

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS**

**TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO EM REATORES
SEQÜENCIAIS EM BATELADA ANAERÓBIOS (RSBAn)**

Fernanda Santos Pescador

*Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento
Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do
Sul como requisito parcial para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia.*

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Fernando de Abreu Cybis

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia

IPH / UFRGS

Prof. Dr. Gino Roberto Gehling

IPH / URRGS

Prof^a. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos

UFPE

Porto Alegre, dezembro de 2001.

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Professor Luiz Fernando Cybis.

Agradeço ao meu orientador pelo incentivo, apoio, orientação, exemplo de conquista de seus objetivos e principalmente pela amizade construída neste período de orientação.

Aos meus pais por terem me ensinado a terminar tudo aquilo que iniciasse da melhor maneira possível.

Ao meu marido Joelson pelo apoio, paciência e amor despendido a todo o instante.

Ao professor Luis Olinto Monteggia pela atenção dada a qualquer momento que solicitado.

Ao amigo Lademir Luis Beal pela amizade e companheirismo de todas as horas.

Às bolsistas Andréia Silva, Cíntia Padilha da Silva e aos funcionários do IPH pelo auxílio prestado nas análises laboratoriais.

Agradeço ao Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB, que através das entidades CNPq, CAPES, CEF, MCT, FINEP, ABES e IPH/UFRGS de uma maneira ou de outra, proporcionaram a realização desta pesquisa.

RESUMO

Este trabalho relata os resultados de um experimento realizado em duas etapas distintas. Na primeira com duração de 5 meses foram operados 4 Reatores Sequenciais em Batelada Anaeróbios (RSBAn) com diferentes relações entre altura e diâmetro. Todos eles obedeceram a um Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 20 horas, perfazendo 2 ciclos diários de 12 horas cada um. Na segunda etapa, desta vez com 6 meses de operação, três RSBAn com geometrias idênticas foram operados com diferentes TDH de 7, 10 e 13 horas perfazendo 6, 4 e 3 ciclos diários de 4, 6, e 8 horas cada, respectivamente.

Todos os experimentos foram feitos em escala de bancada, tratando esgoto sintético de características domésticas. Objetivou-se avaliar primeiramente, o efeito da configuração dos reatores relativamente as suas eficiências e depois avaliar as eficiências para diferentes TDH.

Os resultados da primeira etapa demonstraram boas remoções de DQO e sólidos suspensos, em média 80 e 85% respectivamente, no efluente de todos os quatro reatores, com os melhores resultados ocorrendo nos que apresentaram menores relações altura / diâmetro. Observaram-se tempos de aclimação da biomassa relativamente curtos para esta tecnologia em comparação a tecnologias anaeróbias tradicionais.

Na segunda fase foram alcançadas boas eficiências para os TDH mais longos atingindo 85% de remoção de DQO. Mesmo assim, os reatores com menores TDH também se mostraram capazes de atingir em torno de 80% de eficiência. Observou-se que curtos tempos de retenção hidráulicos apresentaram maiores quantidades de ácido propiônico podendo promover o acúmulo de produtos intermediários como ácidos graxos voláteis no interior dos reatores.

Pelo comportamento dos perfis realizados nos reatores de ambas etapas, dos parâmetros DQO e produção de gás metano, confirmaram-se as vantagens teóricas

mencionadas por pesquisadores desta nova tecnologia, onde afirmam que a característica fundamental dos RSBA é apresentar uma alta concentração de substratos no fim da alimentação e uma baixa concentração antes da fase de sedimentação, resultando em baixas taxas de alimento / microorganismo, levando portanto, a biofloculação e baixas produções de gás durante a sedimentação.

ABSTRACT

This work shows the results of an experiment carried out on two different stages. In the first one with duration of 5 months 4 Anaerobic Sequencing Batch Reactor (AnSBR) were operated with different relationships of height and diameter. All of them obeyed a Hydraulic Retention Time (HRT) of 20 hours, doing 2 daily cycles of 12 hours each one. In the second stage, at this time with 6 months of operation, three AnSBR with identical geometries were operated with different HRT 7, 10 and 13 hours doing 6, 4 and 3 daily cycles of 4, 6, and 8 hours each, respectively.

All experiments were bench-scale, treating synthetic domestic like sewage. The aim was to evaluate firstly, the effect of the configuration of the reactors relatively to their efficiencies and after this to evaluate the efficiencies for different HRT.

The results of the first stage demonstrated good removals of COD and suspended solids in average 80 e 85% respectively, in the effluent of all four reactors, with the best results occurring to the one that presented the smallest height / diameter relatively. Relation short biomass acclimatization times were observed short for this technology in comparison with traditional anaerobic technologies.

In the second stage good efficiencies were reached for the longest HRT efficiencies reaching 85% of removal of COD of. Even so, the reactors with smaller HRT showed also relatively good efficiencies reached 80%. It was observed that short Hydraulic Retention Time presented larger amounts of propiônic acid what could promote the accumulation of intermediate products as volatile fatty acids inside the reactors.

Through the profiles pattern observed in the reactors of both stages for the parameters COD and production of gas methane, the theoretical advantages of this new technology were confirmed as mentioned by other researchers. They affirmed that the fundamental characteristic of AnSBR is to present a high concentration of substrat in the

end of the feeding phase and a low concentration before the settling phase, resulting in low food / microorganism rates, allowing for bioflocculation and lower production of gas during the settling phase.

SUMÁRIO

Apresentação	i
Resumo	ii
Abstract	iv
Sumário	vi
Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras	xi
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xv
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	3
3 – RELEVÂNCIA DO TRABALHO	4
4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1 – Introdução	5
4.2 – Digestão Anaeróbia	6
4.2.1 – Processo de conversão na digestão anaeróbia	6
4.2.1.1 – Hidrólise	7
4.2.1.2 – Acidogênese	8
4.2.1.3 – Acetogênese	9
4.2.1.4 – Metanogênese	10
4.2.2 – Microbiologia da digestão anaeróbia	11
4.2.2.1 – Bactérias metanogênicas	12
4.2.2.2 – Bactérias fermentativas	12
4.2.2.3 – Bactérias acidogênicas produtoras de H ₂	13
4.2.2.4 – Bactérias redutoras de sulfato	13
4.2.3 – Cinética da digestão anaeróbia.....	15

4.2.3.1 – Cinética do crescimento de microorganismos.....	16
4.2.3.2 – Cinética de utilização de substrato	19
4.2.3.3 – Determinação dos parâmetros cinéticos	20
4.2.3.4 – Tempo de detenção hidráulico e tempo de detenção celular	21
4.2.4 – Parâmetros de controle dos processos anaeróbios	25
4.2.4.1 – Produção e composição dos gases.....	25
4.2.4.2 – Ácidos orgânicos voláteis	26
4.2.4.3 – Alcalinidade	28
4.2.4.4 – Temperatura	30
4.2.4.5 – pH	32
4.2.4.6 – Remoção de matéria orgânica	33
4.2.5 – Atividade metanogênica específica	34
4.2.6 – Vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio	35
4.2.6.1 – Vantagens	36
4.2.6.2 – Desvantagens	37
4.3 – reatores Sequenciais em Batelada Anaeróbios	38
4.3.1 – Generalidades	38
4.3.2 – Histórico	39
4.3.3 – Descrição do processo	41
4.3.3.1 – Princípio de operação	41
4.3.3.2 – Biofloculação anaeróbia	42
4.3.3.3 – Granulação	44
4.3.3.4 – Mistura	49
4.3.4 – Vantagens e desvantagens do RSBA n	49
4.3.4.1 – Vantagens	49
4.3.4.2 – Desvantagens.....	50
5 – METODOLOGIA	52
5.1 – Introdução	52
5.2 – Esgoto sintético utilizado	52

5.3 – Primeira etapa do experimento	54
5.3.1 – Descrição	54
5.3.2 – Condições operacionais	55
5.4 – Segunda etapa do experimento	59
5.4.1 – Descrição	59
5.4.2 – Condições operacionais	60
5.5 – Amostragem e análises físico-químicas	64
5.5.1 – Descrição do teste de Atividade Metanogênica Específica (AME)	66
5.5.2 – Método para medição do tamanho do grânulo do licor	69
5.6 – Manutenção do experimento	69
5.6.1 – Limpeza e calibração das sondas de pH, condutividade e redox	69
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
6.1 – Introdução	71
6.2 – 1ª Etapa	71
6.2.1 – Generalidades	71
6.2.2 – Resultados diários	71
6.2.3 – Resultados dos perfis horários	77
6.2.4 – Análise estatística da 1ª etapa	90
6.3 – 2ª Etapa	90
6.3.1 – Generalidades	90
6.3.2 – Resultados diários	91
6.3.3 – Resultados dos perfis horários	100
6.3.3.1 – Monitoramento “on line” dos parâmetros pH, condutividade e redox	102
6.3.4 – Granulação da biomassa dos reatores	105
6.3.5 – Análise estatística da 2ª etapa	107
6.4 – Evolução da Biomassa na 1ª e 2ª Etapa	107
6.5 – Atividade Metanogênica Específica do lodo dos reatores	110

6.6 – Características dos gases produzidos nos reatores	115
7 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	122
7.1 – Conclusões	122
7.2 – Recomendações	123
8 – BIBLIOGRAFIA	125

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1: Parâmetros cinéticos de bactérias anaeróbias	21
TABELA 4.2: Faixas ótimas de pH para a degradação de diferentes substratos.....	33
TABELA 5.1: Composição média do esgoto sintético.....	54
TABELA 5.2: Dados dos RSBAn na primeira etapa.....	54
TABELA 5.3: Dados dos RSBAn na segunda etapa	60
TABELA 5.4: Relação temporal das etapas dos ciclos	62
TABELA 5.5: Análises segundo o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19º edição	66
TABELA 6.1: Estatística básica da primeira etapa do experimento	72
TABELA 6.2: Resultado da tabela Anova analisando eficiência das geometrias	90
TABELA 6.3: Estatística básica da segunda etapa do experimento.....	94
TABELA 6.4: Resultados das análises do tamanho das partículas dos grânulos	106
TABELA 6.5: Resultado da tabela Anova analisando eficiência dos TDH	107
TABELA 6.6: Valores para Atividade Metanogênica Específica para cada reator.....	114

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1: Esquema de reação proposta para digestão de lodo doméstico	7
FIGURA 4.2: Ilustração do efeito da alimentação em batelada sobre a concentração de alimento e razão F/M	44
FIGURA 5.1: Fases de um ciclo do reator seqüencial em batelada	56
FIGURA 5.2: Reatores R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1 (posicionados da esquerda para a direita, respectivamente) em pleno estado de reação, com sistema de aquecimento externo aos mesmos, com alimentação por gravidade e descarte manual	57
FIGURA 5.3: Complexo da 1ª etapa do experimento composto por: tanque de aquecimento (abaixo da bancada); bomba para circulação da água quente pelas mangueiras (abaixo da bancada e ao redor dos reatores); controladores de velocidade da agitação interna dos reatores (acima da bancada, abaixo de cada reator); reservatório de alimentação por gravidade (direita, acima da bancada)	58
FIGURA 5.4: Sistema de medição de gás por deslocamento de coluna d'água	59
FIGURA 5.5: Reatores R1.2 (esquerda) e R3.2 (direita) em fase de reação e reator R2.2 (centro) em fase de sedimentação	62
FIGURA 5.6: Três bombas peristálticas para alimentação (direita) e três bombas peristálticas para descarte (esquerda); reservatório com sistema de agitação para evitar sedimentação de macro e micro nutrientes; termostato para controle da temperatura da água de circulação para o aquecimento dos reatores (abaixo da bancada).....	63
FIGURA 6.1: Eficiência de remoção de DQO para os quatro RSBA n.....	73
FIGURA 6.2: Remoção de SS para os quatro RSBA n.....	73
FIGURA 6.3: Concentração de amônia nos quatro RSBA n	74
FIGURA 6.4: Concentração de nitrogênio nos quatro RSBA n.....	75
FIGURA 6.5: Valores do pH nos reatores R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1	76
FIGURA 6.6: Desenvolvimento da alcalinidade dos reatores R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1	76

FIGURA 6.7: Sólidos voláteis do lodo (% dos sólidos totais).....	77
FIGURA 6.8: Relação ácido acético X pH do perfil do R1.1.....	78
FIGURA 6.9: Relação ácido acético X pH do perfil de R2.1.....	79
FIGURA 6.10: Relação ácido acético X pH do perfil do R3.1.....	79
FIGURA 6.11: Relação ácido acético X pH do perfil do R4.1.....	80
FIGURA 6.12: Perfil das concentrações de AGV no reator R1.1.....	81
FIGURA 6.13: Perfil das concentrações dos AGV no reator R2.1.....	82
FIGURA 6.14: Perfil das concentrações dos AGV no reator R3.1.....	82
FIGURA 6.15: Perfil das concentrações dos AGV no reator R4.1.....	83
FIGURA 6.16: Produção de CH ₄ durante o perfil temporal.....	84
FIGURA 6.17.a: Remoção de DQO durante perfil temporal do R1.1.....	84
FIGURA 6.17.b: Remoção de DQO durante perfil temporal do R2.1.....	85
FIGURA 6.17.c: Remoção de DQO durante perfil temporal do R3.1.....	85
FIGURA 6.17.d: Remoção de DQO durante perfil temporal do R4.1.....	86
FIGURA 6.18: Perfil da concentração iônica ao longo de 12 horas do R1.1.....	88
FIGURA 6.19: Perfil da concentração iônica ao longo de 12 horas do R2.1.....	88
FIGURA 6.20: Perfil da concentração iônica ao longo de 12 horas do R3.1.....	89
FIGURA 6.21: Perfil da concentração iônica ao longo de 12 horas do R4.1.....	89
FIGURA 6.22: DQO Total para os reatores R1.2, R2.2 e R3.2.....	92
FIGURA 6.23: Desenvolvimento da alcalinidade nos reatores R1.2,R2.2 e R3.2....	92
FIGURA 6.24: Eficiência de remoção de DQO para os diferentes TDH.....	95
FIGURA 6.25: Valores do pH para os reatores R1.2, R2.2 e R3.2.....	95
FIGURA 6.26: Ácidos Graxos Voláteis do reator R1.2.....	96
FIGURA 6.27: Ácidos Graxos Voláteis do reator R2.2.....	97
FIGURA 6.28: Ácidos Graxos Voláteis do reator R3.2.....	97
FIGURA 6.29: Concentração iônica no efluente do reator R1.2 durante a 2ª etapa.....	98
FIGURA 6.30: Concentração iônica no efluente do reator R2.2 durante a 2ª etapa.....	98

FIGURA 6.31: Concentração iônica no efluente do reator R3.2 durante a 2ª etapa.....	99
FIGURA 6.32.a: Desenvolvimento da DQO solúvel no perfil temporal dos R1.2 .	100
FIGURA 6.32.b: Desenvolvimento da DQO solúvel no perfil temporal dos R3.2 .	101
FIGURA 6.33: Perfil de 6 ciclos para o parâmetro pH do R1.2	102
FIGURA 6.34: Perfil de 4 ciclos para o parâmetro condutividade do R2.2.....	102
FIGURA 6.35: Perfil de 6 ciclos para o parâmetro redox do R1.2	103
FIGURA 6.36: Sólidos Totais do licor dos reatores R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1	107
FIGURA 6.37: Sólidos Totais do licor dos Reatores R1.2, R2.2 e R3.2	108
FIGURA 6.38: Sólidos suspensos totais do efluente dos R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1	109
FIGURA 6.39: Sólidos suspensos totais do efluente dos R1.2, R2.2 e R3.2	110
FIGURA 6.40: Percentagem de CH ₄ e CO ₂ na coleta de gás da AME do R1.2	111
FIGURA 6.41: Produção de gás CH ₄ acumulada para o reator R1.2.....	111
FIGURA 6.42: Percentagem de CH ₄ e CO ₂ na coleta de gás da AME do R2.2	112
FIGURA 6.43: Produção de gás CH ₄ acumulada do reator R2.2.....	112
FIGURA 6.44: Percentagem de CH ₄ e CO ₂ na coleta de gás da AME do R3.2	113
FIGURA 6.45: Produção de gás CH ₄ acumulada no reator R3.2.....	113
FIGURA 6.46: Produção de gás metano nos reatores R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1	116
FIGURA 6.47: Produção de gás metano nos reatores R1.2, R2.2 e R3.2	117
FIGURA 6.48: Composição dos gases no R1.1 durante perfil de 12 horas	117
FIGURA 6.49: Composição dos gases no R2.1 durante perfil de 12 horas	118
FIGURA 6.50: Composição dos gases no R3.1 durante perfil de 12 horas	118
FIGURA 6.51: Composição dos gases no R4.1 durante perfil de 12 horas	119
FIGURA 6.52: Composição dos gases no reator R1.2 durante 24 horas.....	119
FIGURA 6.53: Composição dos gases no reator R2.2 durante 24 horas.....	120
FIGURA 6.54: Composição dos gases no reator R3.2 durante 24 horas	120

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ATP: Adenosina Trifosfato.

CH₄: Gás Metano

CO: Monóxido de Carbono

CO₂: Gás Carbônico ou Dióxido de Carbono

DQO: Demanda Química de Oxigênio

dX/dt: taxa de degradação de microorganismos

H⁺: Íon Hidrogênio

H₂: Gás Hidrogênio

H₂S: Gás Sulfídrico ou Sulfeto de Hidrogênio

K_s: constante de saturação de substrato para a qual $\mu = 0,5 \mu_{\text{máximo}}$

NADH: Nicotinamina Adenina Dinucleotídeo, forma reduzida.

NH₄⁺: Íon Amônia

NTK: Nitrogênio Total Kejedahl

°C: Graus Celsius

pH: Potencial Hidrogeniônico

RALF: Reatores de Leito Fluidizado

RSB: Reator Seqüencial em Batelada

RSBAn: Reator Seqüencial em Batelada Anaeróbio

SS: Sólidos Suspensos

SVT: Sólidos Voláteis Totais

ST: Sólidos Totais

S: concentração do substrato ou nutriente limitante

SO₄⁻²: Íon Sulfato

TDH: Tempo de Detenção Hidráulico

UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket

X: concentração de microorganismos

μ : taxa de crescimento específico

$\mu_{\text{máximo}}$: taxa de crescimento específico máximo

1. INTRODUÇÃO

Desde o surgimento do homem no planeta, este vem causando impactos ambientais que aumentaram significativamente nos últimos tempos.

A questão ambiental surgiu de forma explosiva a alguns anos, mas apenas alguns problemas eram abordados como poluição hídrica, do ar e as perturbações e doenças veiculadas a estas poluições.

Hoje se percebe os efeitos globais dos grandes desmatamentos, das obras de represamentos, queima de combustível, etc. Porém, são muitos que ainda acreditam que a preservação do meio ambiente restringe as atividades produtivas, limitando o desenvolvimento de seu país e, portanto, não se preocupam com os prejuízos gerados ao meio ambiente.

Para uma nação, o desenvolvimento não deve significar acúmulo de riquezas e sim harmonia entre estas riquezas e o bem estar de seu povo, preservando aquilo que os rodeiam, pois o homem pode tornar-se vítima da natureza devido ao impacto ambiental que ele mesmo provocou. Prova disto sofremos com o efeito estufa, El niño, chuvas ácidas, buracos na camada de ozônio, mortandade de peixes, etc.

A humanidade deve perceber que sempre dependerá da natureza, de maneira global, vegetação, animais, microorganismos, etc., pois não basta manter as espécies vivas, é preciso manter o equilíbrio entre elas porque um simples abalo neste, pode levar a perda de todo um sistema.

Dentro deste contexto, várias formas de recuperação do meio ambiente estão sendo pesquisadas no mundo todo com a intenção de remediar problemas já causados e prevenir futuros. No entanto, é forçoso levar em consideração fatores econômicos, que ao final decidirão sobre a melhor tecnologia a ser empregada na solução de algum problema específico. Um dos campos que tem apresentado interesse geral é o do tratamento dos esgotos domésticos.

Contudo, os sistemas tradicionais, como lodos ativados são bastante onerosos, levando a opções de menor custo, porém com menor eficiência como os sistemas RALF's, UASB's, etc. Este trabalho analisou uma nova tecnologia chamada Reatores Sequenciais em Batelada Anaeróbios (RSBAn) para o tratamento de esgoto sintético com características domésticas. Mais especificamente foram investigados aspectos de geometria dos reatores e do tempo de detenção hidráulica dos mesmos.

O sistema de RSBAn baseia-se no processo de digestão anaeróbia de alta taxa, ocorrendo de forma periódica, ao invés do tradicional sistema contínuo. Em função desta diferença, existem potenciais vantagens econômicas, cinéticas, na separação sólido-líquido, etc., que merecem ser examinadas mais de perto.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral, o estudo da tecnologia dos Reatores Sequenciais em Batelada Anaeróbios (RSBAn) utilizados nos tratamentos de esgoto doméstico. Esta tecnologia é baseada no processo de digestão anaeróbia de alta taxa. Ao final deste estudo poder-se-á verificar a adequação deste método de tratamento, apresentando parâmetros de operação.

Como objetivos específicos são citados os seguintes:

- Acompanhamento do processo de degradação anaeróbia, fazendo com que se possa, seqüencialmente, observar as variações dos diversos parâmetros de controle no interior do reator como: DQO, pH, redox, condutividade, produção de metano, sólidos, alcalinidade, sulfetos, etc.
- Monitoramento “on-line” dos parâmetros de controle do processo de digestão como pH, redox e condutividade, a fim de analisar o comportamento destes, ao longo das etapas do processo como: alimentação, reação, sedimentação.
- Estudar fatores como: má formação de flocos ou grânulos que possam vir a afetar a separação sólido-líquido devido a uma pobre sedimentação, a própria configuração dos RSBAn , que interfiram na retenção de sólidos dentro do reator de pesquisa.
- Verificar a melhor geometria dos reatores de pesquisa em termos da eficiência do processo.
- Após seleção da melhor geometria dos reatores de pesquisa, comparar diferentes tempos de retenção hidráulico .
- Verificar o efeito dos fatores estudados envolvidos neste experimento, como: geometria, TDH, eficiência do processo em termos de remoção de matéria orgânica, nutrientes, etc., na performance dos reatores.

3. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Os sistemas de tratamento tradicionais são extremamente caros para a nossa realidade, fazendo com que alternativas sejam investigadas de modo a estabelecer a possibilidade ou não da sua utilização. A utilização de uma tecnologia relativamente recente, a dos Reatores Seqüenciais em Batelada Anaeróbio (RSBAn), parece ser uma promissora possibilidade a ser estudada em profundidade.

No momento em que estão sendo estudados os diferentes processos anaeróbios de tratamento, a utilização de RSBAn em escala de laboratório, permitirá um estudo detalhado da fenomenologia envolvida, contribuindo para um entendimento melhor sobre o assunto.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 INTRODUÇÃO

Os sistemas de tratamento de águas residuárias por processos anaeróbios de alta taxa são relativamente pouco utilizados, sendo mais empregados os sistemas aeróbios, devido a familiaridade dos engenheiros com as diversas variantes desses processos e de suas reconhecidas performances. Porém, em geral, estes sistemas são operacionalmente caros, devido ao custo de suprimento de ar ao sistema e ao custo da estabilização e disposição final do excesso de biomassa.

Em contraste, os sistemas anaeróbios, geralmente, não necessitam de energia intensiva e produzem aproximadamente 10% do excesso de biossólidos produzidos em sistemas aeróbios. Além disso, o metano produzido pode ser recuperado e compensado nos custos operacionais.

