de alimentação do reator.
- ❖ Realizar um número maior de campanhas de determinação do perfil dos parâmetros de monitoramento do reator, obtendo, desta forma, informações temporais dos parâmetros ao longo da altura.

- ❖ Conduzir os ensaios cinéticos dos quatro biofilmes formados nos diferentes materiais suportes e do lodo suspenso em paralelo (no mesmo dia), garantindo, desta maneira, as mesmas condições de experimento.

- ❖ Realizar os ensaios cinéticos com concentração crescente de substrato. Desta forma, poder-se-ia averiguar a influência da quantidade de biomassa aderida ao acréscimo do carregamento orgânico. Verificar-se-ia, assim, a importância de uma reserva de biomassa em casos de sobrecarga orgânica.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, M. M.; MOTA, M.; POLANCO, F. F.; NOVAIS, J. M.; PEREIRA, M. A. (1999). *A new device to select microcarriers for biomass immobilization: application to an anaerobic consortium*. Water Environment Research, vol.71, nº2, pp.209-217.
- APHA. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, D.C. 19th ed.
- ARAÚJO, J. C. (1995). *Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 158p.
- BLUNDI, C. E. (1988). *Aplicação de métodos alternativos para a determinação de matéria orgânica em águas residuárias*. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 329p.
- BROCK, T.D.; MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. (1995). *Brock - biology of microorganisms*. 7th edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- BRYERS, J. D. (1988). *Modeling biofilm accumulation*. In: BAZIN, M. J.; DROSSER, J. I. ed. "Physiological models in microbiology", vol.2, Series in Mathematical Models in Microbiology, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp.109-144.
- CAMACHO, R. D. P.; CAMPOS, J. R.; FORESTI, E. (1986). *Anaerobic wastewater treatment in the food processing industry: two study cases*. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON ANAEROBIC TREATMENT IN TROPICAL COUNTRIES. São Paulo, Brasil, 11p.

- CAMPOS, J. R. (1989). *Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores de filme fixo em série*. Tese (livre-docência) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, S.P. vol.1, 177p.
- CAMPOS, J. R. (1990). *Proyecto y operacion de filtros anaeróbios para tratamiento de efluentes líquidos industriales*. In: I Taller Regional Y Conferencia sobre Tratamiento Anaeróbio de Águas Residuales en América Latina. México, 6-9 nov. 46p.
- CAMPOS, J. R. (1994). *Biomassa fixa: reatores anaeróbios*. In: III Taller Y Seminario Latinoamericano “Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales”. Montevideo, Uruguay, pp.184-196.
- CARVALHO, E. H. (1994). *Filtros biológicos anaeróbios: conceitos básicos, projeto e desenvolvimento*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, S.P., 280p.
- CRAVEIRO, A. M. (1994). *Desempenho e estudos cinéticos de biodigestores híbridos com diferentes porcentagens de enchimento*. Tese (doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 246p.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. (1961). *Volatile acids by direct trititation*. Journal Water Pollution Control Federation, vol.33, pp.356-365.
- DOLFING, J. (1987). *Microbial aspects of granular methanogenic sludge*. PhD Thesis – Wageningen Agricultural University, The Netherlands, 74p.
- DUBOURGUIER, H. C.; PRENSIER, G.; ALBAGNAC, G. (1987). *Structure and microbial activities of granular anaerobic sludge*. In: LETTINGA, G.; ZEHNDER, A. J. B.; GROTENHUIS, J. T. C.; HULSHOFF POL, L. W. ed. “Granular anaerobic sludge; microbiology and technology”. Proceedings of the GASMAT-workshop. Lunteren, Netherlands, 25-27 october 1987. pp.18-33.
- FORESTI, E. (1987). *Efeitos da concentração inicial do substrato no desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo*. Tese (livre-docência) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 147p.

- FORESTI, E. (1997). *Fundamentos do processo de digestão anaeróbia*. Texto de apoio à disciplina "Processos Anaeróbios de Tratamento de Resíduos" - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 14p.
- FORESTI, E.; CAMPOS, J. R.; PIRES, E. C.; VAZZOLER, R. F. (1996). *LPA - Laboratório de Processos Anaeróbios - projeto temático - FAPESP*. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 46p.
- GROTEHUIS, J. T. C.; SMIT, M.; PLUGGE, C. M.; XU YUANSHENG; VAN LAMMEREN, A. A. M.; STAMS, A. J. M.; ZEHNDER, A. J. B. (1991). *Bacteriological composition and structure of granular sludge adapted to different substrates*. Applied and Environmental Microbiology, vol.57, pp.1942-1949.
- GUIMARÃES, H. G. D. (1990). *Avaliação do desempenho de filtro anaeróbio no tratamento dos efluentes líquidos de uma indústria de refrigerantes*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 166p.
- GUIOT, S. R.; PAUSS, A.; SAMSON, R. (1990). *Immobilized cell system in anaerobic digestion processes*. In: TYAGI, R. D.; VEMBU, K. ed. "Wastewater Treatment by Immobilized Cells". Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, cap.7, pp.153-191.
- GUIOT, S. R.; PAUSS, A.; COSTERTON, J. W. (1991). *A structured model of the anaerobic granule consortium*. In: IAWPRC 6th INTERNACIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION. CETESB, IPT, SABESP, São Paulo, Brasil, pp.1-10.
- HENZE, M.; HARREMOËS, P. (1983). *Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - a literature review*. In: HENZE, M. ed. "Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors". (Water Science Technology, vol.15, pp.1-101).
- HULSHOFF POL, L. W.; de ZEEUW, W. J.; VELZEBOER, C. T.; LETTINGA, G. (1983). *Granulation in UASB reactors*. In: HENZE, M. ed. "Anaerobic

- Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors". *Water Science Technology*, vol.15, pp.291-304.
- HUYSMAN, P.; van MEENEN, P.; van ASSCHE, P.; VERSTRAETE, W. (1983). *Factors affecting the colonization of non porous and porous packing materials in model upflow methane reactors*. *Biotechnology Letters*, vol.5, n°9, p.643-648.
- JHUNG, J. K.; CHOI, E. (1995). *A comparative study of UASB and anaerobic fixed film reactors with development of sludge granulation*. *Water Research*, vol.29, n°1, pp.271-277.
- KATO, M. T.; FIELD, J. A.; VERSTEEG, P.; LETTINGA, G. (1994). *Feasibility of expanded granular sludge bed reactors for the anaerobic treatment of low-strength soluble wastewater*. *Biotechnology Bioengineering*, vol.44, pp.469-479.
- LETTINGA, G.; HULSHOFF POL, L. W.; KOSTER, I. W.; WIEGANT, W. M.; DE ZEEUW, W. J.; RINZEMA, A.; GRIN, P.C.; ROERSMA, R. E.; HOBMA, S.W. (1984). *High-rate anaerobic waste-water treatment using the UASB reactor under a wide range of temperatures conditions*. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, vol.2, pp.253-283.
- METCALF & EDDY (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 3th edition, McGraw-Hill, USA. 1334p.
- MOSEY, F. E. (1983). *Mathematical modeling of process: regulatory mechanisms for formation of short-chain volatile acids from glucose*. *Water Science Technology*, vol.27, pp.985-987.
- MUÑOZ, M.A.; SANCHEZ, J.M.; ARIJO, S.; MORIÑIGO, M.A.; BARREGO, J.J. (1994). *Microbial colonization of diferent support materials used to enhance the methanogenic process*. *Applied Microbiology Biotechnology*, vol.41, pp.480-486.
- NOVAES, R. F. V. (1986). *Microbiology of anaerobic digestion*. *Water Science Technhnology*, vol.18, pp.1-14.

- PASSIG, F. H. (1997). *Estudo comparativo sobre a degradação de compostos orgânicos em biofilmes formados em meio suporte e grânulos desenvolvidos em um filtro biológico*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 125p.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. (1986). *Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes*. Journal Water Pollution Control Federation, vol.58, pp.406-411.
- SILVA, S. A.; MARA, D. D. (1979). *Tratamento biológico de águas residuárias – lagoas de estabilização*. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, R.J. 140p.
- SPEECE, R. E. (1983). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. Environmental Science & Technology, vol.17, nº9, pp.416A-427A.
- SPEECE, R. E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater*. Ed. Archae Press, Nashville, Tennessee. 394p.
- STAMS, A. J. M. (1994). *Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments*. Antonie van Leeuwenhoek, vol.66, pp.271-294.
- STRONACH, S. M.; RUDD, T.; LESTER, J. N. (1986). *Toxic substances in anaerobic digester*. In: STRONACH, S. M.; RUDD, T.; LESTER, J. N. ed. "Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment". Ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany, cap.5, pp.71-91.
- TORRES, P. (1992). *Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgoto sanitário*. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 185p.
- VAN DEN BERG, L.; KENNEDY, K. J. (1983). *Diary waste treatment with anaerobic stationary fixed film reactors*. In: HENZE, M. ed. "Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors". Pergamon Press, Oxford, pp.359-368. (Water Science and Technology, vol.15).

- VERRIER, D.; MORTIER, B.; ALBAGNAC, G. (1987). *Initial adhesion of methanogenic bacteria to polimers*. Biotechnology Letters, vol.9, nº10, pp.735-740.
- VERRIER, D.; MORTIER, B.; DUBOURGUIER, H. C.; ALBAGNAC, G. (1988). *Adhesion of anaerobic bacteria to inert supports and development of methanogenic biofilms*. In: HALL, E. R.; HOBSON, P. N. (1988). 5th International Symposium on Anaerobic Digestion - London. Pergamon Press, Oxford. p.61-69.
- VIJAYALAKSHIMI, M. A.; COCHET, N.; LEBEAULT, J. M. (1990). *Physicochemical aspects of cell adsorption*. In: TYAGI, R. D.; VEMBU, K. ed. "Wastewater Treatment by Immobilized Cells". Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, cap. 1, p. 1 - 29.
- WANG, M. L.; YANG, P. Y. (1990). *Entrapment of microbial cells for wastewater treatment*. In: TYAGI, R. D. & VEMBU, K. ed. "Wastewater Treatment by Immobilized cells". Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, cap.3, pp.45-79.
- YOUNG, J. C.; McCARTY, P. L. (1969). *The anaerobic filter for waste treatment*. Journal WPCF, vol.41, nº5, pp.R160-R173.
- ZAIAT, M.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E. (1996). *Intrinsic kinetic parameters of substrate utilization by immobilized anaerobic sludge*. Biotechnology and Bioengineering, vol.53, pp.220-225.
- ZAIAT, M. (1999). *Cinética das reações microbiológicas*. Texto de apoio à disciplina "Fundamentos de Cinética das Reações Químicas e Bioquímicas" - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P. 15p.