Os sistemas anaeróbios, no entanto, não apresentam grande aceitação, talvez pelo fato de necessitarem de um longo período para se dar partida ao processo, tipicamente associado às altas taxas empregadas nesses sistemas de tratamento. Isto pode ser a causa da maior resistência ao uso deste sistema, uma vez que as indústrias geralmente preferem respostas imediatas aos problemas e não estão dispostas a esperar por longos períodos pela partida dos sistemas anaeróbios como meses ou até um ano. (Randall e Dague, 1996).

Dentre as diversas configurações de reatores anaeróbios encontra-se a dos RSBAn (Reatores Seqüenciais em Batelada Anaeróbios). Para uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido, neste capítulo será sumarizado os aspectos mais relevantes da digestão anaeróbia e dos RSBAn.

4.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA

4.2.1 PROCESSO DE CONVERSÃO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA

A transformação em biogás das macromoléculas orgânicas complexas presentes no esgoto é realizada em diversas etapas requerendo a mediação de vários grupos de microorganismos. Diversos autores têm tentado sistematizar as etapas da digestão anaeróbia.

Segundo Gujer e Zehnder (1983), seis processos distintos podem ser identificados na digestão anaeróbia: hidrólise de biopolímeros (proteínas, carboidratos e lipídios); fermentação de aminoácidos e açúcares; oxidação anaeróbia de ácidos graxos e álcoois de longas cadeias; oxidação anaeróbia de produtos intermediários tais como ácidos voláteis (com exceção de acetatos); conversão de acetato a metano e conversão de hidrogênio a metano.

Kaspar e Wuhrmann (1977) propuseram um fluxograma da utilização do substrato durante a degradação anaeróbia do material orgânico particulado, composto de 4 etapas principais.

Uma versão modificada por Gujer e Zehnder (1983) deste fluxograma é apresentada na figura 4.1, onde os números referem-se as percentagens relativas, expressas como DQO.

Uma descrição mais detalhada referente as 4 etapas da digestão anaeróbia, ou seja, hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese demonstradas na figura 4.1 são apresentadas a seguir.

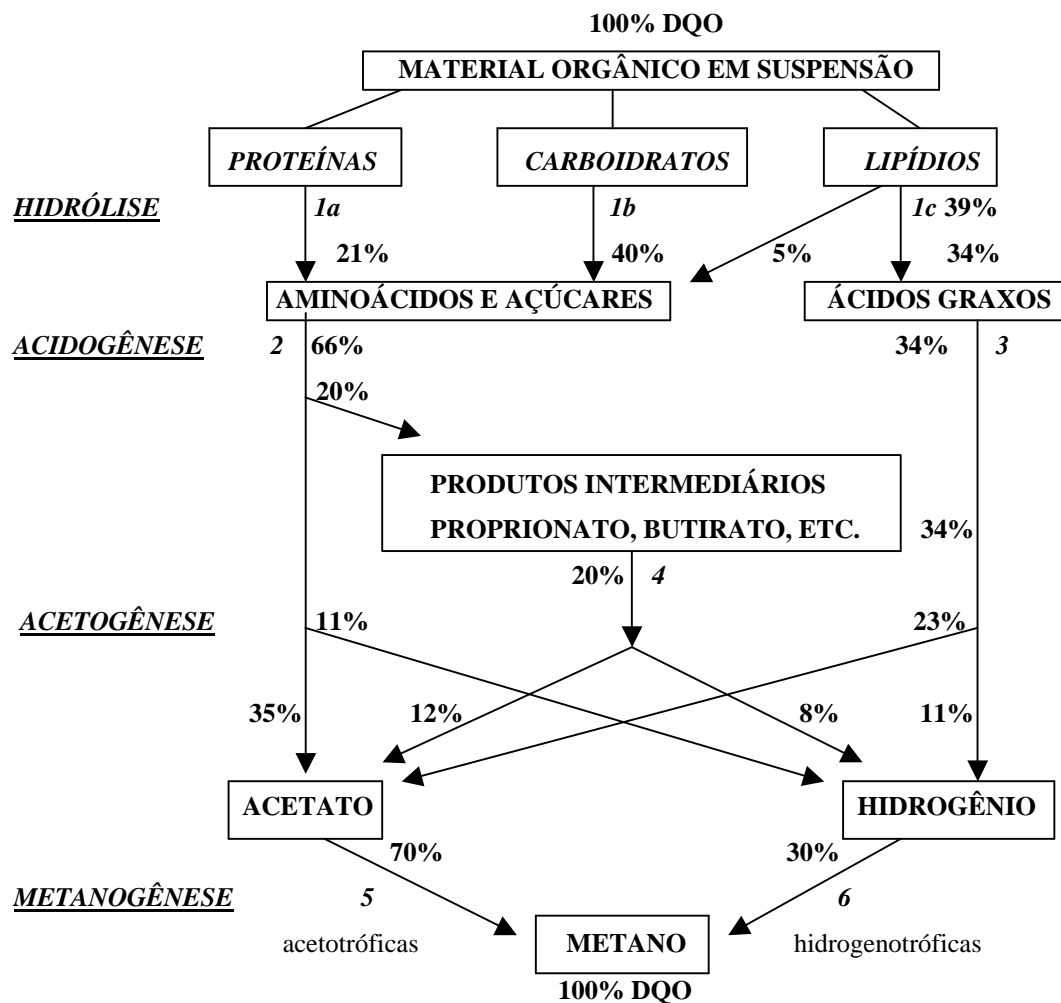


Figura 4.1 – Esquema de reação proposta para digestão de lodo doméstico.

Fonte: Gujer e Zehnder, 1983.

4.2.1.1 . Hidrólise

Segundo Ferguson e Eastman (1981), o processo de degradação de matéria orgânica complexa inicia-se com a hidrólise dos biopolímeros particulados como proteínas, carboidratos e lipídios. As bactérias responsáveis pela hidrólise destes biopolímeros não conseguem absorvê-los, valendo-se de enzimas liberadas para o meio externo que degradam estas macromoléculas em seus componentes básicos ou polímeros solúveis.

Enzimas como celobiase, protease e amilase foram identificadas e quantificadas em digestores anaeróbios. Com este estudo foi comprovado que a atividade enzimática realizada por estas enzimas é capaz de hidrolisar uma quantidade de substrato muito maior do que aquela existente na alimentação dos digestores.

Diversos fatores afetam a hidrólise, como a composição da massa particulada (teor de lipídios, proteínas e carboidratos) e sua relação superfície / volume fazendo com que determinado substrato tenha uma taxa de degradação maior ou menor que outro substrato. A taxa de hidrólise varia também, de acordo com o microorganismo e/ou enzima envolvida. A forma como o substrato se apresenta e todos os fatores citados determinam as características do ecossistema em um reator anaeróbio.

4.2.1.2 . Acidogênese

Os compostos dissolvidos, gerados no processo de hidrólise ou liquefação, são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e, após a acidogênese, excretados como substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico e compostos gasosos como CO₂, H₂, NH₃, H₂S, etc. A fermentação acidogênica é realizada por um grupo diversificado de bactérias, das quais a maioria é anaeróbia obrigatória. Entretanto, algumas espécies são facultativas e podem metabolizar o material orgânico pela via oxidativa. Isto é importante nos sistemas de tratamento anaeróbio de esgotos, porque o oxigênio dissolvido eventualmente presente, poderia se tornar uma substância tóxica, se não fosse removido pela acidogênese facultativa (Van Haandel, 1994).

A fermentação de aminoácidos produzida na hidrólise de proteínas é rápida, sendo esta última, a etapa limitante da taxa de degradação (Pavlostathis e Gosset, 1988 *apud* Pavlostathis e Giraldo-Gomez, 1991).

Os principais produtos da fermentação dos açúcares são etanol, acetato, H₂ e CO₂ na ausência de bactérias metanogênicas. Quando bactérias consumidoras de H₂ estiverem presentes é observada uma redução na produção de etanol e um aumento na produção de acetato. Thauer *et al.*, (1977), Wolin (1982) *apud* Pavlostathis e Giraldo-

Gomez (1991), explicaram esta alteração pela teoria da transferência de hidrogênio entre as espécies, isto é, há uma redução na concentração de hidrogênio e um aumento no potencial redox de H^+/H_2 . Quando o hidrogênio é removido, as bactérias fermentativas não produzem compostos aceptores de elétrons (etanol), porém produzem H_2 a partir do NADH o qual provoca um aumento de ATP (composto de transferência de alto nível energético que ocorre nas células sendo constituído por uma molécula de adenina (purina), uma molécula de açúcar ribose (pentose) e 3 grupos de fosfato). A fermentação é um processo independente do oxigênio no qual o $NADH_2$ que é produzido durante a glicólise ou outra via de degradação, é utilizado para reduzir um aceptor orgânico de elétrons produzido pela própria célula. Os açúcares são rapidamente e quase que completamente fermentados, variando a velocidade de degradação conforme a afinidade microorganismos-substrato.

Apesar dos lipídios serem de lenta degradação, sua hidrólise não constitui a etapa limitante na degradação de ácidos graxos (O'Rourke,1968). O H_2 produzido na degradação de ácidos graxos de cadeias longas, se acumulado, inibe a degradação. Isto torna esta reação dependente do pH, pois em pH baixo há um acúmulo de hidrogênio (Chynoweth e Mah, 1971 *apud* Pavlostathis e Giraldo-Gomez,1991).

4.2.1.3 . Acetogênese

De acordo com Van Haandel (1994), acetogênese é a conversão dos produtos da acidogênese em compostos que formam os substratos para produção de metano: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Uma fração de aproximadamente 70% de DQO originalmente presente se converte em ácido acético, enquanto o restante da capacidade de doação de elétrons é concentrado no hidrogênio formado. Dependendo do estado de oxidação do material orgânico a ser digerido, a formação de ácido acético pode ser acompanhada pelo surgimento de dióxido de carbono ou hidrogênio. A conversão dos compostos originais para ácido acético tende a ser um processo oxidativo causando a liberação simultânea de um produto reduzido. Por outro lado, a liberação de hidrogênio do material orgânico original somente é possível quando há produção simultânea de produtos oxidados, como dióxido de carbono, e/ou parcialmente oxidado, como ácido acético.

Na oxidação anaeróbia de produtos intermediários, o butirato provavelmente é degradado como os ácidos superiores. Devido à produção de H_2 , durante a oxidação destes produtos intermediários, e à inibição deste processo pela alta concentração de H_2 , é necessário que 2 tipos de bactérias atuem conjuntamente, ou seja, uma associação sintrófica. O primeiro tipo de bactérias é responsável pela oxidação e conseqüente produção de H_2 (*Syntrophomonas wolfei* e *Syntrophobacter wolinii*) e o segundo pelo consumo de H_2 (bactérias homoacetogênicas ou hidrogenotróficas).

4.2.1.4 . *Metanogênese*

As bactérias metanogênicas pertencem ao reino *Archaeobactéria*. As bactérias pertencentes a este reino diferem grandemente quanto às características celulares básicas das bactérias pertencentes ao reino *Eubactéria* (Woese, 1981 *apud* Novaes, 1986).

As bactérias metanogênicas são microorganismos anaeróbios, obrigatórios, capazes de utilizar somente alguns determinados substratos. A afinidade pelo substrato, produção de biomassa e a taxa de crescimento específico variam também conforme a espécie.

O principal substrato utilizado pelas bactérias metanogênicas é o acetato, responsável por 65 a 70% da produção de CH_4 (Jeris e McCarty, 1965, Smith e Mah, 1966 *apud* Pavlostathis e Giraldo-Gomez, 1991).

A metanogênese em geral é o passo que limita a velocidade do processo de digestão como um todo, embora em temperaturas abaixo dos $20^\circ C$ a hidrólise possa se tornar limitante (Gujer e Zehnder, 1983). O metano é produzido pelas bactérias acetotróficas a partir da redução de ácido acético ou pelas bactérias hidrogenotróficas a partir da redução de dióxido de carbono. Têm-se as seguintes reações catabólicas:



As bactérias que produzem metano a partir de hidrogênio crescem mais rapidamente que aquelas que usam ácidos acéticos, de modo que as metanogênicas acetotróficas geralmente limitam a taxa de transformação do material orgânico complexo, presente no esgoto, a biogás.

Van Haandel (1994) enfatiza dois pontos importantes com respeito aos diferentes processos que ocorrem durante a digestão anaeróbia:

- A remoção de material orgânico durante a fermentação ácida se limita à liberação de hidrogênio. A DQO estequiométrica do hidrogênio é de 8g DQO/g H₂, mas a formação de hidrogênio é limitada. Somente cerca de 30% do material orgânico afluyente é convertido em metano pela via hidrogenotrófica. Desse modo, uma condição necessária para uma remoção eficiente de material orgânico em um sistema de tratamento anaeróbio é que a metanogênese acetotrófica se desenvolva eficientemente;
- A fermentação ácida tende a causar uma redução do valor do pH, devido à produção de ácidos graxos voláteis e outros produtos intermediários. Entretanto, a metanogênese se desenvolverá somente quando o pH tiver um valor próximo ao ponto neutro. Portanto, se por alguma razão a taxa de remoção de ácidos voláteis através da metanogênese não acompanha a taxa de produção dos mesmos, pode surgir uma situação de instabilidade: a produção líquida de ácido resulta numa tendência de diminuição do valor do pH, o que poderá causar uma redução adicional da atividade metanogênica e um aumento da produção líquida de ácido que é a causa mais comum de falha operacional de sistemas anaeróbios. Este problema pode ser evitado mantendo-se um equilíbrio entre as fermentações ácidas e metanogênicas, através da manutenção de uma capacidade metanogênica alta e quando se tem uma boa estabilidade do valor do pH através de uma alta capacidade de tamponação.

4.2.2 MICROBIOLOGIA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Postgate (1984) descreveu as bactérias envolvidas na digestão anaeróbia como colocado nos itens a seguir:

4.2.2.1 Bactérias metanogênicas

Os estudos das bactérias metanogênicas em culturas puras, tem demonstrado que elas são compostas de várias espécies diferentes, com diferentes formatos e estruturas celulares, mas todas obtendo energia da formação de metano. Essas bactérias requerem condições ambientais, sob um potencial de oxi-redução por volta de -500 mv. Suas necessidades nutricionais são bastante simples, requerendo sais minerais, CO_2 (fonte de C), NH_4^+ (fonte de N) e sulfeto / cisteína (fonte de S). O NH_4^+ é essencial e nenhuma espécie conhecida utiliza aminoácidos ou peptídeos. Utilizam substratos específicos, como acetato, formiato, H_2 , CO_2 , CO, metanol e metilaminas. Possuem características bioquímicas peculiares como seus sistemas enzimáticos.

São conhecidas duas faixas características de temperatura para o crescimento das metanogênicas, a mesofílica entre 15 e 40°C e a termofílica entre 55 e 65°C . O pH ideal encontra-se na faixa entre $6,8$ e $7,2$.

4.2.2.2 Bactérias fermentativas

O grupo das bactérias fermentativas é composto de uma mistura complexa de muitas espécies bacterianas. Observações dessas bactérias em biodigestores de lodo de esgotos, resíduos orgânicos e em sedimentos de lagos mostram que muitas são anaeróbias obrigatórias, porém algumas são anaeróbias facultativas, tais como estreptococos e enterobactérias. Espécies mesofílicas anaeróbias dos gêneros *Bacteroides*, *Clostridium*, *Butyrivibrio*, *Eubacterium*, *Bifidobacterium*, *Lactobacillus*, e muitas outras são frequentemente encontradas entre os organismos predominantes. As espécies termofílicas anaeróbias mais frequentemente isoladas, pertencem ao gênero *Clostridium*, que esporulam.

Como fonte de energia essas bactérias utilizam geralmente os carboidratos presentes no meio. Além disso, requerem como fonte nutricional, sais minerais, vitaminas B, hemina e menadiona, amônia, mistura de ácidos voláteis, metionina, cisteína, sulfeto e CO_2 .

Polissacarídeos tais como a celulose, hemicelulose, pectina e amido podem ser hidrolisados pela ação das enzimas bacterianas a materiais de baixo peso molecular tais

como açúcares e oligossacarídeos (por exemplo, ácidos urônicos e metanol são formados a partir da pectina), os quais são variedades de produtos: acetato, etanol, butirato, propionato, etc. A via de degradação de açúcares é a Embden-Meyrhopf-Parnas.

4.2.2.3 Bactérias acetogênicas produtoras de H_2

São essenciais para a degradação anaeróbia devido ao fato de catabolizarem propionato e ácidos graxos de cadeia longa, álcoois, alguns aromáticos e outros ácidos orgânicos produzidos na primeira etapa da fermentação a acetato, H_2 e CO_2 .

Essas bactérias foram observadas, inicialmente, através da associação sintrófica com as bactérias metanogênicas. Como exemplo, através do estudo da atividade da bactéria *Desulfovibrio desulfuricans* na produção de H_2 , quando desenvolvidas em lactato ou etanol, na ausência de sulfato, constatou-se a pronta utilização desse H_2 pelas metanobactérias. *Syntrophobacter wolinii*, que degrada propionato a acetato, CO_2 e H_2 , tendo sido isolada em co-cultura com outras espécies utilizadoras de H_2 .

A regulação da pressão parcial do H_2 é muito importante para que se mantenha o equilíbrio do ecossistema anaeróbio, pois sua presença em excesso pode inibir passos do metabolismo fermentativo.

4.2.2.4 Bactérias redutoras de sulfato

A produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato e outros compostos a base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Durante este processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfetos, através da ação de um grande grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato ou sulfuredutoras (Chernicharo, 1997).

As bactérias sulfuredutoras são consideradas um grupo muito versátil de microorganismos capazes de utilizar uma ampla gama de substrato, incluindo toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol,

açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos. As bactérias sulforedutoras dividem-se em dois grandes grupos (Visser, 1995 *apud* Chernicharo, 1997).

- Bactérias sulforedutoras que oxidam seus substratos de forma incompleta até o acetato. A esse grupo pertencem os gêneros *Desulfobulbus*, *Desulfomonas* e a maioria das espécies dos gêneros *Desulfotomaculum* e *Desulfovibrio*.
- Bactérias sulforedutoras que oxidam seus substratos completamente até o gás carbônico. A esse grupo pertencem os gêneros *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Desulfonema*.

Na ausência de sulfato, o processo de digestão anaeróbia ocorre de acordo com as seqüências metabólicas apresentadas na figura 4.1. Com a presença de sulfato numa água residuária, muito dos compostos intermediários, formados através das rotas metabólicas passam a ser utilizados pelas bactérias sulforedutoras, provocando uma alteração das rotas metabólicas no digestor anaeróbio. Dessa forma, as bactérias sulforedutoras passam a competir com as bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas pelos substratos disponíveis. A importância dessa competição bacteriana é maior quando ocorre o aumento da concentração relativa de SO_4^{2-} em relação à concentração de DQO.

Devido a esta competição, dois produtos finais passam a ser formados: metano (através da metanogênese) e sulfetos (através da redução de sulfato). A magnitude dessa competição está relacionada a uma série de aspectos, particularmente o pH e a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ na água residuária. A produção de sulfetos pode provocar sérios problemas durante o tratamento desses despejos (Chernicharo, 1997):

- A redução de SO_4^{2-} resulta na formação de H_2S , um composto inibidor para as bactérias metanogênicas, podendo reduzir sua atividade e a capacidade do reator anaeróbio. Na prática, uma inibição mais acentuada das metanogênicas só ocorre quando a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ é inferior a 7, mas com uma forte dependência do pH. Para elevadas relações $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ (>10), grande parte do H_2S produzido será removido da fase líquida, em função de

uma maior produção de biogás, diminuindo seu efeito inibidor na massa líquida;

- Parte do sulfeto de hidrogênio produzido passa para a fase gasosa (biogás), podendo causar problemas de corrosão e de mau cheiro. Se a utilização do biogás é pretendida, deve-se prever um custo adicional para purificação do mesmo;
- A presença de sulfetos causa uma elevada demanda de oxigênio no efluente e também problemas de mau cheiro. Uma etapa de pós-tratamento para remoção de sulfetos pode ser necessária;
- Para uma mesma quantidade de material orgânico presente no despejo, a redução de sulfatos diminui a quantidade de metano produzido. A redução de 1,5 g de SO_4^{2-} é equivalente a utilização de 1,0 g de DQO, o que significa uma menor disponibilidade para conversão em CH_4 .

4.2.3 – CINÉTICA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

De acordo com Chernicharo (1997) o conhecimento da cinética dos processos de conversão biológica é importante para o projeto de reatores anaeróbios e também para a previsão da qualidade do efluente final. Existe uma grande dificuldade em se descrever matematicamente essas cinéticas de conversão, devido à complexidade dos substratos e ao envolvimento de diversas populações bacterianas. No entanto, não se deseja modelos matemáticos complexos, especialmente se eles não conseguem descrever adequadamente as reações de processo envolvidas.

A concentração de substrato e de microorganismos foram as duas principais variáveis que serviram como base de todos os modelos biológicos. O tratamento anaeróbio pode ser descrito como um processo de três estágios, envolvendo: hidrólise de orgânicos complexos; produção de ácidos e produção de metano.

Em um processo complexo e de múltiplos estágios, a cinética do estágio mais lento governará a cinética geral de conversão do despejo e na maioria das situações a etapa limitante encontra-se associada à formação de metano.

As descrições matemáticas que se seguem foram retiradas de Chenicharo (1997).

4.2.3.1 - Cinética do crescimento de microorganismos

O crescimento de microorganismos depende de diversas condições ambientais. Modelos matemáticos relativamente simples podem a cinética do crescimento. A teoria do crescimento biológico se baseia em três relações fundamentais: taxa de crescimento; coeficiente de produção celular; relação entre concentração de substrato e taxa de crescimento.

a) Crescimento bruto específico

O crescimento bacteriano em sistema de batelada pode ser descrito pela fase de crescimento logarítmica. A taxa de crescimento nesta fase é proporcional ao incremento em massa bacteriana, definida pela equação 1.

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (\text{equação 1})$$

onde:

dX/dt = taxa de geração de microorganismos (mg/L.d)

μ = taxa de crescimento específico (d^{-1})

X = concentração de microorganismos (mg/L^1)

Pela equação de Monod (1948) pode-se expressar a relação entre taxa de crescimento de microorganismos e o efeito do substrato limitante.

$$\mu = \mu_{\text{máx}} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (\text{equação 2})$$

Onde

$\mu_{\text{máx.}}$ = taxa de crescimento específico máximo (d^{-1})

S = concentração do substrato ou nutriente limitante (mg/L)

K_s = constante de saturação de substrato para a qual $\mu = 0,5 \mu_{\text{máx.}}$ (mg/L)

A relação estabelecida pela equação 2 descreve uma cinética de saturação onde todas as substâncias, exceto o substrato limitante, encontram-se presentes em abundância.

Os produtos formados não se acumulam em concentrações suficientes para inibir a reação e o substrato encontra-se inicialmente, em concentrações elevadas no meio estando a taxa de reação em torno do seu valor máximo.

Na medida em que o substrato é consumido, a taxa de reação diminui proporcionalmente à concentração deste, chegando a um valor mínimo devido à baixa disponibilidade de substrato no meio.

A constante de saturação (K_s) representa o valor da concentração de substrato para o qual a taxa de crescimento é a metade da taxa de crescimento máxima ($\mu = 0,5\mu_{\text{máx.}}$) e indica a não afinidade da biomassa por um determinado tipo de substrato. Para se obter elevadas reduções da concentração do substrato no tratamento de esgotos, é desejável que este substrato seja utilizado por microrganismos que tenham baixos valores de K_s .

A combinação das expressões 1 e 2 leva à equação geral que relaciona o crescimento bacteriano e a utilização de substrato.

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\text{máx.}} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X \quad (\text{equação 3})$$

b) Decaimento bacteriano

As relações apresentadas no crescimento bruto da biomassa não consideram a redução de microrganismos devido ao metabolismo endógeno. Outros fatores, como morte e predação, também contribuem para o decréscimo da massa de microrganismos, sendo que estes são usualmente agrupados a fim de representar o decaimento bacteriano total. A taxa de decréscimo bacteriano pode ser expressa como uma reação de primeira ordem.

$$\frac{dX}{dt} = K_d \cdot X \quad (\text{equação 4})$$

onde:

K_d = coeficiente de respiração endógena (d^{-1})

c) Crescimento líquido

Unindo-se a taxa de decaimento na equação 3, obtém-se a taxa de crescimento líquido de microrganismos, de acordo com a seguinte expressão:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\text{máx}} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X - K_d \cdot X \quad (\text{equação 5})$$

d) Produção de sólidos

Em reatores em batelada, é possível saber a quantidade de substrato fornecida e também a quantidade de metano produzida em um intervalo de tempo mais prolongado. A diferença entre a DQO fornecida e a DQO convertida em metano deve ser igual à quantidade de biomassa produzida no reator. Nesse caso, a produção de biomassa inclui também o decaimento, uma vez que deste também resulta formação de metano, especialmente se os experimentos são conduzidos a elevadas temperaturas e por longos períodos (Lettinga *et al.*, 1996 *apud* Chernicharo 1997).

e) Produção bruta

O crescimento bacteriano pode ser expresso em função da quantidade de substrato, de acordo com a equação 6. Verifica-se que quanto mais substrato for assimilado, maior será a taxa de crescimento bacteriano.

$$\frac{dX}{dt} = Y \cdot \frac{dS}{dt} \quad (\text{equação 6})$$

Onde:

dS/dt = taxa de utilização de substrato (mg/L.d)

Y = coeficiente de produção de biomassa (mgSSV/mgDQO_{remov.})

f) Produção Líquida

A equação 6 representa o crescimento bruto de microrganismos, ao se incluir a respiração endógena, a produção líquida de sólidos passa a ser expressa como:

$$\frac{dX}{dt} = Y \cdot \frac{dS}{dt} - K_d \cdot X \quad (\text{equação 7})$$

4.2.3.2 – Cinética de utilização de substrato

A taxa de utilização de substrato expressa a capacidade de conversão de substrato pela biomassa, por unidade de tempo, sendo representada através da seguinte relação:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (\text{equação 8})$$

A combinação das equações 3 e 8 leva à relação geral de utilização de substrato, que pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{dS}{dt} = \mu_{\text{máx.}} \frac{S}{K_s + S} \cdot X \quad (\text{equação 9})$$

A utilização de substrato (DQO) é acompanhada da produção de biomassa (Y) e metano (1-Y), de acordo com a equação 10.

$$\frac{dCH_4}{dt} = (1-Y) \cdot \frac{dS}{dt} \quad (\text{equação 10})$$

Onde:

dCH_4/dt = variação da produção de metano, por unidade de tempo (gDQO_{CH₄}/L.d)

Y = coeficiente de produção de biomassa (gSSV/gDQO_{remov.})

4.3.2.3 – Determinação dos parâmetros cinéticos

Segundo Templeton e Grady (1988), as técnicas de cultura em reatores de mistura contínua são consideradas as melhores para se alcançar resultados satisfatórios para as taxas de crescimento específico. Contudo, estes experimentos são caros devido a sua operação ser extremamente complicada e consumir tempo.

Além disso, se há interesse em parâmetros cinéticos associados com uma biomassa existente em uma cultura de reatores de mistura completa como lodos ativados, o longo tempo necessário para determinação, através de culturas contínuas, pode permitir as características da comunidade microbiana se alterar e, desse modo, alterar a cinética observada.

Devido a estes inúmeros problemas há interesse em técnicas rápidas para a determinação da cinética de biodegradação, tais como aquelas usadas em reatores em batelada. Este tipo de reator é fácil de operar, contudo, a obtenção de dados é difícil. Faz-se, portanto, necessária uma compreensão do ponto ótimo da cinética microbiana e uma atenção para detalhes durante o experimento.

A seguir apresentam-se alguns parâmetros cinéticos representativos de culturas anaeróbias, determinados a 35°C, de acordo com Henze e Harremoes (1983):

Tabela 4.1: Parâmetros cinéticos de bactérias anaeróbias

População bacteriana	$\mu_{\text{máx}}$ (d^{-1})	Ks (mgDQO/L)	Y (gSSV/gDQO)	$K_{\text{máx}} = \mu_{\text{máx}}/Y$ (gDQO/gSSV.d)
Acidogênica	2,0	200	0,15	13
Metanogênica	0,4	50	0,03	13
Combinada	0,4	-	0,18	2

Onde: $K_{\text{máx}}$ = taxa específica máxima de utilização de substrato

4.2.3.4 - Tempo de detenção hidráulica e tempo de retenção celular

O parâmetro tempo de residência celular pode ser calculado a partir da quantidade total de biomassa presente no reator e da quantidade de biomassa que deixa o reator (perdida com o efluente ou descartada como lodo excedente).

Nos reatores anaeróbios que possuem mecanismos de retenção de biomassa, é possível controlar-se o tempo de residência celular no sistema, até certos limites, independentemente do tempo de detenção hidráulica. Ao contrário, nos sistemas que não possuem mecanismos de retenção de biomassa, torna-se necessário manter o tempo de detenção hidráulica igual ao tempo de residência celular, sob pena de que a biomassa seja removida do sistema antes que tenha tempo para crescer.

Ligero *et al.* (2001) realizaram estudos sobre a influência do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) e o Tempo de residência de sólidos (TRS) em pré-tratamento hidrolítico de esgoto doméstico. Foi utilizado um digestor que agiu como um sistema de retenção de sólidos (sedimentação-filtração), hidrólise de sólidos retidos e acidificação das substâncias dissolvidas. Após a partida, o digestor foi operado com TDH de 4,4; 3,4 e 2,2 horas e TRS de 24, 16 e 14 dias respectivamente. A retenção e remoção de sólidos suspensos (SS) foram mantidas acima de 60% independentemente do TDH e TRS. Inversamente, a DQO eliminada decresceu rapidamente sob a redução do TDH e TRS. A influência destes dois

parâmetros sobre a geração de ácidos graxos voláteis (AGV) é mais notável, alcançando concentrações destes ácidos no efluente em torno de 29 mg DQO/L para TDH=4,4 h e TRS=24 d; 96 mg DQO/L para TDH=3,4 h e TRS=16 d e 107 mg DQO/L para TDH=2,2 h e TRS=14 d. Ótimos valores de remoção de matéria orgânica foram alcançados para o TDH mais curto deles.

Segundo Chernicharo (1997), uma importante característica dos processos anaeróbios de alta taxa é sua capacidade de reter grande quantidade de biomassa no sistema por elevados períodos de tempo, mesmo quando estes sejam operados com baixos tempos de detenção hidráulica. Dessa forma, são proporcionados tempos de residência celular bastante elevados (θ_c usualmente superior a 30 dias), propiciando a estabilização do lodo no próprio sistema e a consequente redução do coeficiente de produção de biomassa (Y). Assim, além da quantidade de lodo excedente descartado ser bastante inferior à que se observa nos processos aeróbios, tem-se outra vantagem significativa uma vez que este já se encontra estabilizado.

a) Tempo de detenção hidráulica

O tempo de detenção hidráulica em sistemas cujo volume de líquido que entra é o mesmo que sai pode ser generalizado como:

$$TDH = \frac{V}{Q} \quad \text{(equação 11)}$$

Onde:

TDH = tempo de detenção hidráulica (h)

V = volume do reator (m³)

Q = vazão de líquido (m³/h)

b) Tempo de residência celular

Para sistemas operando em estado estacionário, a quantidade de sólidos retirados do sistema é igual à quantidade de sólidos produzidos. Assim, a idade do lodo pode ser expressa como:

$$\theta_c = \frac{\text{massa de sólidos no sistema}}{\text{massa de sólidos retirada do sistema, por unidade de tempo}} \quad (\text{equação 12})$$

ou

$$\theta_c = \frac{V \cdot X}{V \cdot \frac{dX}{dt}} \quad (\text{equação 13})$$

onde:

θ_c = tempo de residência celular ou idade do lodo (d)

Dependendo da existência ou não de mecanismos de retenção de sólidos, pode-se ter as seguintes condições:

- Sistema sem mecanismos de retenção de sólidos : $\theta_c = \text{TDH}$
- Sistema com mecanismo de retenção de sólidos : $\theta_c > \text{TDH}$

O fato de a biomassa permanecer mais tempo no sistema do que o líquido justifica a maior eficiência dos sistemas que dispõem de mecanismos para retenção de sólidos.

c) Tempo de residência celular mínimo (q_c mínimo)

O tempo que uma célula bacteriana permanece no sistema de tratamento (θ_c) deve ser superior ao tempo necessário para a mesma se duplicar. Caso contrário, a célula será varrida do sistema antes que tenha tempo de se multiplicar, conduzindo a uma progressiva redução da concentração de biomassa no reator, até a falha total do sistema.

Conforme demonstrado por Laurence e McCarty (1970) *apud* Von Sperling (1996):

$$t_{\text{dupl}} = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0,693}{\mu} \quad (\text{equação 14})$$

onde:

t_{dupl} = tempo de duplicação celular (d)

μ = taxa de crescimento específico (d^{-1})

No entanto, para sistemas que operam com elevados tempos de residência celular, a exemplo dos sistemas anaeróbios, o decaimento bacteriano deve ser levado em consideração. Nessas condições, θ_c mínimo pode ser expresso como:

$$\theta_c \text{ mínimo} = \frac{1}{k \cdot Y - K_d} \quad (\text{equação 15})$$

ou

$$\theta_c \text{ mínimo} = \frac{1}{\mu - K_d} \quad (\text{equação 16})$$

Onde:

θ_c mínimo = tempo de residência celular mínimo (d)

$k = dS/(X \cdot dt)$ = taxa específica de utilização de substrato ($\text{gDQO/gSSV} \cdot \text{d}$)

Y = coeficiente de produção de biomassa ($\text{gSSV/gDQO}_{\text{remov.}}$)

K_d = coeficiente de respiração endógena (d^{-1})

Em sistemas de culturas mistas, como é o caso dos reatores anaeróbios, deve-se avaliar o tempo de duplicação celular correspondente à espécie que se multiplica mais lentamente, em geral adotado como sendo o das bactérias metanogênicas acetoclásticas. Para a temperatura de 30° C, o tempo de residência celular mínimo para um reator metanogênico é de aproximadamente 3,3 dias e o coeficiente de respiração endógena igual a 0,02 d^{-1} (Lettinga *et al.*, 1996 *apud* Chernicharo, 1997).

Torna-se importante a análise da influência do tempo de duplicação celular em relação a sistemas com e sem mecanismos de retenção de biomassa.

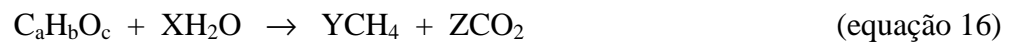
Em sistemas de biomassa suspensa, com mecanismos de retenção de biomassa ($\theta_c > TDH$), situação esta verificada em reatores de alta taxa, consegue-se assegurar a manutenção da biomassa nos reatores através de mecanismos específicos de retenção, enquanto o tempo de detenção hidráulica (TDH) pode ser mantido mínimo (mínimo volume do reator).

4.2.4 PARÂMETROS DE CONTROLE DOS PROCESSOS ANAERÓBIOS

Segundo Lettinga *et al.* (1985), os fatores ambientais pH, alcalinidade e ácidos voláteis estão intimamente relacionados entre si, sendo igualmente importantes para o controle e a operação adequada dos processos anaeróbios.

4.2.4.1 Produção e composição dos gases.

A produção de gás está diretamente relacionada com a quantidade de matéria orgânica degradada, logo um decréscimo na produção de gás pode indicar desequilíbrio no processo. Além disso, pode também ser uma consequência de oscilações na carga orgânica aplicada, ou mudanças no conteúdo de CO₂ no gás gerado. Quando se conhece a composição química do despejo, é possível prever a quantidade e a composição dos gases que deverão ser produzidos pela sua degradação anaeróbia, simplesmente através da formulação estequiométrica (McCarty, 1964) como pode ser observada na equação 16.



A composição do gás produzido (% CH₄, % CO₂, % H₂S,...) é um reflexo do equilíbrio ecológico do reator anaeróbio. Um reator anaeróbio com alta atividade metanogênica terá uma % de CH₄ elevada (65 – 75%) e baixa % de CO₂. Se a metanogênese, por algum motivo, for parcialmente inibida, a % de CO₂ aumentará sensivelmente, indicando um aumento da acidificação. Se na alimentação houver uma

concentração elevada de sulfato, sulfito ou tiosulfato na forma combinada ou livre, certamente haverá uma elevada % de H₂S no gás. O aumento da % de CO₂ pode advir também da reação de ácidos voláteis com a alcalinidade. A relação entre CH₄ e CO₂ é alterada significativamente só após severa inibição ou retardo da fase metanogênica, não sendo um parâmetro que indique o que está ocorrendo, mas sim o que ocorreu.

4.2.4.2 - Ácidos orgânicos voláteis.

Segundo Chernicharo(1997) o estabelecimento de um equilíbrio ecológico entre os tipos e espécies de microorganismos anaeróbios é de importância fundamental para a eficiência do sistema de tratamento. Para a avaliação desse equilíbrio ecológico utiliza-se com frequência o parâmetro ácidos graxos voláteis (AGV).

Os ácidos graxos voláteis são formados, como produtos intermediários, durante a degradação de carboidratos, proteínas e lipídeos. Os componentes mais importantes resultantes da decomposição bioquímica da matéria orgânica são os ácidos voláteis de cadeia curta, como o fórmico, acético, propiônico, butírico e, em menor quantidade o valérico e o isovalérico. Estes ácidos graxos de baixo peso molecular são denominados ácidos voláteis porque podem ser destilados à pressão atmosférica. Os ácidos voláteis representam compostos intermediários, a partir dos quais a maior parte do metano é produzida, através da conversão pelas bactérias metanogênicas.

Quando uma população de bactérias metanogênicas se encontra presente em quantidade suficiente, e as condições ambientais no interior do sistema de tratamento são favoráveis, estas utilizam os ácidos intermediários tão rapidamente quanto estes são formados. Como resultado, os ácidos não se acumulam além da capacidade neutralizadora da alcalinidade naturalmente presente no meio, o pH permanece numa faixa favorável às bactérias metanogênicas e o sistema anaeróbio permanece em equilíbrio.

A situação ideal num digestor é que a concentração de ácidos voláteis seja próxima de zero ou pelo menos se mantenha constante, pois isto indicaria que todo o ácido produzido está sendo imediatamente transformado em metano e gás carbônico.

Os ácidos voláteis encontrados mais comumente em reatores anaeróbios e, em maiores concentrações, são o ácido acético, propiônico e butírico. Em um processo operado corretamente, sua concentração expressa como ácido não deve ser superior a 200 mg/L (Chernicharo, 1997).

Quando a concentração dos ácidos voláteis começa a aumentar, é sinal de que algum desequilíbrio no sistema pode estar ocorrendo, como: sobrecarga orgânica, sobrecarga hidráulica (lavagem das bactérias metanogênicas), sobrecarga tóxica (geralmente as bactérias mais inibidas são as metanogênicas) e outros fatores como variação de temperatura e pH (Souza, 1984). As medidas corretivas a serem tomadas para levar o processo a normalidade podem constar de adição de compostos alcalinos e/ou a diminuição da carga orgânica aplicada e controle da temperatura.

Apesar dos ácidos serem produtos intermediários no processo anaeróbio, quando no sistema, por algum motivo, ocorre a predominância da acidogênese sobre a metanogênese há um aumento significativo na concentração destes ácidos. Esta elevada concentração pode fazer com que ocorra uma diminuição do pH, promovendo ainda mais a acidogênese.

Além do efeito de redução do pH ao atingir uma determinada concentração (6000 mg/L para ácido acético e butírico e 1500 mg/L para ácido propiônico) a atividade metanogênica é grandemente diminuída. O efeito tóxico é causado pela fração não ionizada dos ácidos voláteis, que penetra mais rapidamente para o interior das células bacterianas modificando o pH interno destas. (Stainer *et al.*, 1964 *apud* Kotzé *et al.*, 1969).

A concentração de ácidos voláteis é uma informação direta sobre a atividade das bactérias acidogênicas e metanogênicas, porém este parâmetro de controle só indica o problema após o mesmo ter ocorrido. Isto reforça a idéia que para processos anaeróbios devemos ter um conjunto de parâmetros para analisar a performance do processo, pois isoladamente estes parâmetros transmitem pouca informação.

4.2.4.3 – Alcalinidade.

A interação da alcalinidade com os ácidos voláteis durante a digestão anaeróbia fundamenta-se na capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos formados no processo e também em tamponar o pH na eventualidade de acumulação de ácidos voláteis. Tanto a alcalinidade como os ácidos voláteis derivam primariamente da decomposição dos compostos orgânicos durante a digestão.

A digestão de outros compostos orgânicos que não levam a um cátion como produto final não produzem alcalinidade. Tal fato ocorre na degradação de carboidratos e álcoois. Isto é particularmente importante devido à elevada síntese microbiana durante a degradação de carboidratos, podendo resultar na depressão da alcalinidade, caso o bicarbonato de amônia presente seja utilizado como fonte de nitrogênio para a síntese biológica.

Como resultado da reação da alcalinidade com os ácidos graxos voláteis produzidos no sistema, a alcalinidade de bicarbonato é convertida em alcalinidade de ácidos voláteis, porque os ácidos voláteis são mais fortes que os bicarbonatos. Todavia, a capacidade de tamponamento da alcalinidade dos ácidos voláteis ocorre na faixa de pH entre 3,75 e 5,75 (Ripley , 1986), sendo, portanto de pouca importância na digestão anaeróbia. Dessa forma, deve-se prover a suplementação da alcalinidade bicarbonato perdida na reação com os ácidos voláteis.

No monitoramento de reatores anaeróbios a verificação sistemática da alcalinidade torna-se mais importante que a avaliação do pH. Isso se deve à escala logarítmica do pH, significando que pequenos abaixamentos deste parâmetro implicam no consumo de elevada quantidade de alcalinidade, diminuindo a capacidade de tamponamento do meio.

A alcalinidade em um sistema anaeróbio indica a capacidade de tamponamento do sistema, mantendo o pH em uma determinada faixa. A alcalinidade total de um sistema é a soma da alcalinidade devida ao bicarbonato e da alcalinidade utilizada para neutralizar os

ácidos voláteis. Em pH elevado, acima de 8,3, aparece a alcalinidade hidróxida, porém como os processos anaeróbios tem seu pH ótimo entre 7,0 e 7,2 não há o surgimento deste tipo de alcalinidade.

Com a degradação anaeróbia da matéria orgânica nitrogenada há a formação de amônia que combinada com H_2CO_3 produz bicarbonato de amônio. Na faixa de pH entre 6,0 e 7,5 a ação de tamponamento do NH_4HCO_3 é insignificante, ficando o tamponamento do meio dependente da dissociação do ácido carbônico (Capri e Marais, 1975 *apud* Chernicharo e Aroeira, 1994).

A alcalinidade pode ser produzida por cátions associados a sabões e sais orgânicos após degradação de ânion associado. A alcalinidade total do sistema pode ser expressa como na equação 17:

$$AT = AB + 0,85 \times 0,833 \times AV \quad (\text{equação 17})$$

Onde:

AT é a alcalinidade total;

AB é a alcalinidade bicarbonato;

AV é a concentração de ácidos voláteis expressos como mg CH_3COOH/L ;

O fator 0,85 leva em conta que a titulação tem seu ponto final em pH 4,0 e somente 85% da alcalinidade dos ácidos voláteis é medida neste pH. O fator 0,833 converte ácido volátil como ácido acético em $CaCO_3$ (Souza, 1984 ; Malina e Pohland 1992).

Para se determinar separadamente as parcelas de alcalinidade bicarbonato e de alcalinidade dos ácidos voláteis, pode-se proceder a titulação da amostra em dois estágios, de acordo com a metodologia proposta por Ripley (1986):

- Titulação até pH 5,75: o primeiro estágio de titulação fornece a alcalinidade parcial (AP), praticamente equivalente à alcalinidade bicarbonato;
- Titulação até pH 4,3: o segundo estágio de titulação fornece a alcalinidade intermediária (AI), praticamente equivalente à alcalinidade dos ácidos voláteis.

Um aspecto importante dessa determinação da alcalinidade em dois estágios refere-se ao significado da relação AI/AP. De acordo com Ripley *et al.*(1986), valores de

AI/AP superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia.

Do ponto de vista operacional, se a alcalinidade for gerada a partir do esgoto afluyente, é desejável a manutenção de elevados níveis de alcalinidade no sistema porque elevadas concentrações de ácidos voláteis poderiam ser tamponadas sem ocasionar a queda substancial do pH. A necessidade mínima aceitável de alcalinidade depende da concentração do esgoto, fator determinante do potencial de geração de ácidos no sistema.

De acordo com Van Haandel & Lettinga (1994), a questão mais importante em relação ao valor e à estabilidade do pH é se a alcalinidade do meio (alcalinidade afluyente + alcalinidade gerada) é suficiente para manter-se em níveis considerados seguros.

Quando o pH do afluyente é muito baixo e o sistema não consegue produzir alcalinidade suficiente para neutralizar esta acidez, é necessária a adição de produtos alcalinos, para manter o pH do meio próximo a neutralidade. Os principais produtos utilizados são Ca(OH)_2 , CaO , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH , NH_4HCO_3 . Produtos como NaHCO_3 , NH_4HCO_3 fornecem alcalinidade bicarbonato diretamente, enquanto outros reagem com o CO_2 para formar HCO_3^- . A utilização da cal é atraente por ser de baixo custo, porém quando o pH atinge 6,7 a 6,8 não é mais factível, pois há um consumo de CO_2 , formando o precipitado CaCO_3 , não resultando em aumento de pH até que o CO_2 seja reduzido a 10% no gás gerado, quando, qualquer adição de cal provocará um aumento brusco nos valores de pH.

4.2.4.4 - Temperatura

Como outros processos biológicos, a digestão anaeróbia depende fortemente da temperatura. Quanto à taxa de digestão anaeróbia, há um máximo relativo a 35°C e um máximo absoluto a 55°C aproximadamente. Por esta razão distingui-se uma região de digestão mesofílica abaixo dos 45°C e uma região de digestão termofílica acima desta temperatura.

Levantamento feita por Henze e Harremoes (1985) avaliando a influência da temperatura com base em dados de vários pesquisadores concluíram que na faixa de 30 a 40°C obtém-se a taxa máxima da digestão anaeróbia; a temperaturas abaixo de 30°C, a taxa máxima de digestão anaeróbia decresce em 11% por °C.

A temperatura afeta os processos biológicos de duas formas: influenciando as taxas das reações enzimáticas e influenciando as taxas de difusão de substrato.

Os dados encontrados na bibliografia especializada indicam que K_s e Y decrescem com o aumento da temperatura, enquanto o coeficiente K_d de culturas de baixo crescimento é pouco afetado pela temperatura (Grady & Lim, 1980).

De acordo com os dados experimentais disponíveis, $\mu_{m\acute{a}x}$ aumenta com o aumento da temperatura, até que um valor de crescimento máximo seja atingido. A partir deste máximo, $\mu_{m\acute{a}x}$ decresce rapidamente. Esse decaimento é o resultado de dois processos competitivos: síntese bacteriana e decaimento bacteriano. Conforme a temperatura aumenta, a inativação e desnaturação de enzimas e proteínas assume grande importância, até que a taxa líquida de crescimento atinge um máximo. Acima da temperatura ótima, ocorre uma queda brusca da taxa de crescimento que começa a prevalecer sobre a síntese.

Segundo Van Lier *et al.* (2001), a DQO solúvel pode ser eficientemente convertida a gás metano a temperaturas tão baixas quanto 5°C. Porém, para uma eficiência garantida no tratamento sob baixas condições de temperatura, os sólidos suspensos devem ser separados do fluxo do esgoto antes do início da fase metanogênica. A remoção dos sólidos suspensos pode ser feita por pré-tratamento como clarificação primária ou uma seqüência de 2 reatores em série. Segundo estes autores, para baixas temperaturas, o importante é se alcançar um eficiente contato entre líquido e biomassa.

A influência da temperatura não se limita à taxa de digestão, sendo também afetada a fração dos sólidos orgânicos que pode ser metabolizada no processo da digestão anaeróbia.

Mais importante do que manter um reator na faixa ótima de temperatura é mantê-lo a uma temperatura constante.

Oscilações bruscas na temperatura diminuem a eficiência do processo. Estudos realizados por Mosey, mostraram que há uma grande acumulação de ácido propiônico em reatores que tenham sofrido choques de temperatura (Öztürk, 1993). Isto demonstra que a análise de ácidos voláteis totais expressa como ácido acético não é um indicador muito sensível para monitorar estas oscilações, devendo-se identificar cada ácido. Outra conclusão é que as espécies bacterianas envolvidas na degradação anaeróbia reagem diferentemente a flutuações de temperatura. Kennedy e Van der Berg (1982), demonstraram que reatores de filme fixo operando a temperatura de 35°C reagem melhor a choques de carga do que a 25° C ou 10° C.

Porém, Elmitwalli *et al.* (2001) estudando o tratamento anaeróbio de esgotos domésticos a baixa temperatura, conduziram testes demonstrando alta degradabilidade a 20°C, em torno de 74%. Experimentos com processo em batelada e contínuos mostraram que a remoção prévia de sólidos suspensos para o tratamento anaeróbio de águas residuárias urbanas não somente fornece estabilidade na performance do reator como também melhora, em ambos os casos, a remoção de DQO_{total} e $DQO_{dissolvida}$. A biodegradabilidade anaeróbia da fração coloidal presente no esgoto doméstico foi a maior, com 86%, seguida pela fração suspensa com 77% e a fração dissolvida com 62%.

4.2.4.5 – pH

O efeito do pH sobre o processo se manifesta de duas formas principais: diretamente, afetando a atividade de enzimas, como é o caso da alteração de suas estruturas protéicas, que pode ocorrer de maneira drástica como resultado de mudanças no pH e, indiretamente, afetando a toxicidade de diversos compostos.

Valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, uma vez que estes podem inibir por completo as bactérias formadoras de metano. O pH ótimo depende do tipo de microrganismo envolvido no processo de digestão, como também do tipo de substrato. As faixas ótimas de valores de pH para a degradação de diferentes substratos são apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Faixas ótimas de pH para a degradação de diferentes substratos.

Substrato	PH ótimo
Formiato	6,8 – 7,3
Acetato	6,5 – 7,1
Propionato	7,2 – 7,5

Fonte: Lettinga *et al.* (1985)

O controle do pH tem sua importância derivada do fato que este afeta o equilíbrio entre as espécies e todo o sistema de degradação do processo anaeróbio. As bactérias metanogênicas possuem um pH ótimo entre 7,0 e 7,2 e as bactérias acidogênicas entre 5,8 e 6,2, (Zoetemeyer *et al.*, 1982), logo, se o pH decrescer muito ocorre uma diminuição da taxa de metanogênese e um aumento na concentração de ácidos voláteis indicando que a etapa acidogênica prevalece. Este fato é explorado em processos que trabalham com separação de fases, porém é indesejado em processos de uma única fase.

Também na partida de um reator anaeróbio o controle de pH é importante e deve-se mantê-lo próximo a neutralidade para reduzir o período de partida. Esta neutralização pode ser alcançada utilizando-se agentes alcalinos como NaOH, NaHCO₃. O controle do pH por si só não é suficiente, pois sendo uma função logarítmica, não é um indicador sensível. Isto significa que o pH não diminui significativamente até o digester ser seriamente afetado (Maia, 1981).

4.2.4.6 - Remoção de matéria orgânica

Como toda a DQO removida do sistema é transferida para os gases (sem contabilizar a DQO consumida para a síntese e produção de energia), a DQO remanescente é aquela correspondente ao metano, pois o CO₂ não exerce demanda de oxigênio visto que este carbono está totalmente oxidado.

Da equação $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ conclui-se que cada grama de DQO removida corresponde a 0,35 litros de CH₄ nas CNTP. Assim, conhecendo-se a DQO

afluente e a eficiência provável do sistema, qualquer desvio da produção esperada de CH_4 é indicação de condição inadequada no reator (Chernicharo, 1997).

4.2.5 ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA

A atividade metanogênica pode ser definida como um parâmetro que mede a taxa de conversão de substratos a metano, por microrganismos metanogênicos presentes em lodos anaeróbios. Quando esta taxa se referir à quantidade de biomassa desses lodos, o parâmetro denominar-se-á atividade metanogênica específica. A quantidade de biomassa é normalmente medida pelos sólidos voláteis em suspensão da amostra. A atividade metanogênica específica pode ser obtida diretamente através de medidas das taxas de conversão de substrato, ou, indiretamente, através das taxas de produção de metano. Ela é calculada através da inclinação máxima da curva de produção cumulativa de metano por unidade de biomassa desse lodo (Penna, 1994 *apud* Chernicharo, 1997). Este autor mostra que o valor da tangente no trecho de inclinação máxima de cada uma das curvas, fornece a medida da atividade metanogênica específica de cada lodo estudado.

Nesta expressão, as medidas de produção de metano são correlacionadas às quantidades de DQO consumidas, através de cálculos estequiométricos. Cabe salientar que é necessário que as atividades metanogênicas medidas, sejam as taxas específicas máximas de conversão de substratos das bactérias presentes, isto é, representem a atividade potencial das bactérias metanogênicas.

A atividade metanogênica de um sistema anaeróbio depende da presença de bactérias metanogênicas e de substratos que são convertidos por estas bactérias a metano. Tais substratos podem estar disponíveis em quantidades adequadas ou podem ser derivados de outros compostos por bactérias não-metanogênicas que estão na maioria das vezes vivendo numa relação sintrófica com as metanogênicas. Portanto, para se obter a atividade metanogênica específica máxima nos ensaios, é necessário que haja substratos próprios de todas as espécies metanogênicas presentes e em quantidades tais que não afetem as taxas de conversão, isto é, não sejam fatores limitantes do processo (Penna, 1994 *apud* Chernicharo, 1997).

Como o teste depende da atividade biológica de organismos vivos, a transferência de uma amostra representativa do lodo anaeróbio proveniente de um reator biológico para o equipamento de laboratório, devem levar em conta os seguintes aspectos (Monteggia, 1991):

- 1- A garantia de um ambiente anaeróbio, o qual contém as condições necessárias (temperatura, pH, potencial redox) e nutrientes (nitrogênio, potássio, enxofre, elementos traço) para obtenção da atividade biológica máxima;
- 2- A utilização de uma adequada população de microrganismos (SSV) e alimento suficiente (substrato teste) acima de concentrações limitantes, para obtenção da taxa máxima de remoção de substrato;
- 3- Uso de um equipamento de laboratório capaz de monitorar as mudanças da atividade metabólica (produção de gás) ou o consumo do substrato teste com precisão satisfatória durante o período do ensaio.

Rozzi *et al.*(2001) pesquisaram um novo método para a medição da atividade metanogênica chamado MAIA (Methanogenic Activity and Inhibition Analyser) que consiste em uma titulação biosensora através de um pHmetro onde a alcalinidade produzida pela metanogênese acetoclástica é neutralizada pela adição de ácidos. Pelo volume titulado pode-se calcular a atividade da metanogênese acetoclástica. Vários testes realizados na Itália (Rozzi *et al.* 2000 *apud* Rozzi *et al.* 2001) e África do Sul (Murugen *et al.*1999 *apud* Rozzi *et al.* 2001) mostraram que por este método é mais fácil e preciso medir os valores máximos de atividade, inibição e cinética da metanogênese acetoclástica comparado aos métodos volumétricos e manométricos. A princípio este método é simples mas exige um procedimento experimental rigoroso ao ser realizado para se obter resultados confiáveis.

4.2.6 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO TRATAMENTO ANAERÓBIO

As vantagens do tratamento anaeróbio são bem significantes, enquanto que as desvantagens são relativamente poucas. As vantagens normalmente prevalecem sobre as desvantagens para esgotos mais concentrados, com valores de DBO₅ maiores que 10.000 mg/L. Para esgotos menos concentrados, as desvantagens tornam-se mais importantes e podem limitar o uso deste processo.

4.2.4.1 Vantagens

Segundo McCarty (1964), as vantagens do tratamento anaeróbio podem ser mais bem indicadas pela comparação deste processo com o tratamento aeróbio. No tratamento aeróbio, o esgoto é misturado com grande quantidade de microorganismos e ar. Os microorganismos usam a matéria orgânica como alimento e usam o oxigênio do ar para queimar uma porção deste alimento em dióxido de carbono e a água em energia. Já que estes organismos obtêm mais energia para esta oxidação, seus crescimentos são rápidos e uma grande porção de matéria orgânica é convertida em novas células. A porção convertida em células não é estabilizada de fato, mas simplesmente transformada. Embora estas células possam ser removidas a partir do escoamento da água, o lodo biológico produzido representa um problema na sua disposição.

No tratamento anaeróbio, o esgoto também é misturado com grande quantidade de microorganismos, mas aqui, o ar é excluído. Sob estas condições, o crescimento bacteriano é capaz de converter a matéria orgânica a dióxido de carbono e gás metano. Ao contrário da oxidação aeróbia, a conversão anaeróbia a gás metano produz relativamente pequena energia para os microorganismos. Assim, sua razão de crescimento é lenta e somente uma baixa porção de esgoto é convertida a novas células e a maior porção de esgoto restante, convertido a gás metano. Tal conversão a gás metano representa a estabilização do esgoto, desde que este gás seja insolúvel e escape do esgoto escoado, onde este pode ser coletado e consumido como dióxido de carbono e água, devido ao calor.

Cerca de 80 a 90% da matéria orgânica degradada do esgoto pode ser estabilizada em tratamento anaeróbio pela conversão a gás metano, sendo que apenas 50% da matéria orgânica em tratamento aeróbio pode ser estabilizada (Chernicharo, 1997).

Outras vantagens podem ser citadas, como: possibilidade de um relativo alto grau de estabilização do esgoto, necessidade de baixas quantidades de nutrientes, oxigênio desnecessário e o aproveitamento do metano como produto final.

Como somente uma pequena porção do esgoto é convertido em células, o problema de excesso de lodo é grandemente minimizado. Também, a necessidade de nutrientes, nitrogênio e fósforo são proporcionalmente reduzidos. Isto é especialmente importante no tratamento de efluente industrial, o qual é carente destes materiais.

Como o tratamento anaeróbico não necessita de oxigênio, este não é limitado pela taxa de transferência de oxigênio. A ausência da necessidade de oxigênio também reduz a demanda de energia no tratamento. Em contraste, a produção de gás metano pelo tratamento anaeróbico é uma boa fonte de combustível e é frequentemente usado para operação de máquinas, produção de eletricidade, etc.

4.2.4.2 Desvantagens

McCarty (1964), ressalta que o processo de tratamento anaeróbico tem algumas desvantagens que podem limitar o uso deste, para certos efluentes industriais. A maior desvantagem é a necessidade de uma temperatura relativamente alta para uma ótima operação; temperaturas na faixa de 30° a 35° C preferencialmente. Esgotos diluídos podem não produzir metano suficiente para o aquecimento e isto pode representar uma limitação maior.

Outra desvantagem do tratamento anaeróbico está relacionado com a lenta taxa de crescimento das bactérias produtoras de metano. Por causa disto, longos períodos são necessários para o início do processo. Essa lenta taxa de crescimento também limita a taxa pela qual o processo pode se ajustar à mudança na carga de esgoto, temperatura e outras condições ambientais.

Contudo, Rodriguez *et al.* (2001) pesquisaram uma metodologia inovadora para melhorar a partida em reatores UASB tratando esgoto doméstico. O reator foi alimentado com um inoculo de baixa qualidade, ocupando 20% do volume do reator. A metodologia da partida cumpriu uma seqüência de lavagem do inoculo pela aplicação de três diferentes velocidades de fluxo ascendente. Uma vez o lodo lavado, o reator foi iniciado com TDH de 24,9 horas sendo reduzido gradualmente para 6,7 horas ao final do estágio. Durante a fase inicial houve uma evolução positiva em termos de quantidade, qualidade e distribuição

homogênea do lodo. Conseqüentemente houve uma evolução positiva na remoção de matéria orgânica. Para TDH acima de 14 horas a remoção foi principalmente física enquanto que, para TDH abaixo de 9 horas a remoção foi mais biológica.

Cabe ressaltar ainda que, o gás metano comporta-se como um ozonocida, podendo comprometer a camada de ozônio devido sua liberação à atmosfera se não for devidamente utilizado ou eliminado.

Baseado nas considerações acima e pelos parâmetros de qualidade medidos, pode-se concluir que a partida de um reator UASB para tratamento de esgotos domésticos, alimentados com inóculo de baixa qualidade, pode ser feito com TDH tão baixos quanto 15 ou 12 horas. Deste modo, é possível reduzir o período de partida destes reatores para 4 a 6 semanas.

4.3 REATORES SEQUENCIAIS EM BATELADA ANAERÓBIOS

4.3.1 Generalidades

As tecnologias clássicas de tratamento de resíduos industriais e sanitários como lodos ativados, lagoas de estabilização, filtros biológicos aeróbios e anaeróbios, tratamento físico-químico, lagoas aeradas, têm sido utilizadas em uma gama variada de resíduos líquidos, principalmente em grandes indústrias.

As pequenas e médias indústrias normalmente têm problemas de tratamento por serem de funcionamento descontínuo (um turno diário) ou sazonais, o que limita o uso de tecnologias clássicas de tratamento, pois requerem grandes áreas, principalmente em climas sub-tropicais e frios. Poucas são, então, as alternativas de tratamento para pequenas comunidades, loteamentos e pequenas indústrias.

Os Reatores Sequenciais em Batelada (RSB) apresentam-se como uma alternativa viável para muitos destes casos, devido ao seu baixo custo de implantação e operação (comparando-se com outros processos biológicos convencionais), bem como a sua

capacidade de atender aos mais rígidos padrões de emissão de efluentes. (De Luca *et al.* 1989).

4.3.2 Histórico

RSB são sistemas periódicos de alimentação e descarte que estão sendo usados com êxito para o tratamento de efluentes domésticos e industriais. A tecnologia dos RSB não é nova, e de fato precede o uso do processo dos lodos ativados de fluxo contínuo (Aurora *et al.* 1985). Entretanto, os RSB foram esquecidos por mais de cinquenta anos e somente foram revivido nos anos 70 principalmente pelo trabalho de Irvine e Bush (1979).

A tecnologia dos RSB, é aplicada a processos biológicos principalmente, aeróbios. Esta tecnologia também vem sendo utilizada em processos intermitentes, onde condições aeróbias, anóxicas e anaeróbias são arranjadas de modo a induzir a remoção de nutrientes. (Cybis e Horan, 1995).

O primeiro processo anaeróbio de alta taxa foi desenvolvido como um resultado dos estudos de Fullen (1953), Schroepfer *et al.* (1955) *apud* Sung e Dague, (1995) , Steffen (1958) *apud* Sung e Dague, (1995) ,Schroepfer e Ziemke (1959). O processo foi análogo ao lodo ativado aeróbio e foi chamado de “processo anaeróbio de contato” (Sung e Dague, 1995).

Outras alternativas também foram exploradas, vários outros processos anaeróbios de alta taxa estão sendo desenvolvidos e aplicados em toda a parte do mundo incluindo os filtros anaeróbios (McCarty, 1966, Young e McCarty,1969, Young, 1968), os UASB (Lettinga *et al.* 1979; Lettinga *et al.*, 1984, Lettinga e Hulshoff Pol, 1986) e o processo de leito fluidizado. (Switzenbaum e Jewell, 1980).

Dague (1967) monitorou estudos de laboratório sobre métodos de aumentar a população microbiana em reatores anaeróbios. O estudo envolveu alimentação em batelada, separação interna de sólidos e descarte do sobrenadante. O processo foi chamado de “Lodos Ativados Anaeróbios” (Dague e McKinney 1966;1970).

Este processo foi capaz de alcançar longos tempos de retenção de sólidos (TRS) com curtos tempos de retenção hidráulica (TDH) apresentando bons resultados de biofloculação e eficiente separação de sólidos dentro do reator. Embora não reconhecido naquele tempo, ocorreu o que é agora chamado de granulação da biomassa. Dague *et al.* (1966) relataram os resultados deste estudo e observaram que taxas de conversão de esgoto a metano equivalentes a 35°C ou 25°C, poderiam ser alcançadas a baixas temperaturas se altas concentrações de biomassa fossem mantidas no interior do reator.

Em suma, segundo estes autores, a performance do processo pode ser independente da temperatura com compensação proporcional à redução da atividade metabólica através do aumento da população microbiana. Foi notado que a concentração da biomassa ativa aumentou automaticamente como resultado da redução da taxa de respiração endógena dos microorganismos para baixas temperaturas.

Os autores e co-autores da Universidade do Estado de Iowa (Habben, 1991; Pidaparti, 1992; Sung e Dague, 1992) monitoraram estudos sobre um novo reator altamente eficaz na retenção de massa microbiana. Este novo reator foi chamado de “Reator Sequencial em Batelada Anaeróbio” (RSBAn).

Asinari di San Marzano (1981) examinaram o efeito de carregamentos semicontínuos sobre a performance do reator, concluindo que este tipo de carregamento parece ser mais seguro do que carregamentos contínuos. Análises matemáticas comparando a eficiência de tratamento e cinética entre sistemas sequenciais em batelada e de mistura completa foram apresentadas por Droste (1989) que concluiu que a reação pode ser modelada pela cinética de segunda ordem. O desenvolvimento do modelo cinético pode satisfatoriamente descrever a performance dos RSBAn com respeito as variações na DQO solúvel e a concentração de MLVSS.

Sanchez *et al.* (1990) estudaram o comportamento de reatores sequenciais anaeróbios no tratamento de esgoto solúvel, concluindo, entre outros, que o manto de lodo granulado pode ser mantido submerso na operação de reatores sequenciais. Foi observado que o manto de lodo granular melhorou com o tempo de operação nos reatores. Os RSBAn

são capazes de resistir decréscimos significantes no manto de lodo granular com um mínimo de perda de biomassa, por longos períodos (máximo de dois meses).

Dague e Pidaparti (1991) pesquisaram o tratamento do efluente de uma indústria de produtos suínos utilizando Reatores Sequenciais em Batelada Anaeróbios, concluindo que é possível alcançar níveis iguais de estabilização anaeróbia do efluente suíno, com temperaturas variando de 25°C a 35°C. O RSBA é altamente eficaz em biofloculação e separação de sólidos e é capaz de uma retenção eficaz de sólidos de biomassa resultando em longos tempos de retenção, necessários para alcançar a estabilização do esgoto para 25°C e 35°C.

Em 1991, Dague e Pidaparti pesquisaram os princípios fundamentais do RSBA que mostrou ser um processo capaz de alcançar altas taxas de bioconversão de matéria orgânica a metano e dióxido de carbono. Com alimentação em batelada e descarte do efluente, o processo alternou entre condições de altas e baixas concentrações de substrato. Isto resultou em altas taxas de conversões de substrato durante a alimentação e baixos níveis de F/M (alimento/microorganismos) durante a carência de alimento. A baixa taxa F/M resultou em uma eficaz biofloculação e mínima produção interna de gás, resultando em uma eficiente separação de sólidos.

Estudos realizados por Ruiz *et al.*(2001) quanto a performance de RSBA trabalhando na fase mesofílica com ciclos de 12 horas (11 horas de reação e 1 hora para sedimentação e descarte), tratando efluentes de industria alimentícia obtiveram resultados na remoção de DQO_{total} em torno de 86% e $DQO_{solúvel}$ em torno de 91%, com concentração de Sólidos Suspensos no efluente final de 670 mg/L.

4.3.3. DESCRIÇÃO DO PROCESSO.

4.3.3.1 Princípio de Operação

A descrição a seguir foi baseada no trabalho de Sung e Dague, 1993. Os reatores sequenciais são operados atendendo a quatro etapas: alimentação, reação, sedimentação e

descarte. A alimentação envolve a adição do substrato ao reator. Com mistura contínua durante a alimentação, a concentração do substrato aumenta rapidamente e a taxa metabólica cresce para valores mais altos. O volume do alimento é determinado com base em inúmeros fatores, incluindo o TDH desejado, carga orgânica e características de sedimentação do lodo observado.

A reação mais importante é a conversão do substrato orgânico a biogás. O tempo requerido para a reação depende de alguns parâmetros, incluindo a característica do substrato, qualidade do efluente desejado, concentração da biomassa e temperatura do esgoto.

Durante a sedimentação, a mistura é interrompida para permitir a separação da biomassa. O reator age por si só como um clarificador. O tempo requerido para a clarificação poderá variar, dependendo da sedimentabilidade da biomassa, abrangendo normalmente entre 10 a 30 minutos. A concentração do licor de sólidos suspensos (MLSS) no reator é uma variável importante afetando a capacidade de se obter um sobrenadante clarificado para ser descarregado como efluente. Outra importante variável a ser observada é a taxa específica do processo de carregamento (F/M).

O descarte do esgoto tratado é feito depois que a separação de sólidos tenha ocorrido. O volume do descarte é normalmente igual ao volume adicionado durante a alimentação. O tempo requerido para o descarte é comandado pelo volume total a ser descartado durante cada ciclo e a razão de descarte. Uma vez que o descarte seja completado, o reator está pronto para ser alimentado outra vez.

4.3.3.2 Biofloculação Anaeróbia

Dague e co-autores (1992) observaram microorganismos anaeróbios flocularem como a biomassa dos lodos ativados aeróbios e que a eficiência da floculação foi afetada pela carga orgânica, particularmente pela razão alimento / microorganismo (F/M). Para baixas razões F/M, a biomassa floculou bem e sedimentou rapidamente, promovendo um

efluente com baixa concentração de sólidos suspensos. O RSBAn alcançou uma biofloculação eficaz como um resultado da baixa taxa F/M que foi alcançada durante as condições de carência de alimento.

Pode-se alcançar uma baixa taxa F/M através de uma baixa concentração de alimento (F) e/ou do aumento da massa de microorganismos (M). Este limite para a densidade dos microorganismos pode ser obtido no reator através da separação dos sólidos e retenção interna. A outra variável é a concentração de alimento. Em uma alimentação contínua, com o reator operando em regime completamente misturado, a concentração de alimento envolvendo os microorganismos é constante. Em contraste, na alimentação em um reator em batelada, a concentração de alimento é alta imediatamente após a alimentação e declina até que o reator é alimentado novamente, como pode ser observado na figura 4.2.

No sistema em batelada, a concentração do substrato antes da alimentação é baixa, ao contrário do sistema contínuo de alimentação. Assim, um sistema de alimentação em batelada é capaz de alcançar mais eficientemente floculação – granulação da biomassa e separação de sólidos do que no caso de alimentação contínua para processos anaeróbios de contato. Este fenômeno é somente uma das características chave do processo dos RSBAn.

Como pode ser visto na figura 4.2 a seguir, para uma dada concentração de MLSS no reator, a taxa F/M é certamente alta depois que o ciclo de alimentação é completado. Isto propicia uma alta atividade metabólica e altas taxas de conversão global do esgoto a biogás, de acordo com a cinética de Monod. Próximo ao final do ciclo da reação, a concentração do substrato encontra-se a níveis baixíssimos, provendo condições ideais (baixa taxa F/M e baixa produção interna de gás) para floculação da biomassa e separação durante a fase de sedimentação.

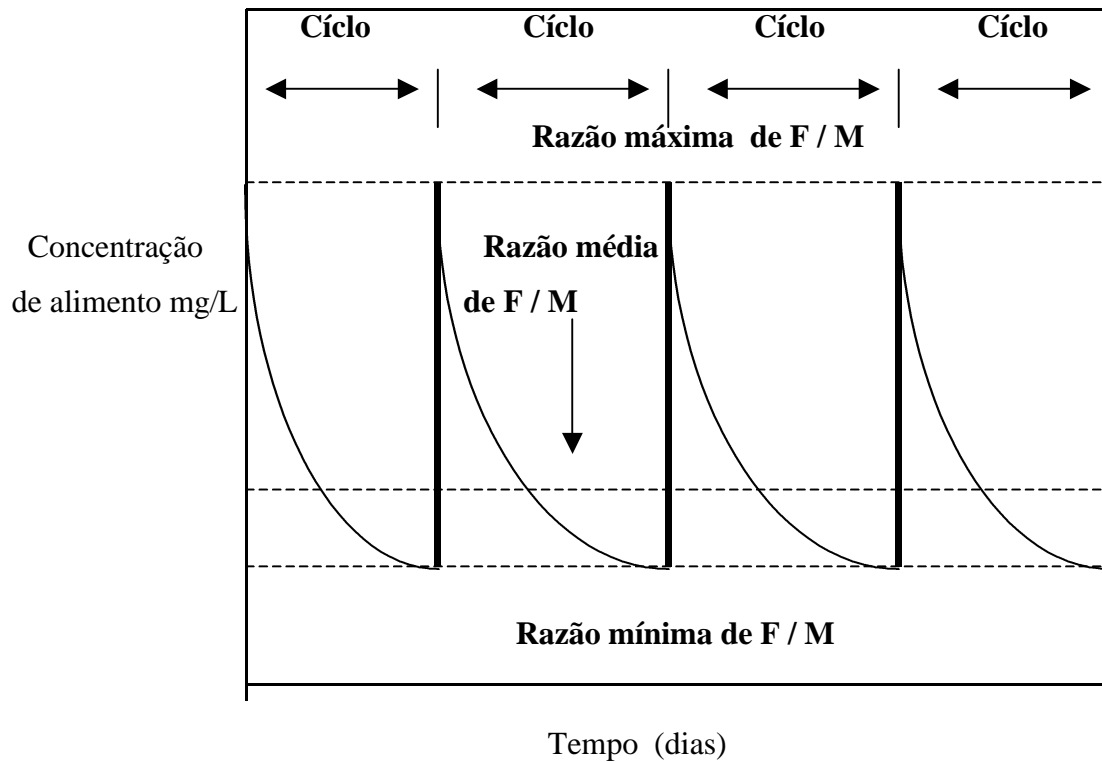


Figura 4.2 – Ilustração do efeito da alimentação em batelada sobre a concentração de alimento e razão F/M.

Fonte: Sung e Dague (1995)

4.3.3.3 Granulação

Segundo Hulshoff Pol *et al* (1983), as condições básicas para o tratamento de esgotos de alta taxa são: alta retenção de lodo, alta atividade específica do lodo e um bom contato entre o lodo e o esgoto.

A este respeito a concepção UASB (Lettinga *et al*, 1980), parece ser bem sucedida. Recentemente muitos resultados satisfatórios de tratamento têm sido relatados a respeito do uso dos reatores UASB para pequenas e grandes escalas de planta piloto, bem como para escala real. Altas eficiências de tratamento têm sido alcançadas para altas taxas de carregamento.

Estes bons resultados podem ser primeiramente atribuídos a formação de um lodo altamente sedimentável e ativo nos reatores UASB. Em muitos casos é formado um tipo de lodo granular.

Segundo Wirtz e Dague (1996) o fenômeno de granulação é o processo no qual uma biomassa floculenta não discreta, forma grânulos discretos e bem definidos. A biomassa granular tem importantes vantagens sobre a biomassa floculenta. Primeiramente, a biomassa granular apresentando grandes partículas de uma dada densidade, obtém altas velocidades de sedimentação comparadas a pequenas partículas floculentas, o que capacita a retenção mais eficaz dentro da unidade de tratamento, portanto, menos sólidos são perdidos e um alto grau de tratamento pode ser obtido. Além disso, a biomassa granular possui uma alta atividade específica comparada a biomassa floculenta, o que permite taxas mais altas de degradação do esgoto (Dubourguier *et al.*, 1988; Hulshoff Pol *et al.*, 1983; Lettinga *et al.* 1980).

Como já visto anteriormente, a degradação anaeróbia de compostos complexos orgânicos a metano e dióxido de carbono, nas formas mais básicas, é um processo de três passos envolvendo pelo menos quatro grupos de bactérias anaeróbias. A interação destes quatro grupos de bactérias é essencial para a eficiência da digestão anaeróbia. Especial importância é dada a conservação de baixa pressão parcial de H_2 .

Termodinamicamente, a oxidação de longas cadeias de ácidos voláteis em acetato pelas bactérias acetogênicas é impossível, exceto para pressões parciais de H_2 abaixo de aproximadamente 10^{-5} atm. Isto implica que a metanogênese de CO_2 e H_2 é um requerimento necessário para uma acetogênese eficiente. Entretanto, uma associação fechada entre as bactérias acetogênicas e metanogênicas pode aparentemente beneficiar uma digestão global do processo, no qual o H_2 e outros intermediários podem ser eficientemente transferidos entre os respectivos grupos de bactérias. Este é, teoricamente, o benefício que a biomassa granular proporciona.

Embora a transferência de H_2 e outros intermediários também ocorra em sistemas de biomassa floculenta, a distância que cada produto intermediário deve percorrer é

minimizada num sistema no qual a bactéria é fixada em uma posição fechada para outra bactéria, tal como ocorre dentro de cada grânulo individual (Guiot *et al.*, 1990; Paus *et al.*, 1990; Schink e Thauer, 1988).

São vários os fatores que afetam o processo de granulação no tratamento anaeróbio, já que este pode ser primeiramente comandado pelo crescimento bacteriano. O processo de granulação poderá ser afetado pelos seguintes fatores:

1. Condições ambientais:

- A disponibilidade de nutrientes essenciais, para que as condições de crescimento fossem ótimas;
- A temperatura, já que a atividade específica do lodo metanogênico é altamente dependente da temperatura;
- O pH, o qual deve estar na faixa ótima (6,5 – 7,8);
- A composição do esgoto, a biodegradabilidade da matéria orgânica, a presença de matéria orgânica e inorgânica não biodegradável dispersa, a composição iônica e a presença de compostos inibitórios.

2. Tipo de lodo:

- Com respeito à atividade específica, sedimentabilidade e natureza da fração inerte.

3. Condições do processo aplicadas durante a partida do reator, tais como:

- O procedimento de aumento da taxa de carregamento, ou seja, o grau de sobrecarga e a conseqüente lavagem dos sólidos suspensos para fora do reator;
- A amostra de lodo usada como inóculo.

Zoetemeijer *at al* (1981) *apud* Hulshoff Pol *at al* (1983) observaram granulação na acidificação de glicose em um reator UASB para curtos tempos de residência. Para 1 hora de tempo de residência, com uma concentração de glicose de 10 Kg/m³ e 6 horas para 50 Kg de glicose/m³ também foi observado granulação. Os grânulos formados tinham 1mm de diâmetro e apresentaram-se instáveis sob condições de falta de alimento.

Segundo Sung e Dague (1995) uma importante característica do processo dos RSBA é a gradual conversão da biomassa floculenta em biomassa granular altamente ativa. No processo chamado granulação pode ser notado que os microorganismos anaeróbios tendem a aderir uns aos outros bem como às partículas suporte inorgânicas e / ou orgânicas de forma firme, densa e granular.

Dague e Sung (1995) operaram seus RSBA sob condições estáveis e gradualmente aumentaram a taxa de carregamento de DQO por longos períodos de tempo, enquanto que Randall e Dague operaram os RSBA aumentando as taxas de carregamento de DQO, tão rápido quanto possível, o que efetivamente produziu grandes porções de biomassa e pareceu ter sido selecionada uma biomassa granular.

Randall e Dague (1996), obtiveram grânulos com diâmetros máximos em cada reator de aproximadamente 2mm, 2,25mm, 1,85mm e 2,3mm. Consideraram ainda, partículas com diâmetro por volta de 0,25 a 0,8 mm, de biomassa floculenta.

Tay e Yan, (1996), operando reatores UASB com concentrações de DQO de 1000, 2000, 5000 e 10000mg/L, alcançaram grânulos com tamanhos de 2,75mm, 2,30mm, 2,40mm e 0,75mm, respectivamente. Estes autores consideraram que o início da granulação apresentou grânulos com tamanhos de 0,25mm. Cabe salientar que estes valores máximos de grânulos foram obtidos para 120 dias de experimento e os reatores apresentaram diferentes formas entre si.

Sung e Dague (1992) observaram, depois do grânulo desenvolvido nos RSBA, a eficiência do tratamento nos mesmos foi mais estável e os autores foram capazes de tratar altas taxas de carregamento de DQO comparado aos outros sistemas RSBA não granulados.

A vantagem da formação de grânulos, segundo Randall e Dague (1996), está na formação de uma colônia granular de bactérias quando comparada com um sistema bacteriano floculento, no qual bactérias individuais são dispersas aleatoriamente por todo o volume do reator.

Como as bactérias que utilizam carboidratos, produzem ácidos voláteis de cadeia longa, dióxido de carbono e íons de hidrogênio, as bactérias que utilizam os ácidos voláteis de cadeia longa estão presentes para remover os ácidos do sistema e acentuar rapidamente acentuando a degradação de carboidratos. Da mesma forma, como os ácidos voláteis de cadeia longa são convertidos a acetato, dióxido de carbono e íons de hidrogênio, as bactérias acetoclásticas metanogênicas estão presentes para imediatamente converter acetato a metano e dióxido de carbono.

Os íons de hidrogênio e dióxido de carbono são rapidamente convertidos a metano pela utilização de hidrogênio na metanogênese. A termodinâmica para o uso do substrato é melhorada em uma biomassa granular comparada com a biomassa floculenta, por causa da relativa posição física de vários grupos de bactérias em relação a outros grupos bacterianos. (Doubourgier *et al.*, 1988; Guiot *et al.*, 1990)

Com o grânulo desenvolvido, a termodinâmica continua a melhorar por causa de um crescente número de bactérias presentes dentro do mesmo. Porém, como a população metanogênica aumenta, e a porção de metano produzido também aumenta, as bolhas de biogás podem começar a quebrar partes da estrutura dos grânulos. Isto leva ao aumento da concentração de produtos intermediários de degradação, tais como ácidos voláteis, dióxido de carbono e hidrogênio. Se este processo continuar, o sistema de pH decresce até a metanogênese ser efetivamente inibida e a estabilização do substrato ser mínima.

Randall e Dague (1996), relataram que durante a realização do experimento em RSBA, baixos TRS (Tempo de Retenção de Sólidos), de 3 ou 4 dias, pareceram ter um efeito benéfico sobre a taxa de granulação nos reatores. Uma vez que a granulação foi alcançada em seus experimentos, o TRS não pareceu afetar a capacidade de carregamento de DQO para uma dada concentração significativa.

Os RSBA tendem a promover um processo de granulação pela intensa pressão durante o ciclo de descarte. O processo de descarte tende a carregar para fora os flocos pobremente sedimentados e organismos dispersos, selecionando os agregados mais rapidamente sedimentados. Assim, com o passar do tempo, a biomassa granular torna-se dominante e conduz a uma rápida sedimentação do lodo e um sistema altamente estável.

4.3.3.4 *Mistura*

O objetivo de alguns dos primeiros estudos sobre digestão anaeróbia foi avaliar os efeitos da mistura na cinética do processo (Streeter, 1973; ASCE Report, 1938 *apud* Sung e Dague, 1995). Inicialmente o trabalho concluiu que a mistura é importante e, sendo contínua, poderá garantir condições uniformes, tais como temperatura, pH e concentração do substrato no interior do reator.

Dague e McKinney (1970) relataram que a mistura sendo intensa poderá quebrar os frágeis bioflocos anaeróbios e resultar em uma pobre separação de sólidos. Foi também relatado que a mistura não necessita ser contínua. De fato, a pesquisa indicou que mistura intermitente (2 min/hora) melhorou a separação biomassa – sólidos e acima de tudo a performance do reator, baseado na eficiência de remoção de DQO.

4.3.4 *Vantagens e desvantagens do RSBAn.*

A seguir são apresentadas algumas vantagens e desvantagens dos RSBAn. Nota-se que a maioria delas dizem respeito a tecnologia dos RSB, sejam eles aeróbios ou anaeróbios.

4.3.4.1 *Vantagens*

- Efluente pode ser mantido no interior do reator pelo tempo que for necessário para alcançar os padrões de emissão exigidos (Arora *et al.*, 1985);
- RSBAn comporta-se como uma bacia equalizadora durante a fase de enchimento, podendo tolerar mais facilmente cargas de choque e vazões de pico (Silvertine e Schroeder, 1983);
- Apresenta maior flexibilidade no processo, já que o nível do líquido dentro do reator pode ser fixado a níveis mais baixos logo após a implantação do sistema quando a vazão é menor que a vazão de projeto (Arora *et al.*, 1985);

- Sistema pode ser operado como fluxo de pistão ou mistura completa, sem custos adicionais (Irvine e Bush, 1979);
- Devido as condições quase ideais de sedimentação, durante a fase de sedimentação serão evitados problemas como curto-circuito, comuns aos decantadores dos sistemas de fluxo contínuo (Irvine e Bush, 1979);
- Não há necessidade de decantador, já que o próprio RSBAn comporta-se como um decantador;
- Não há necessidade de recirculação nem de líquido, nem de sólidos já que não há descarte de lodo e o efluente é descartado após ocorrer a sedimentação dos sólidos;
- Alternância de alta e baixa concentração de DQO: num RSBAn a concentração de alimento é alta logo após a alimentação, declinando com o tempo da reação. A concentração de substrato, antes da nova fase de alimentação, é mais baixa num RSBAn do que num sistema contínuo. Desse modo, pode-se obter biofloculação/biogranulação e sedimentações melhores que em sistemas contínuos. Terá também níveis baixos de produtos orgânicos solúveis intermediários, fornecendo vantagens competitivas às bactérias formadoras de metano, pois terá uma baixa concentração de ácidos graxos voláteis (Dague *et al.*, 1992);
- Apresenta vantagens na cinética, pois para qualquer concentração de biomassa no reator, a razão alimento/microrganismo é alta logo no início da fase de reação, o que permite que altas taxas metabólicas sejam atingidas, com a conseqüente melhoria na produção de gás (Dague *et al.*, 1992);

4.3.4.2 *Desvantagens*

- RSBAn tem por característica básica uma descarga concentrada do efluente tratado, em batelada aos corpos d'água.

- Nos sistemas de tanques múltiplos há necessidade de mais equipamento, como válvulas de controle, misturadores, controladores de níveis e de tempo com microprocessadores (Arden e Lockett, 1914).

5 . METODOLOGIA

5.1 INTRODUÇÃO

Para a realização deste trabalho foi montado um sistema de Reatores Seqüenciais em Batelada Anaeróbios (RSBAn) em escala de bancada, no Laboratório de Tecnologias Ambientais, do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O trabalho experimental foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, realizada de 29/10/1997 a 05/02/1998, analisou-se o desempenho dos reatores segundo suas geometrias. Uma vez determinada qual a melhor geometria de reator, verificou-se, o desempenho dessa tecnologia variando-se os tempos de retenção hidráulica (TDH). Esta segunda etapa foi realizada entre 22/09/1998 e 09/03/1999.

5.2 ESGOTO SINTÉTICO UTILIZADO

O esgoto doméstico pode ser considerado como um complexo de baixas concentrações caracterizado por apresentar: baixa concentração de DQO; alta fração de sólidos suspensos (geralmente 50% da DQO é proveniente dos SS); temperatura relativamente baixa; grande flutuação nas taxas de carregamento hidráulico e orgânico. Estas características são particularmente relevantes no processo de tratamento anaeróbio, pois geralmente ocasionam um impacto negativo na performance do processo e/ou nos custos. (Van Lier *et al.* 2001).

Pelo fato do experimento ter sido realizado em escala de laboratório e ser necessário um volume considerável de esgoto diariamente, optou-se por utilizar um substrato sintético com composição orgânica e inorgânica similares a uma água residuária doméstica, tomando por base o esgoto sintético utilizado por Torres e Rodriguez. (1996)

A composição orgânica da água residuária sintética apresentou: 50 % da DQO como proteína; 40 % de DQO como carboidrato e os restantes 10% como lipídios.

Na produção semanal do esgoto sintético, quantidades pré-estabelecidas dos componentes orgânicos como proteína (extrato de carne), carboidrato (sacarose, amido comercial e celulose) e lipídios (azeite comestível) foram diluídas em água potável da rede de abastecimento e armazenadas em frascos de 1 litro, sendo autoclavados. A sacarose foi adicionada no composto após a autoclavagem, já que o açúcar, geralmente é consumido cru. Após o resfriamento dos frascos, estes foram colocados em geladeira a uma temperatura de 4°C.

Foi necessário, também, adicionar componentes inorgânicos, em termos de macro e micronutrientes. Como macronutrientes (sais minerais) foi utilizada uma solução de CaCO_3 numa concentração de 12 g/L. No momento da diluição do esgoto, no reservatório, era adicionado um volume de 10 ml desta solução para cada litro de esgoto.

Para fazer a solução de micronutrientes foram utilizados compostos nas seguintes concentrações: ácido nitrilotriacético (NTA) com 12,8 g/L; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 0,024 g/L; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com 0,1 g/L; H_3BO_3 com 0,01 g/L; molibdato de sódio. H_2O com 0,024 g/L; NaCl com 1 g/L; $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 0,026 g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 0,12 g/L. Desta solução, tirava-se 1ml para cada litro de esgoto.

Estas soluções foram refrigeradas a 4° C e adicionadas ao esgoto sintético, como já mencionado, no momento da diluição feita no reservatório para alimentação, juntamente com o concentrado de 1 litro dos compostos orgânicos. O esgoto foi misturado mecanicamente até completa homogeneização para o abastecimento dos reatores. A tabela 5.1 apresenta a composição média deste esgoto.

Tabela 5.1: Composição média do esgoto sintético

Parâmetro	Valor
Nitrogênio Total	42,6 mg/L
Nitrogênio Orgânico	16,5 mg/L
Amônia	25,1 mg/L como Nitrogênio
Nitrogênio Oxidado	0,5 mg/L como Nitrogênio
Ortofosfato	6,4 mg/L como Fósforo
Alcalinidade Total	200 mg/L como CaCO ₃
pH	7,5
DQO	400 mg/L

5.3 PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO

5.3.1 – Descrição

Nessa etapa foram utilizados quatro RSBAn cilíndricos com diferentes relações entre altura e diâmetro, volume de 12 litros e tempos de retenção hidráulica (TDH) iguais para todos os reatores, como mostra a tabela 5.2.

Tabela 5.2- Dados dos RSBAn na primeira etapa

<i>RSBAn</i>	<i>Diâmetro (cm)</i>	<i>Altura (cm)</i>	<i>Volume (litros)</i>	<i>Quantidade de ciclos diários</i>	<i>Duração de cada ciclo(h)</i>	<i>TDH (horas)</i>
R1.1	15	72,5	12,81	2	12	20
R2.1	20	40	12,57	2	12	20
R3.1	25	25	12,27	2	12	20
R4.1	30	17,5	12,37	2	12	20

Cada reator formou um sistema independente, a prova de ar, sendo composto pelo próprio reator em acrílico; canalizações para alimentação do afluente e descarte do efluente tratado; reservatório para a alimentação feita por gravidade; sistema de aquecimento, utilizando um termostato agitador para aquecer a água destinada a passar

pelas mangueiras enroladas nos reatores, mantendo, assim, a temperatura interna dos mesmos, constante em 35°C; três portas para sondas de pH, redox e condutividade (no corpo do reator) e transmissores / calibradores para o pH, redox e condutividade.

Na tampa de cada reator foi colocado um septo para ser possível a coleta de gases. Esta coleta foi feita por meio de uma seringa, para análise da composição do mesmo, via cromatografia.

O conteúdo dos reatores foi mantido em mistura por um sistema mecânico acionado por temporizadores programados para ligarem e desligarem a partir de tempos pré-fixados de reação, sedimentação e descarte do efluente.

Os parâmetros redox, pH e condutividade foram monitorados continuamente com os dados correspondentes sendo recebidos diretamente no computador como descrito mais adiante no item 5.5. Este monitoramento foi incorporado aos reatores, somente no final desta primeira etapa.

5.3.2 Condições Operacionais

Os reatores foram operados com Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) igual a 20 horas, resultantes de dois ciclos diários de 12 horas cada um. Cada ciclo teve um tempo de descarte de 30 minutos e enchimento de 15 minutos seguido por um período de reação de 9 horas e uma sedimentação de 2 horas.

Os RSBA foram alimentados a partir de um reservatório com um volume de trabalho de 24 litros, por gravidade, onde era feita a diluição do esgoto concentrado. No interior do reservatório o esgoto era agitado mecanicamente através de um conjunto composto por misturador e controlador de velocidade, para garantir a homogeneidade do afluente durante a alimentação.

Cada reator foi operado com volume útil de 10 litros sendo abastecido com 6 litros, já que 4 litros eram conservados no interior do reator proveniente do ciclo anterior.

Como o objetivo era o de manter o máximo de sólidos no interior dos reatores, não houve nenhuma rotina de descarte de lodo.

Para fins de inoculação, em cada reator foram colocados 500 mL de lodo proveniente de um UASB tratando o efluente de uma fábrica de gelatina, localizada próximo a Porto Alegre. Tudo foi feito de modo a obter uma concentração de sólidos voláteis totais dentro do reator aproximadamente igual a 2500 mg/L, quando atingido o volume de trabalho.

A figura 5.1 representa esquematicamente as fases distintas para cada ciclo independente de sua geometria ou tempo de retenção hidráulico (TDH).

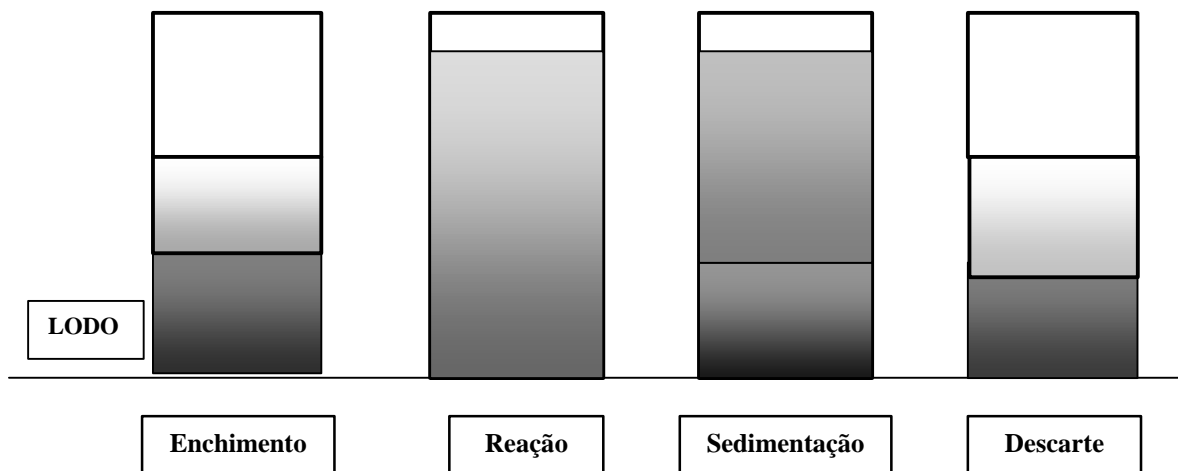


Figura 5.1: Fases de um ciclo do reator sequencial em batelada.

A figura 5.2 mostra o experimento montado em escala de bancada.



Figura 5.2 – Reatores R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1 (posicionados da esquerda para a direita, respectivamente) em pleno estado de reação, com sistema de aquecimento externo aos mesmos, com alimentação por gravidade e descarte manual.



Figura 5.3: Complexo da 1ª etapa do experimento composto por: tanque de aquecimento (abaixo da bancada); bomba para circulação da água quente pelas mangueiras (abaixo da bancada e ao redor dos reatores); controladores de velocidade da agitação interna dos reatores (a cima da bancada, abaixo de cada reator); reservatório de alimentação por gravidade (direita, a cima da bancada).



Figura 5.4: Sistema de medição de gás por deslocamento de coluna d'água.

5.4 SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO

5.4.1 – Descrição

Para a segunda etapa foram construídos mais dois reatores de mesma geometria do reator R4.1 da etapa anterior, uma vez que essa geometria revelou-se a melhor como será visto no próximo capítulo. Portanto, essa etapa foi composta por três reatores, com relação altura/diâmetro idênticas entre si, volume de 12 litros e com diferentes tempos de retenção hidráulica como mostrado na tabela 5.3.

Foram escolhidos TDH menores comparados ao da primeira etapa, para verificar a viabilidade de se tratar maiores volumes de efluente diariamente.

Nesta fase os reatores foram operados de forma idêntica a primeira, diferenciando apenas o sistema de alimentação onde foram utilizadas bombas peristálticas.

Tabela 5.3- Dados dos RSBAn na segunda etapa

<i>RSBAn</i>	<i>Diâmetro (cm)</i>	<i>Altura (cm)</i>	<i>Volume (litros)</i>	<i>Quantidade de ciclos diários</i>	<i>Duração de cada ciclo (horas)</i>	<i>TDH (horas)</i>
R1.2	30	17.5	12	6	4	7 horas
R2.2	30	17.5	12	4	6	10 horas
R3.2	30	17.5	12	3	8	13 horas

O conteúdo do reator foi misturado por um sistema mecânico acionado automaticamente por um sistema de controle que será descrito no item 5.5, ligando e desligando a partir de tempos pré-fixados de reação e sedimentação. Nesta segunda etapa do experimento foram utilizadas 6 bombas peristálticas, sendo 3 para abastecer os reatores com o afluente e 3 para descartar o efluente dos mesmos.

Todos os RSBAn foram conectados a um sistema de aquisição de dados e controle (AD & C) composto por um computador, uma interface analógica digital, terminais para conexão e cabos coaxiais blindados, sendo este sistema comandado por um software de controle. Os parâmetros redox, pH e condutividade foram monitorados continuamente com os dados correspondentes sendo recebidos diretamente no computador.

5.4.2 Condições Operacionais.

Como já mencionado anteriormente, os RSBAn foram operados com TDH de 7, 10 e 13 horas, respectivamente para os reatores R1.2, R2.2 e R3.2.

Nesta etapa os reatores foram completamente automatizados. O sistema de controle utilizado baseou-se na utilização de controladores programáveis interligados por uma rede Profibus.

Os controladores possuíam 4 entradas analógicas e 4 saídas digitais, estas últimas capazes de acionar as bombas e os agitadores, conforme a programação do experimento.

Os eletrodos utilizados (pH, redox, condutividade) apresentavam como característica a alta impedância, ou seja, facilmente sofriam influência ou interferência de outros sensores ou equipamentos, sendo necessário a utilização de amplificadores isoladores para garantir a integridade dos sinais medidos.

Cada reator possuía um controlador associado, que realizava as medidas correspondentes e acionava os diversos dispositivos. Estas medidas, por sua vez, eram transmitidas, através da rede, a um microcomputador, onde foram armazenadas e visualizadas. O microcomputador rodava um programa aplicativo onde se podia configurar os tipos de sensores conectados, a taxa de gravação, o tempo e a frequência dos acionamentos.

Desta forma a alimentação, o período de reação, a sedimentação e o descarte foram comandados pelo sistema de controle e o monitoramento de pH, redox e condutividade foi realizado pelo sistema de aquisição de dados.

Cada reator foi abastecido em 17 minutos e o efluente descartado em 10. O esgoto afluente foi estocado em reservatório com capacidade de armazenar os 70 L necessários para um dia de abastecimento, pois nesta etapa, havia mais alimentações diárias a serem feitas. O esgoto foi mantido em agitação constante, como na primeira etapa, através de um conjunto composto por misturador e controlador de velocidade.

O afluente foi adicionado aos reatores por meio de bombas peristálticas sendo o efluente descartado da mesma forma. Cada reator foi operado com volume útil de 7 litros sendo que 2,8 litros permaneciam no interior dos reatores e 4,2 litros eram abastecidos e retirados após reação e sedimentação, não havendo descarte de lodo.

Cada reator foi inoculado com 1000 mL de lodo de mesma origem que a primeira etapa, obtendo-se assim, uma concentração de sólidos voláteis totais de aproximadamente 5000 mg/L .

Na tabela 5.4 são apresentados os tempos de cada etapa dos ciclos dos reatores.

Tabela 5.4 – Relação temporal das etapas dos ciclos

RSBAn	Quantidade de ciclos diários	Tempo de abastecimento por ciclo	Tempo de agitação/reação por ciclo	Tempo de sedimentação por ciclo	Tempo de descarte por ciclo
R1.2	6	17 minutos	3h e 30 minutos	30 minutos	10 minutos
R2.2	4	17 minutos	5h e 30 minutos	30 minutos	10 minutos
R3.2	3	17 minutos	7h e 30 minutos	30 minutos	10 minutos

A figuras 5.5 e 5.6 mostram a segunda etapa do experimento em escala de bancada.

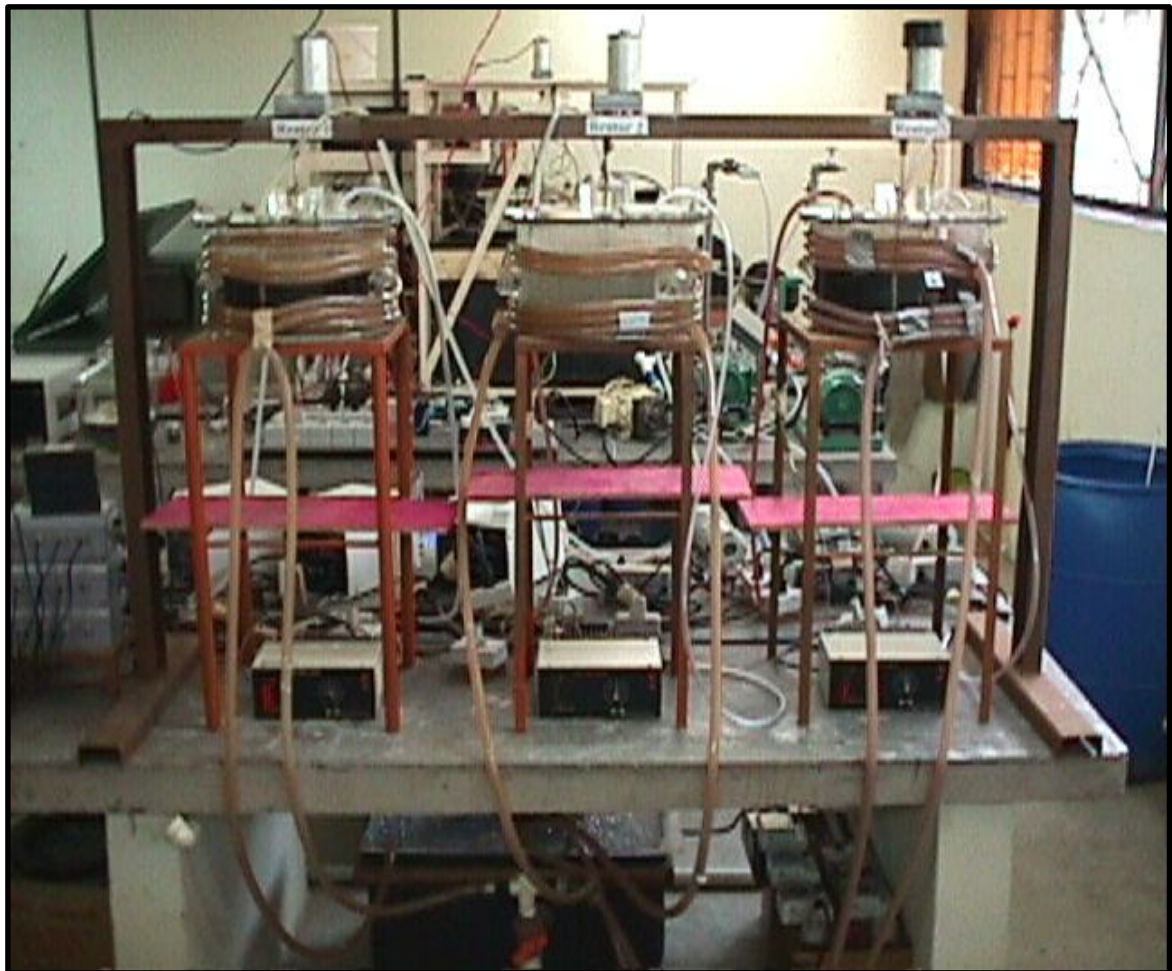


Figura 5.5 – Reatores R1.2 (esquerda) e R3.2 (direita) em fase de reação e reator R2.2 (centro) em fase de sedimentação.



Figura 5.6 – Três bombas peristálticas para alimentação (direita) e três bombas peristálticas para descarte (esquerda); reservatório com sistema de agitação para evitar sedimentação de macro e micro nutrientes; termostato para controle da temperatura da água de circulação para o aquecimento dos reatores (abaixo da bancada).

Nesta etapa houve modificações, referentes à técnica operacional apenas na alimentação que passou a ser feita, não mais por gravidade, mas sim por meio de bombas peristálticas para a alimentação e descarte do efluente tratado como já mencionado anteriormente, podendo ser observado na figura 5.6 e referente à automação da operação que deixou de ser manual.

5.5 AMOSTRAGEM E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As coletas de amostras de todos os reatores, tanto na primeira etapa quanto na segunda, foram feitas duas vezes por semana, sempre nas terças-feiras e quintas-feiras.

As amostras do afluente e do efluente destinadas a determinação de DQO, NTK e amônia, foram preservadas com 2 mL/L de ácido sulfúrico concentrado e após estocadas em geladeira a 4°C. Na realização da análise de DQO foram usadas amostras filtradas e não filtradas.

As amostras para a cromatografia iônica foram filtradas e preservadas em geladeira a 4°C. Para a cromatografia gasosa, as amostras destinadas a análises de ácidos voláteis eram também preservadas em geladeira a 4°C, sendo que as análises de gases eram feitas imediatamente após suas coletas.

Para as demais análises físico-químicas, as amostras eram apenas mantidas em geladeira a 4°C ou realizadas logo após a coleta como no caso da alcalinidade e acidez. Nas demais análises, as amostras eram estocadas no máximo por 7 dias.

As medições de pH foram realizadas por eletrodo combinado de vidro, pelo sistema AgCl com barreira iônica, marca Digimed modelo DMC-V1, com a seguinte descrição técnica: faixa de temperatura de 0 a 100°C; faixa de medição de 0 a 14 pH; referência de escoamento por difusão; conector BNC; aplicação em meio aquoso.

As medidas de redox foram realizadas por eletrodo combinado de pH, tipo anel de platina, escoamento ou difusão com cerâmica pontual ou anular. Aplicação em potencial redox para processo ou laboratório marca Digimed, modelo DMR-CP1.

As medidas de condutividade foram realizadas por célula de condutividade marca Digimed, modelo DMC-010, em platina com corpo de vidro, constante em célula $K=1\text{cm}^{-1}$ para aplicações gerais.

As análises da composição dos gases foram feitas no cromatógrafo gasoso Varian 3700, coluna 80/100 Chromosorb 102 MR 70938, com detector de condutividade térmica, gás de arraste Hélio, a partir de amostras coletadas manualmente.

As análises de ácidos voláteis foram realizadas no cromatógrafo gasoso Varian 3700, coluna 60/80 Carbowax 20M/0,1% H₃PO₄, detector FID, gás de arraste Hélio.

As análises de íons foram realizadas no cromatógrafo iônico Dionex DX-120, integrador 4400, coluna Dionex ionpac AS 4A-SC4mm, vazão do eluente 2mL/min., eluente utilizado: 1,8 mM Na₂CO₃, 1,7 mM NaHCO₃.

As análises de ácidos graxos voláteis (AGV) foram feitas com referência a Supelco, INC. GC Bulletin 751G e a de gases 760D.

As amostragens realizadas durante o perfil de um ciclo no final dos dois experimentos, foram realizadas em tempos pré-determinados. Como em Reatores Seqüenciais em Batelada Anaeróbios ocorrem altas taxas de degradação no início da reação, foram feitas coletas mais freqüentes nesta fase, sendo espaçadas mais ao final do ciclo.

Os parâmetros que exigiam análises imediatas, assim eram feitas. Para os que não necessitavam tanta rapidez, as amostras eram preservadas e refrigeradas para posterior análise.

Todas as análises físico-químicas das amostras coletadas na entrada e na saída dos reatores foram feitas seguindo as recomendações do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19º edição. Os métodos específicos são apresentados na tabela 5.5.

Além dessas análises duas determinações especiais foram realizadas. São elas: atividade metanogênica específica (AME) e determinação do tamanho do grânulo do licor.

Tabela 5.5 : Análise segundo o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19º edição.

ANÁLISES	REFERÊNCIA
Alcalinidade Total	2320 B
Acidez	2310 B
Demanda Química de Oxigênio	5220 C
Fosfato	4110 A
pH	4500 – H ⁺ B
Nitrito	4500 – NO ₂ C
Nitrato	4500 – NO ₃ C
Nitrogênio Amoniacal	4500 – NH ₃ B/E
Nitrogênio Total Kjeldahl	4500 – N _{org} B
Sólidos Suspensos Totais	2540 D
Sólidos Suspensos Voláteis	2540 E
Redox	2580 – B
Condutividade	2510 – B

5.5.1 DESCRIÇÃO DO TESTE DE ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME)

Os procedimentos para a determinação da atividade metanogênica específica para cada amostra de lodo retirada dos reatores seguiram as recomendações encontradas em Monteggia (1991). A seguir são apresentados os principais parâmetros e condições do teste:

Substrato: acetato de sódio com concentração inicial de 2g Hac/L.

Biomassa: 2 – 5 g SSV/L

Água de diluição + nutrientes:KH₂PO₄ : 1,5 g/LK₂HPO₄ : 1,5 g/LNH₄Cl : 0,5 g/LNa₂S.7H₂O : 0,05g/L

Extrato de levedura: 0,2 g/L

pH inicial: 6,8

Temperatura : 35°C

O teste de AME consiste em se avaliar a capacidade das bactérias metanogênicas em converter substrato orgânico em metano e gás carbônico. Dessa forma, a partir de quantidades conhecidas de biomassa (g SVT) e de substrato (g DQO), e sob condições estabelecidas, pode-se avaliar a produção de metano ao longo do período de teste. A AME é então calculada a partir das taxas de produtividade máxima de metano (mLCH₄/g SVT.h ou g DQO_{CH₄}/g SVT.d) como descrito a seguir.

A partir das análises feitas via cromatografia gasosa dos gases coletados durante a atividade metanogênica nos momentos em que foram registrados os picos de produção de gás, escolhe-se a equação de melhor se ajuste para a curva do percentual de CH₄ .

Estas curvas e equações estão presentes no capítulo dos resultados e discussões.

A incógnita da referida equação diz respeito ao tempo em horas, que cada pico de produção de gás foi registrado. Com isto tem-se o valor de % CH₄ que será multiplicado pelo volume descarregado de gás em cada pico.

Desta forma tem-se o volume de CH₄ em cada pico, obtendo-se a produção de gás acumulada. Pelo intervalo de maior declividade do gráfico da produção de gás é possível o cálculo da AME da seguinte forma:

$$AME = \frac{V_{CH_4}}{SVT.t}$$

Onde:

VCH₄: volume de gás metano.

t: intervalo de tempo da maior declividade.

SVT: Sólidos Voláteis Totais do lodo (g/L).

Para o desenvolvimento do teste foi utilizada a seguinte metodologia:

1. Determinar a quantidade de sólidos voláteis presentes no lodo a ser analisado (gSVT/L);
2. Colocar as quantidades pré-estabelecidas de lodo nos frascos de reação, preferencialmente de 12 a 24 horas antes do início do teste, visando a adaptação do mesmo às condições do teste. Utilizaram-se frascos de reação de 500 mL e temperatura de 35°C para o desenvolvimento do teste;
3. Adicionar aos frascos de reação quantidades determinadas da solução tampão e de nutrientes, a fim de se obter concentrações finais da mistura (lodo + solução + substrato) em torno de 2,0 g SVT/L. O volume final da mistura deverá ocupar 90% do volume do frasco de reação (450 mL).
4. Antes de se adicionar o substrato, deve-se proceder a purga do oxigênio presente no frasco, utilizando-se nitrogênio gasoso durante 5 minutos aproximadamente;
5. Adicionar o substrato aos frascos de reação, nas concentrações desejadas (2,0gDQO/L);
6. Ligar o dispositivo de mistura dos frascos de reação;
7. Registrar os volumes de biogás produzido, em cada intervalo de tempo, ao longo do período de teste (mL/h). A determinação da concentração de metano no biogás foi feita por cromatografia.

A determinação da AME foi realizada em um respirômetro anaeróbio monitorando-se continuamente a taxa de produção de biogás por meio de uma interface digital acoplada a um computador o qual continha um software para o processamento e visualização dos resultados.

5.5.2 MÉTODO PARA MEDIÇÃO DO TAMANHO DO GRÂNULO DO LICOR

A granulação do lodo pode ser medida pela determinação da média do tamanho das partículas de lodo ao longo do tempo. A média do tamanho das partículas é calculada pela equação seguinte, em que é medida a distribuição da biomassa sobre uma base volumétrica (Randall e Dague, 1996):

$$d_{\text{avg}} = (\sum(d_i^3)/n)^{1/3}$$

Onde:

n = número de partículas analisadas

di = diâmetro da partícula individual

Como di é uma medida do volume da partícula, então d_{avg} é uma média do diâmetro da partícula baseado na distribuição do volume da mesma.

A análise foi feita em microscópio invertido da marca Olympus IX70 com ocular de escala micrométrica. Colocou-se 5mL de amostra de lodo de cada reator da 2ª etapa do experimento (R1.2, R2.2, R3.2) em uma câmara de sedimentação podendo-se, assim, analisar a quantidade e tamanho dos grânulos da biomassa.

5.6 MANUTENÇÃO DO EXPERIMENTO.

5.6.1 Limpeza e calibração das sondas de pH, condutividade e redox.

A manutenção preventiva das sondas resume-se à limpeza dos eletrodos e calibração periódica com as soluções tampão.

A limpeza dos eletrodos foi feita com água destilada. Como a membrana do eletrodo de pH é extremamente sensível, a limpeza foi feita de modo a evitar qualquer tipo de atrito com partículas abrasivas. Este procedimento foi seguido para os eletrodos de condutividade e redox.

Quanto à calibração periódica, visto ser a degradação dos eletrodos uma função das variáveis do processo, tentou-se determinar intervalos em função da precisão exigida e de forma a não prejudicar o andamento do experimento, já que a retirada das sondas dos reatores impossibilitava a operação dos mesmos até que as mesmas fossem recolocadas e devidamente vedado o orifício onde estas eram inseridas, pois os orifícios localizavam-se a um nível bem abaixo do volume de trabalho dos reatores.

6.RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 – INTRODUÇÃO

Para melhor identificação e definição dos reatores e da etapa experimental a que pertencem, os mesmos foram nomeados para a 1º etapa como R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1 e para a 2º etapa como reatores R1.2, R2.2 e R3.2. Os resultados e particularidades de cada etapa serão vistos separadamente. A análise de alguns resultados e discussões serão feitas conjuntamente para as duas etapas.

6.2 – 1ª ETAPA

6.2.1 – Generalidades

Nesta etapa os reatores foram operados manualmente. Isto foi possível por apresentarem apenas 2 ciclos diários dando condições da presença de alguém a cada alimentação e descarte. Desta maneira, o maior problema encontrado foi a falta de energia elétrica que poderia prejudicar a eficiência dos reatores devido a falta de aquecimento dos mesmos.

Porém, pode-se dizer que nesta etapa não ocorreram problemas significativos que pudessem causar danos graves a estabilização da biomassa e, por conseguinte, a degradação da matéria orgânica. Desta forma, qualquer deficiência que ocorreu no experimento foi amortecida.

6.2.2 – Resultados diários

A tabela 6.1 apresenta os resultados em termos de valores médios da primeira etapa do experimento, bem como valores de desvio padrão, mínimos, máximos e número de determinações.

Tabela 6.1: Estatística básica da primeira etapa do experimento

		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	N
Afluente	DQO Total (mg/L)	436,08	42,30	372,00	524,13	26
	SS (mg/L)	94,42	27,57	26,00	118,00	12
	NTK Total (mg/L)	34,45	2,74	30,00	40,80	23
	pH	6,93	0,44	6,20	7,65	26
	Alcal. (mg CaCO ₃ /L)	109,06	12,36	79,65	129,40	26
R1.1	DQOe Total (mg/L)	111,29	50,50	35,43	257,50	26
	DQOe Filtrada (mg/L)	64,49	19,40	32,00	116,60	25
	SSe (mg/L)	28,50	31,13	2,00	94,00	12
	NTKe Total (mg/L)	33,27	8,18	27,24	68,70	23
	pHe	6,97	0,17	6,74	7,27	26
	Alcal. e (mg CaCO ₃ /L)	242,38	21,66	219,75	333,00	26
	ST licor (mg/L)	4612,12	1889,72	1522,00	6648,00	17
	SVT licor (mg/L)	3747,88	1724,40	1040,00	5706,00	17
R2.1	DQOe Total (mg/L)	83,74	31,20	38,65	184,30	26
	DQOe Filtrada (mg/L)	53,29	18,50	22,25	84,50	26
	SSe (mg/L)	24,64	20,29	3,00	61,00	11
	NTKe Total (mg/L)	31,50	8,94	24,40	68,90	23
	pHe	6,94	0,15	6,70	7,25	26
	Alcal. e (mg CaCO ₃ /L)	246,99	22,07	219,00	318,00	26
	ST licor (mg/L)	3755,76	854,20	2498,00	5368,00	17
	SVT licor (mg/L)	2980,71	833,41	1882,00	4634,00	17
R3.1	DQOe Total (mg/L)	74,10	26,56	29,00	126,00	26
	DQOe Filtrada (mg/L)	53,35	16,80	22,25	83,40	25
	SSe (mg/L)	18,75	15,26	N.D.	47,00	12
	NTKe Total (mg/L)	30,47	8,18	24,34	63,00	23
	pHe	6,89	0,19	6,70	7,42	26
	Alcal. e (mg CaCO ₃ /L)	241,62	20,33	207,00	290,60	26
	ST licor (mg/L)	5198,12	1037,58	2024,00	6444,00	17
	SVT licor (mg/L)	4284,59	938,43	1500,00	5610,00	17
R4.1	DQOe Total (mg/L)	71,04	22,70	39,56	133,50	25
	DQOe Filtrada (mg/L)	51,92	18,43	25,50	88,00	25
	SSe (mg/L)	16,67	12,91	1,00	40,00	12
	NTKe Total (mg/L)	31,45	8,58	24,63	67,90	23
	pHe	6,96	0,24	6,63	7,63	26
	Alcal. e (mg CaCO ₃ /L)	241,92	22,50	204,11	284,57	26
	ST licor (mg/L)	4905,40	742,53	2864,00	5784,00	17
	SVT licor (mg/L)	4043,53	691,91	2110,00	5136,00	17

OBS: e – efluente

Os valores de alguns parâmetros na composição média do esgoto sintético pretendido diferiram um pouco do esgoto sintético obtido no laboratório devido à precipitação de algumas substâncias como o carbonato de cálcio, ocasionando, assim, no momento da coleta, uma amostragem com concentração menor destes nutrientes.

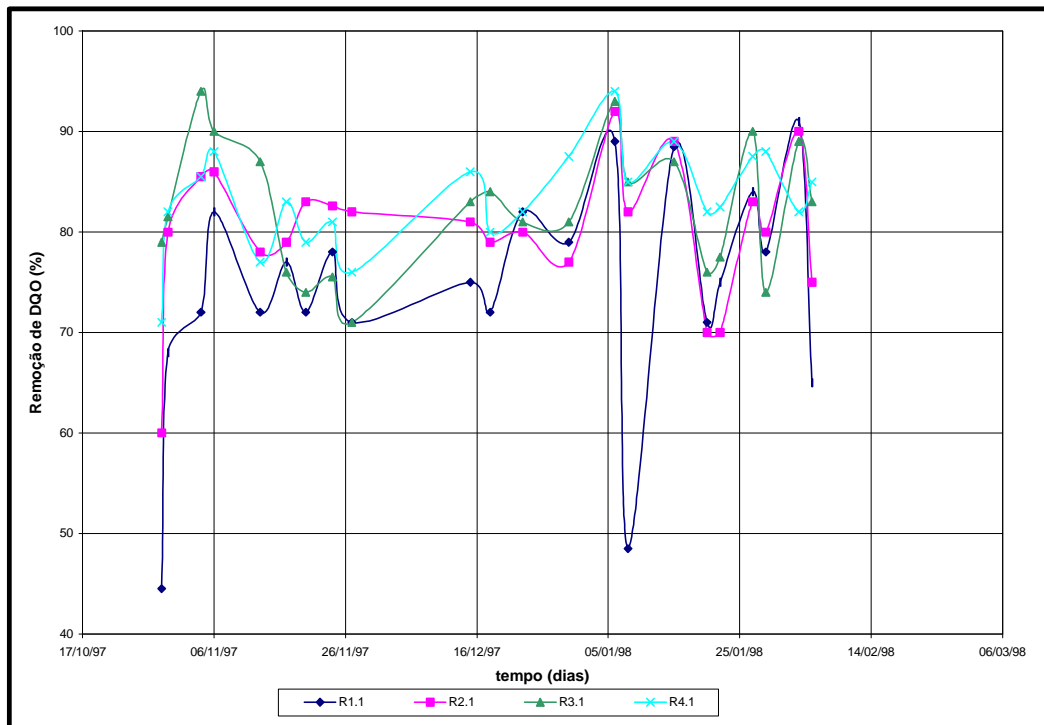


Figura 6.1: Eficiência de remoção de DQO para os quatro RSBA

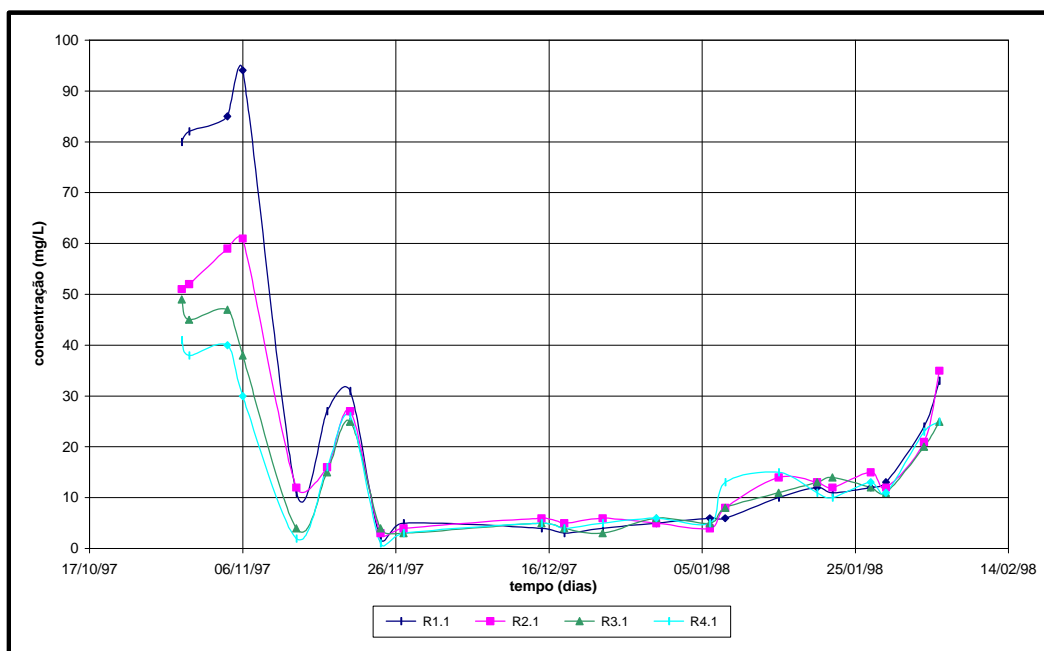


Figura 6.2: Remoção de SS para os quatro RSBA

A partir de um exame dos valores de DQO e de Sólidos Suspensos (SS), afluente e efluente, constantes da Tabela 6.1, em conjunto com as Figuras 6.1 e 6.2, constata-se que

após um período inicial de aclimação, obtiveram-se boas remoções para ambos os parâmetros. Além disso, é óbvia a predominância dos reatores com uma menor relação altura/diâmetro, sobressaindo-se o RSBA_n R4.1, sobre os demais. Foram obtidas remoções de DQO e de SS maiores que 85% e 80%, respectivamente. Estas remoções propiciaram efluentes com valores tão baixos quanto 40 e 1 mg/L, respectivamente. Sung e Dague (1995) obtiveram resultados similares em seus experimentos.

Nas figuras 6.3 e 6.4 são apresentados os dados relativos a amônia e ao NTK. Como eram esperadas para ambientes anaeróbios, as formas reduzidas de nitrogênio poucas alterações sofreram. As pequenas alterações ocorridas podem ser explicadas pelo fenômeno de síntese bacteriana.

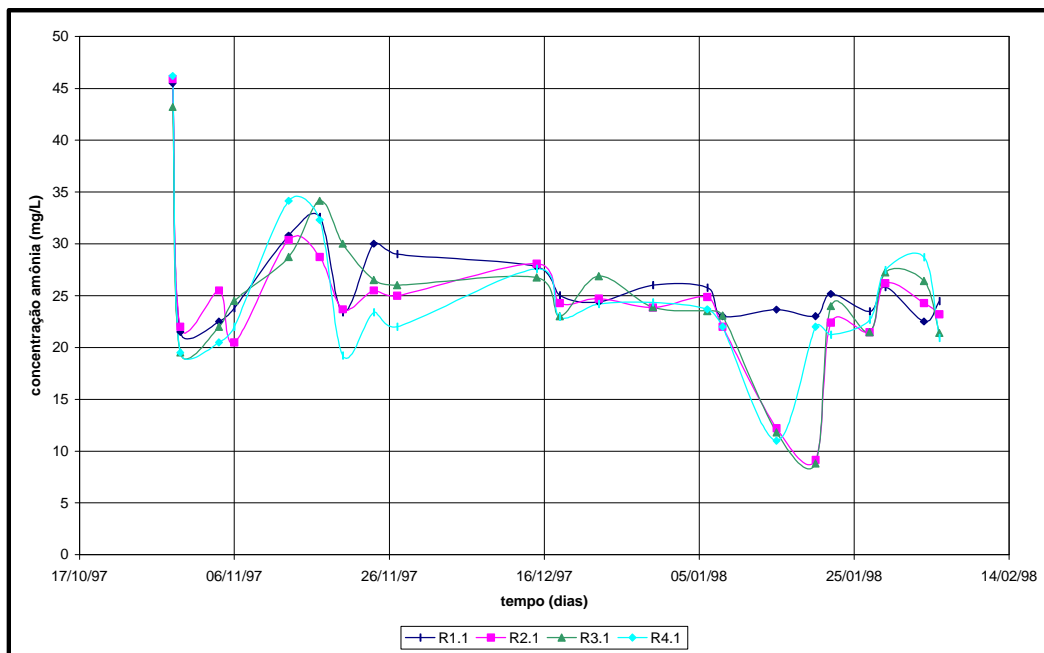


Figura 6.3: Concentração de amônia nos quatro RSBA_n

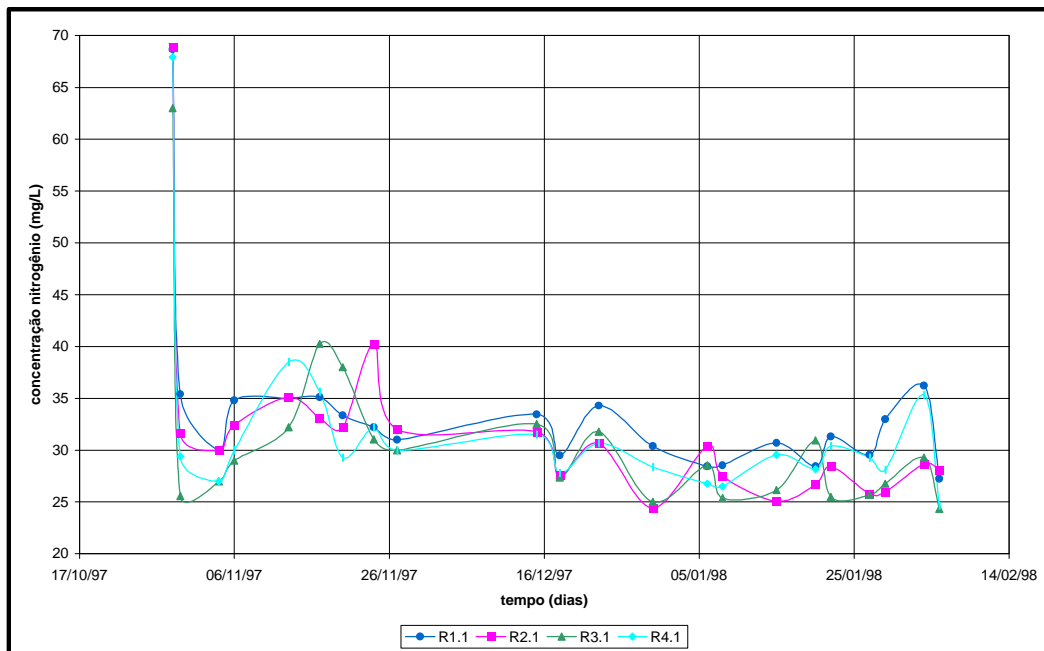


Figura 6.4: Concentração de nitrogênio nos quatro RSBAn

Cabe salientar que as concentrações do afluente sintético para amônia e nitrogênio são aproximadamente de 25 mg/L e 43 mg/L, respectivamente. A amônia presente no efluente dos reatores encontra-se principalmente na forma de íon (NH_4^+), pois na faixa usual de pH, próximo a neutralidade, a amônia apresenta-se na forma ionizada.

Analisando-se os resultados obtidos nos reatores da 1ª etapa (ver figura 6.5), verifica-se que o pH manteve-se na faixa de 6,6 a 7,5, ou seja, na faixa tolerável para o processo anaeróbico. Como as bactérias produtoras de metano têm um crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4, embora consiga-se estabilidade na formação de metano numa faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8,0, pode-se, a princípio, supor que elas tiveram plenas condições de se desenvolverem.

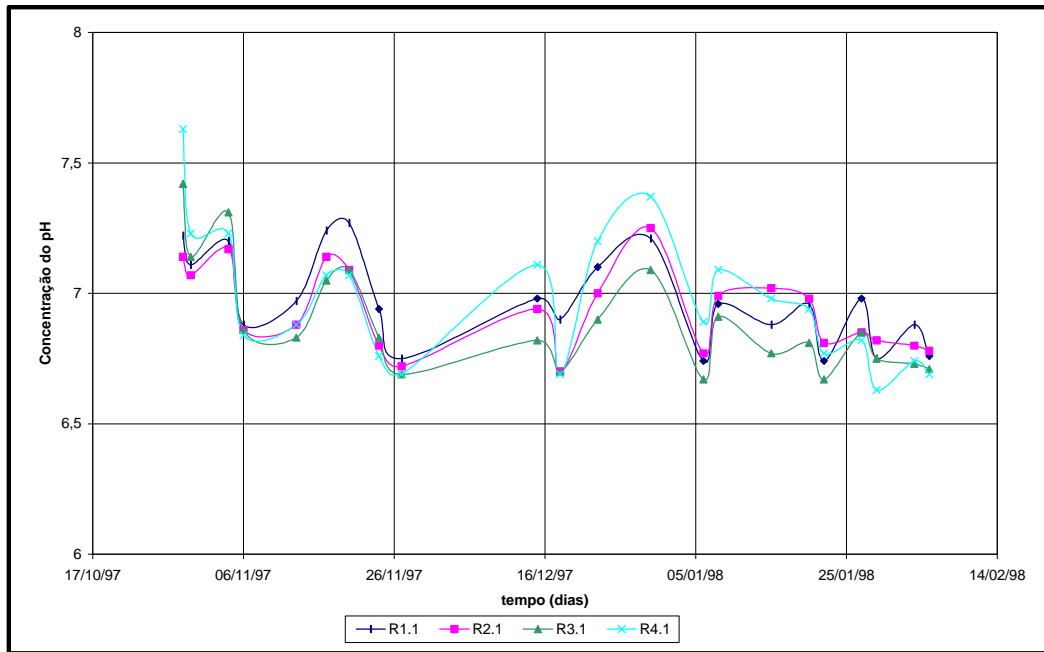


Figura 6.5: Valores do pH nos reatores R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1.

Pelos valores apresentados na Tabela 4.2 onde constam as faixas ótimas de pH para a degradação de diferentes substratos, vê-se que os valores de pH no processo de tratamento dos reatores abrangeram todas as faixas necessárias para a degradação dos substratos em estudo.

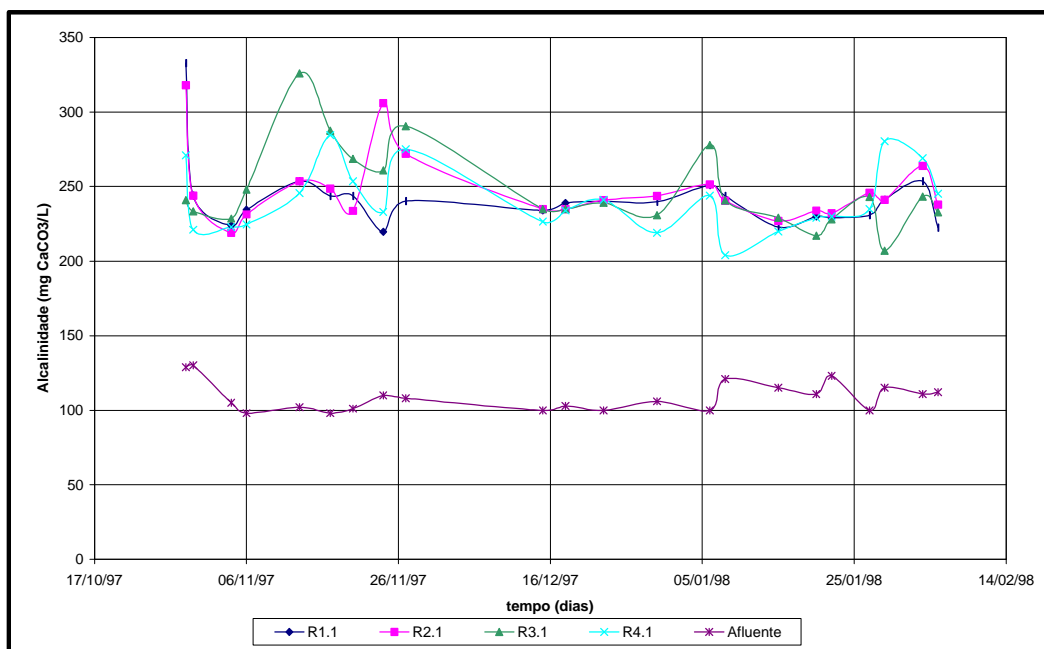


Figura 6.6: Desenvolvimento da alcalinidade dos reatores R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1.

Efetuada-se as determinações das parcelas da alcalinidade bicarbonato e da alcalinidade dos ácidos voláteis separadamente, de acordo com Ripley *et al.* (1986), constata-se que todos os quatro reatores obtiveram uma relação $AI/AP \leq 0,3$, provando condições estáveis de operação dos mesmos.

Ainda vinculou-se a maior eficiência do reator R4.1 a uma maior viabilidade do seu lodo, como pode ser comprovado pelo exame da Figura 6.7, onde são apresentados os sólidos voláteis do lodo, expressos como porcentagem dos sólidos totais.

Verificou-se que os tempos necessários para a estabilização do processo anaeróbio, em reatores seqüenciais em batelada, são menores do que os necessários para outras tecnologias, talvez devido à sobrecarga a cada batelada, acelerando o processo de estabilização da biomassa.

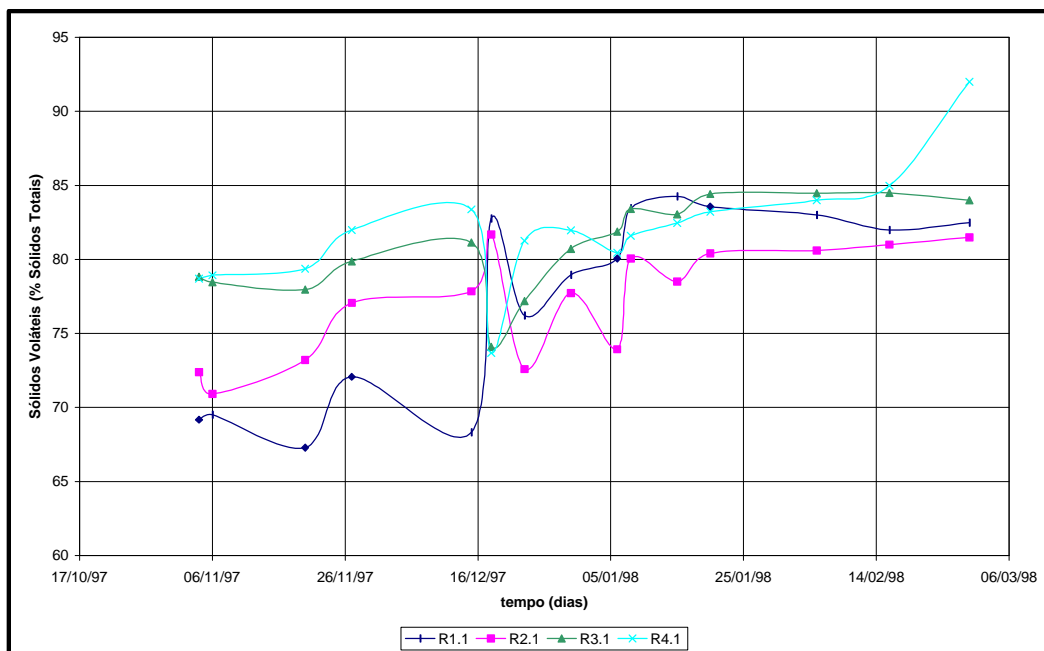


Figura 6.7: Sólidos voláteis do lodo (% dos sólidos totais)

6.2.3 – Resultados dos perfis horários

Como os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato, pode-se analisar nas figuras 6.8, 6.9, 6.10 e 6.11 dos perfis

realizados nos quatro reatores, que ocorreu um acréscimo pontual de ácido acético acompanhado de um ligeiro decréscimo também pontual no valor do pH.

Segundo Chernicharo (1997), isto pode ser explicado porque durante a formação dos ácidos acéticos e propiônico, uma grande quantidade de hidrogênio é formada, fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça. Há, porém duas maneiras pelas quais o hidrogênio é consumido no meio: através das bactérias metanogênicas, que utilizam hidrogênio e dióxido de carbono para produzir metano e através da formação de ácidos orgânicos, tais como propiônico e butírico, ácidos estes formados através da reação do hidrogênio com dióxido de carbono e ácido acético. Este fato é comprovado pela elevação do pH no decorrer do processo em todos os reatores (1ª e 2ª etapas) independente do seu TDH.

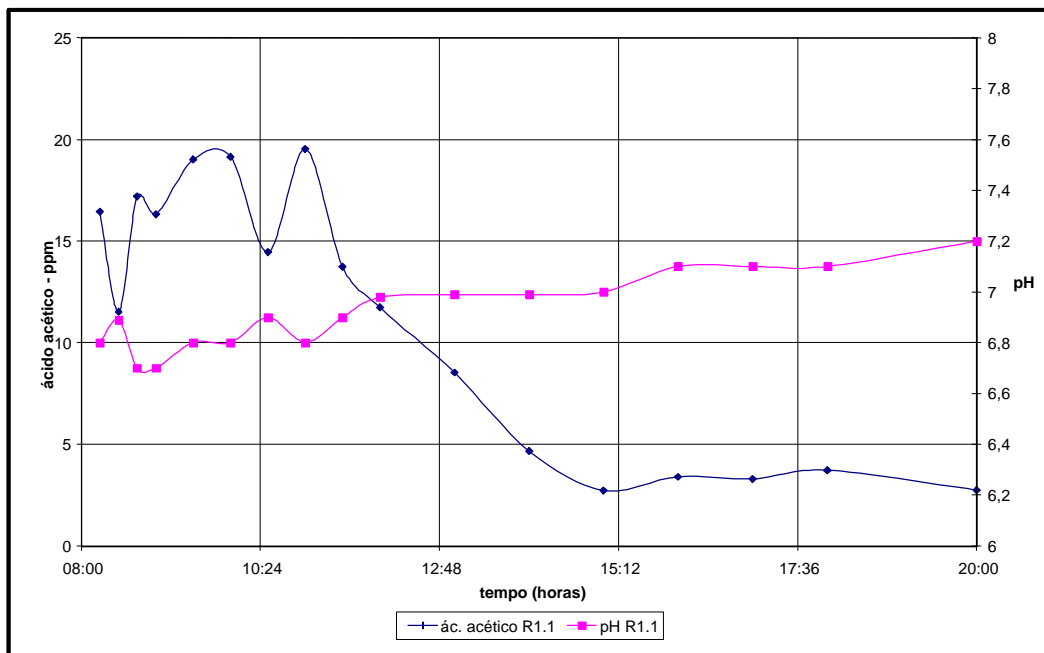


Figura 6.8: Relação ácido acético X pH do perfil do R1.1

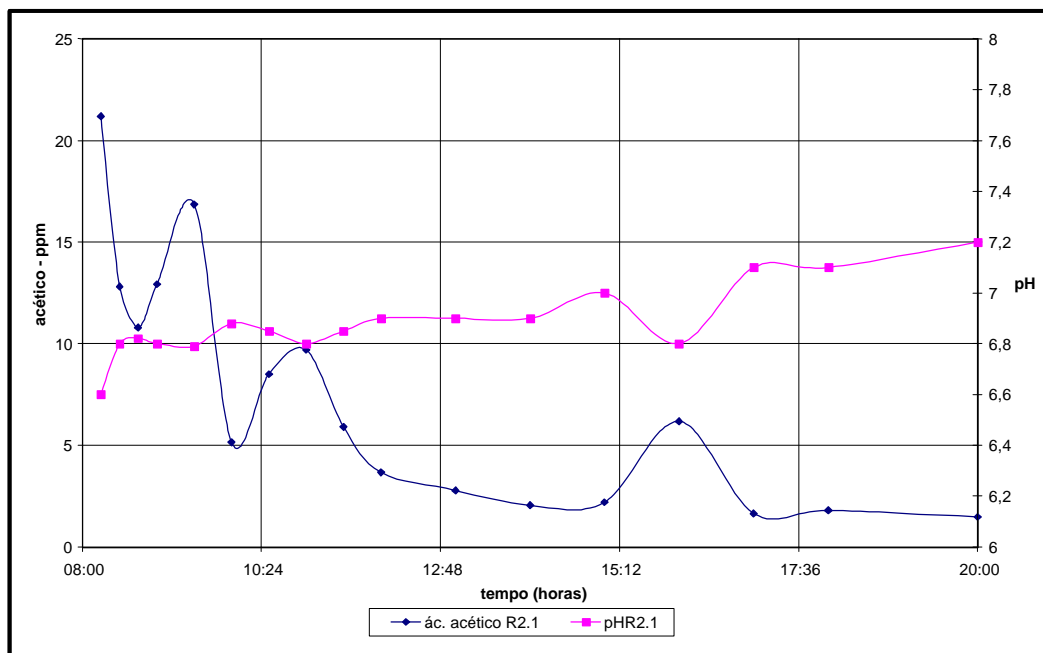


Figura 6.9: Relação ácido acético X pH do perfil de R2.1

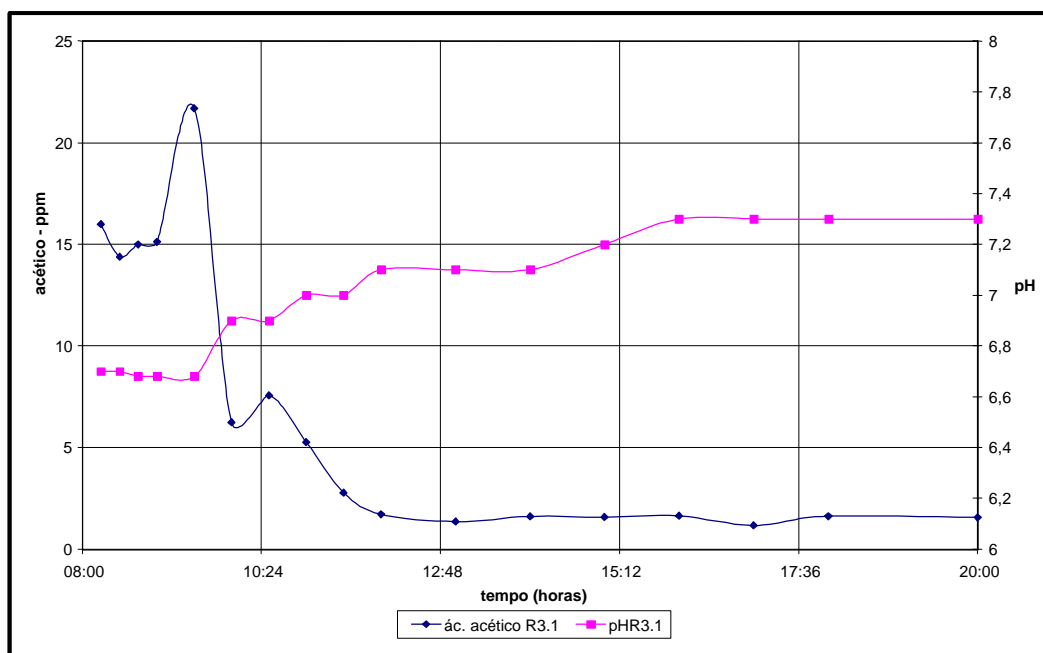


Figura 6.10: Relação ácido acético X pH do perfil do R3.1

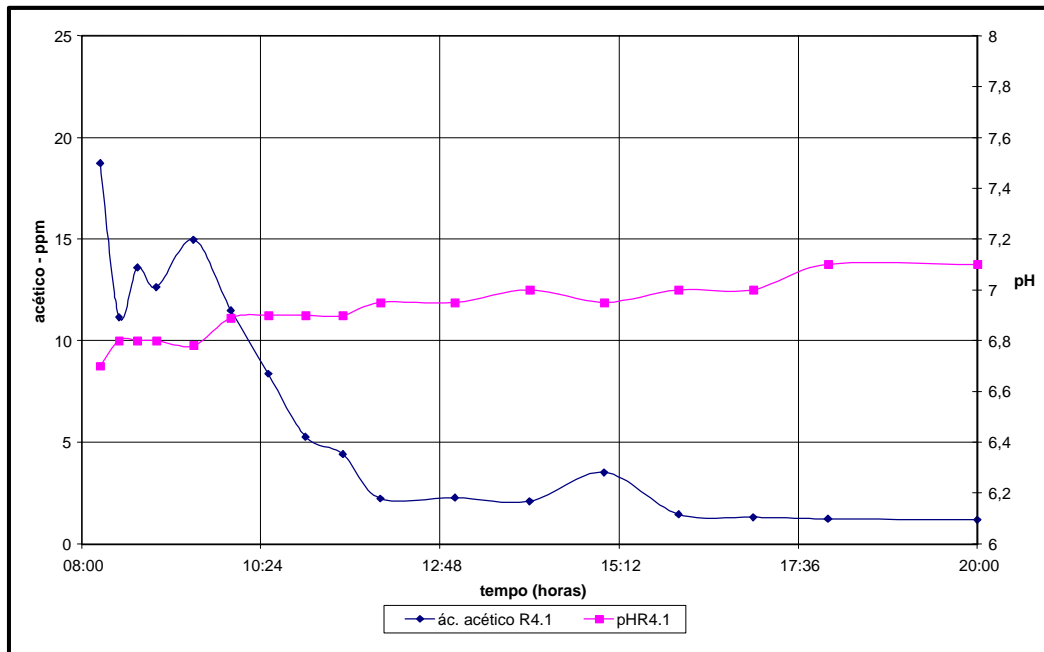


Figura 6.11: Relação ácido acético X pH do perfil do R4.1

Os gráficos das figuras 6.12, 6.13, 6.14 e 6.15 mostram o comportamento dos Ácidos Graxos Voláteis no decorrer do perfil de 12 horas. Os ácidos voláteis intermediários mais importantes, precursores da formação do metano, são o acético e o propiônico. O ácido propiônico resulta principalmente da fermentação dos carboidratos e proteínas presentes, sendo que cerca de 30% do composto orgânico é convertido neste ácido antes que possa ser convertido a acetato, formiato e finalmente a metano. O ácido acético é o ácido intermediário mais abundante, sendo formado praticamente a partir de todos os compostos orgânicos (Van Haandel, Lettinga, 1994).

De todos os produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelas metanogênicas. Porém, pelo menos 50% da DQO biodegradável é convertida em propionato e butirato, os quais são posteriormente decompostos em acetato e hidrogênio pela ação das bactérias acetogênicas. (Van Haandel, Lettinga, 1994).

Num digestor metanogênico operando de forma apropriada, a pressão parcial de H_2 não excede a 10^{-4} atm, sendo que usualmente esta se encontra próxima a 10^{-6} atm. Nestas condições de baixa pressão de hidrogênio, passa a ocorrer então a degradação de propionato,

butirato e etanol, liberando energia livre para o meio. Estas baixas pressões parciais só podem ser mantidas se o hidrogênio for rapidamente e efetivamente removido pelas bactérias consumidoras de hidrogênio (Chernicharo, 1997 *apud* Lettinga *et al.*, 1996).

Pela determinação da concentração dos ácidos voláteis para os 4 RSBA_n da 1^a etapa, verifica-se que o R4.1, dentre os 4 reatores, foi o que menos quantidade de ácido propiônico apresentou. Este pode ser um fator que comprove uma maior eficiência deste RSBA_n, pois o fato tem sido vinculado a possíveis efeitos inibitórios deste ácido volátil relativamente às bactérias acidogênicas e metanogênicas (Bitton, 1994).

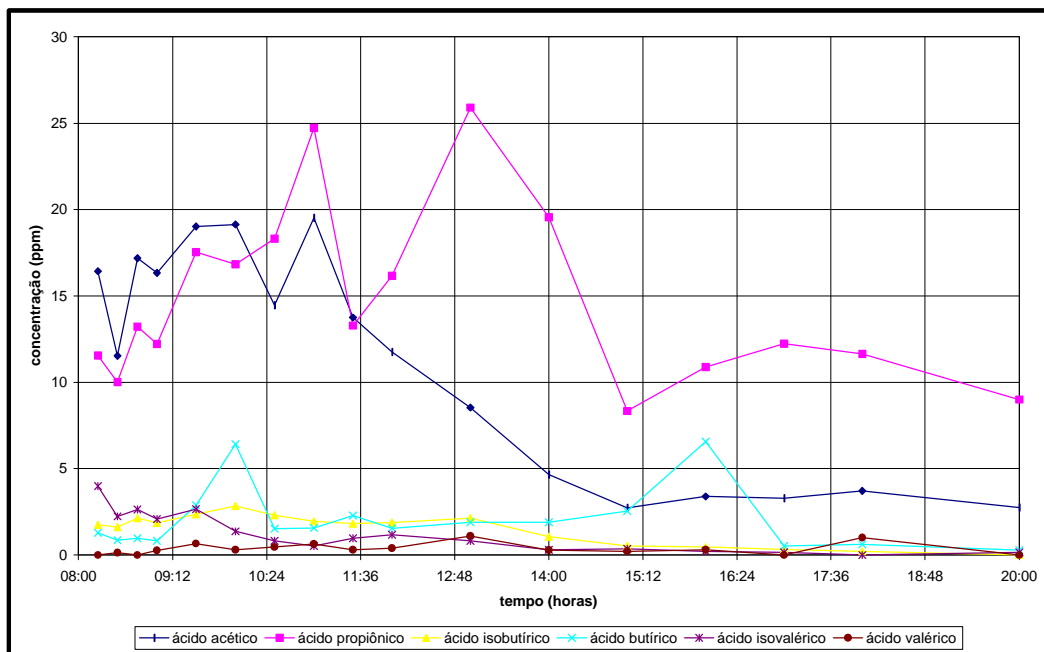


Figura 6.12: Perfil das concentrações de AGV no reator R1.1.

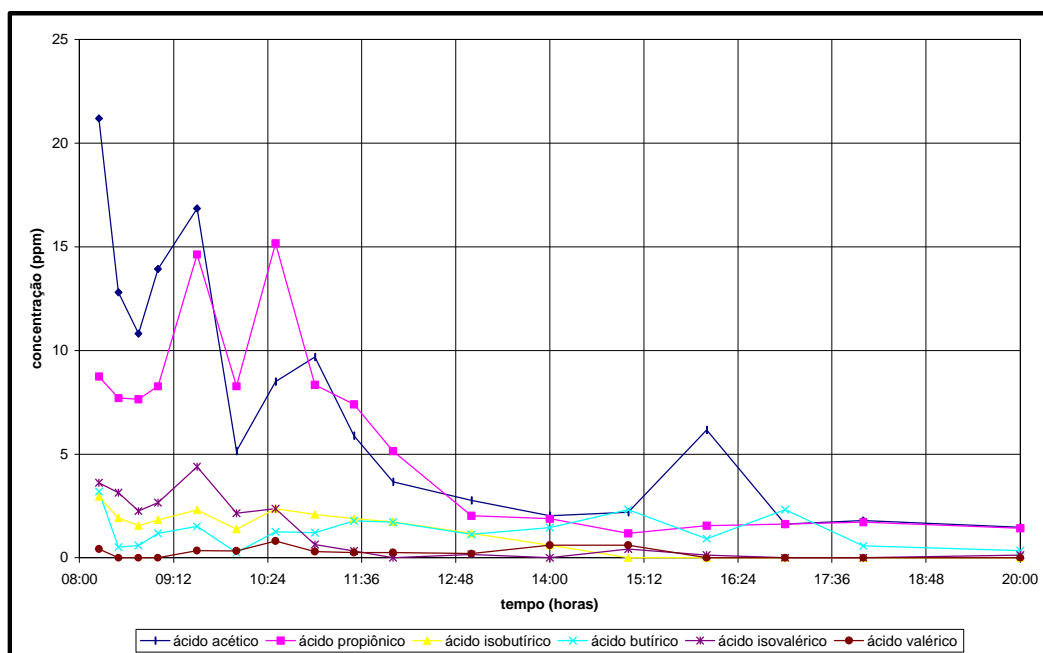


Figura 6.13: Perfil das concentrações dos AGV no reator R2.1.

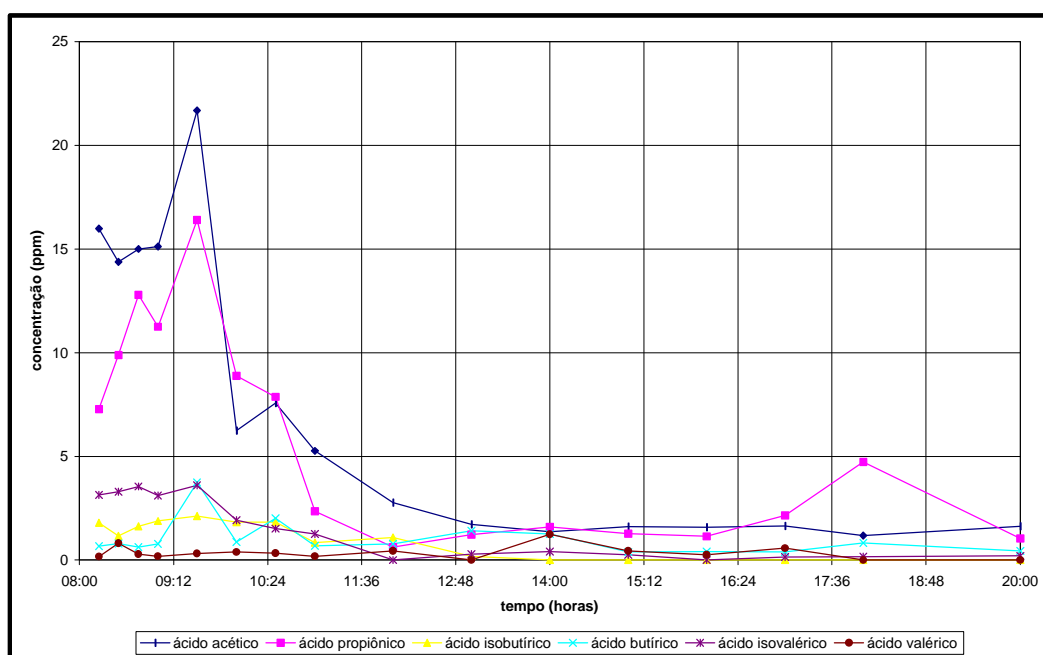


Figura 6.14: Perfil das concentrações dos AGV no reator R3.1.

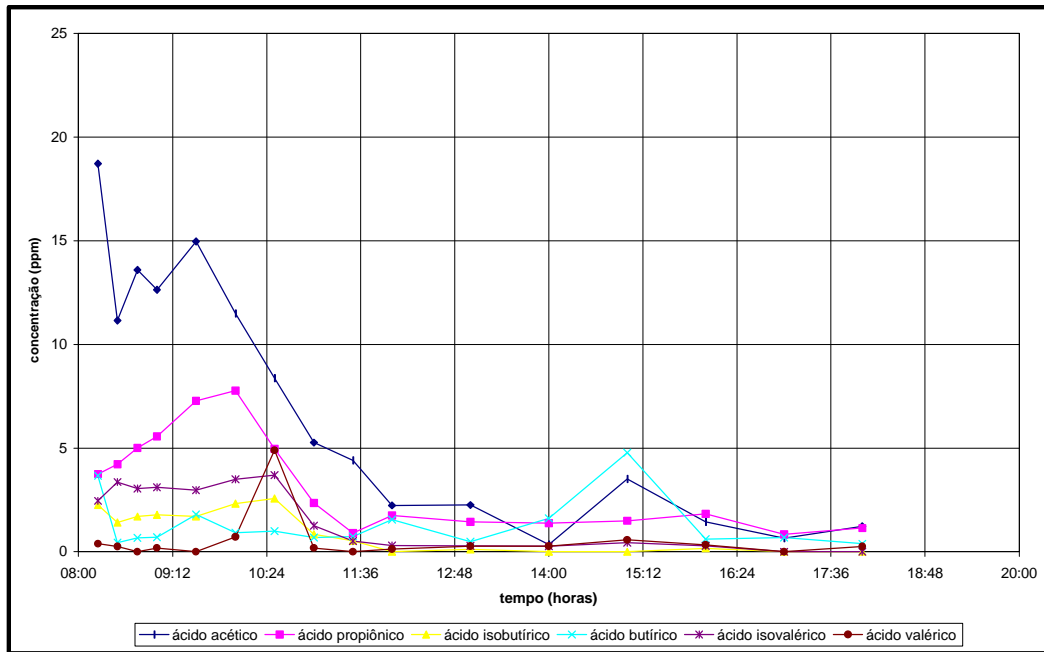


Figura 6.15: Perfil das concentrações dos AGV no reator R4.1.

Os ácidos graxos voláteis (AGV) são formados como produtos intermediários durante a degradação de carboidratos, proteínas e lipídeos, e os componentes mais importantes resultantes da decomposição bioquímica da matéria orgânica são os ácidos voláteis de cadeia curta, como o acético, propiônico, butírico e em menor quantidade, o valérico e o isovalérico. Estes ácidos voláteis representam compostos intermediários, a partir dos quais a maior parte do metano é produzida, através da conversão realizada pelas bactérias metanogênicas (Van Haandel, Lettinga, 1994).

Deste modo, pode-se concluir que houve uma população de bactérias metanogênicas em quantidade suficiente dentro dos reatores e que as condições ambientais no interior dos mesmos foram favoráveis, pois se pode observar no perfil que os ácidos intermediários foram utilizados tão rapidamente quanto foram formados.

Conseqüentemente, não houve acúmulo de AGV além da capacidade neutralizadora da alcalinidade naturalmente presente no meio e o pH permaneceu na faixa tolerável às bactérias metanogênicas, ficando o sistema anaeróbio em equilíbrio.

As Figuras 6.16 , 6.17.a, 6.17.b, 6.17.c e 6.17.d mostram os resultados obtidos para produção de metano e remoção de DQO, respectivamente.

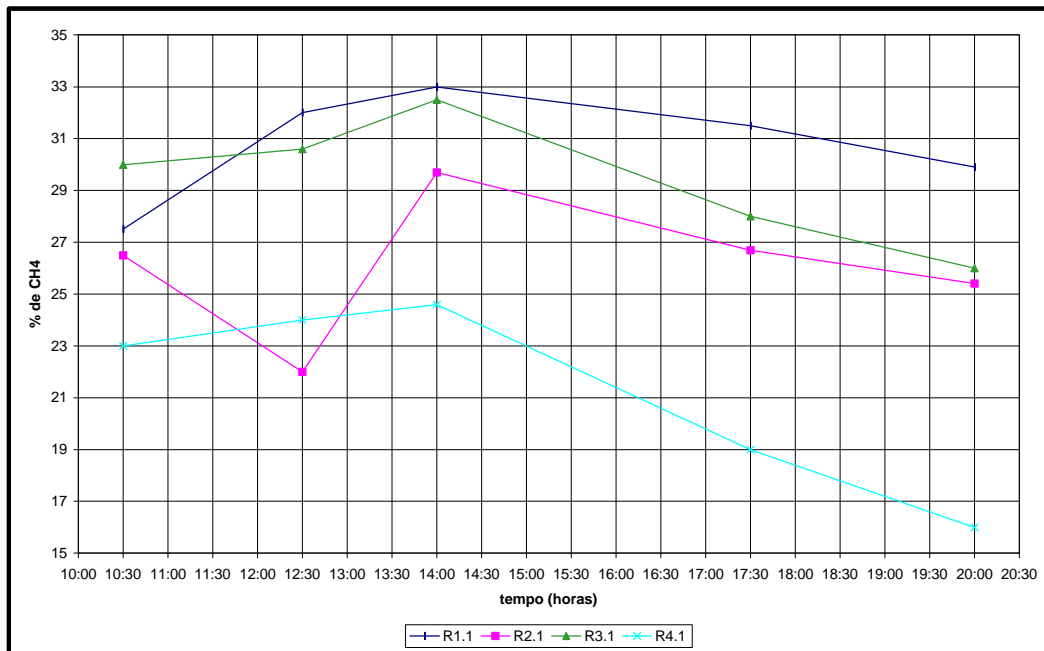


Figura 6.16: Percentagem de produção de CH_4 durante o perfil temporal

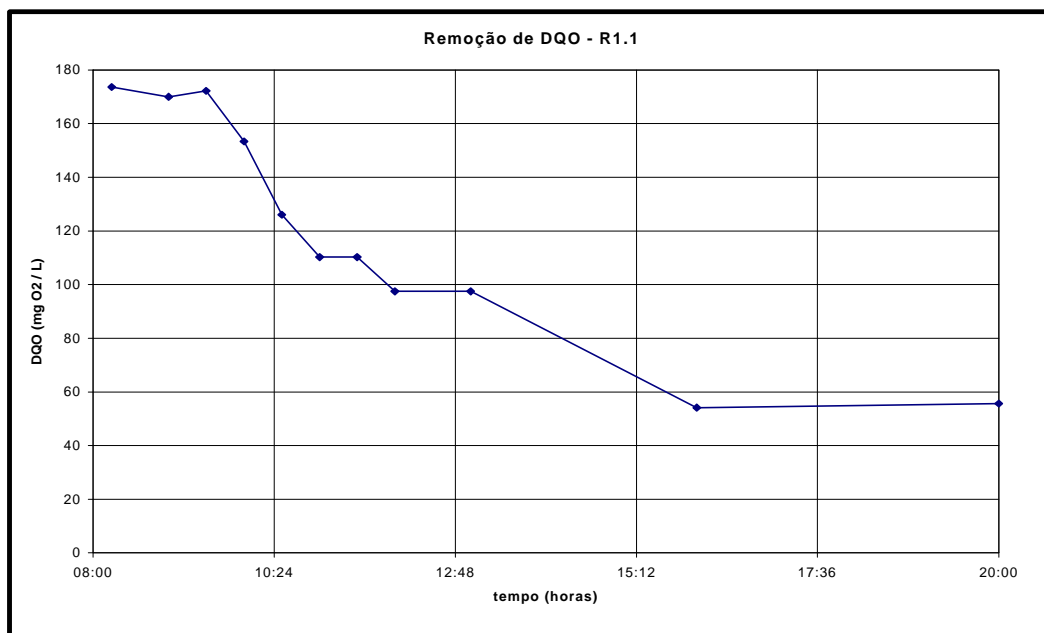


Figura 6.17.a: Remoção de DQO durante perfil temporal nos reatores R1.1.

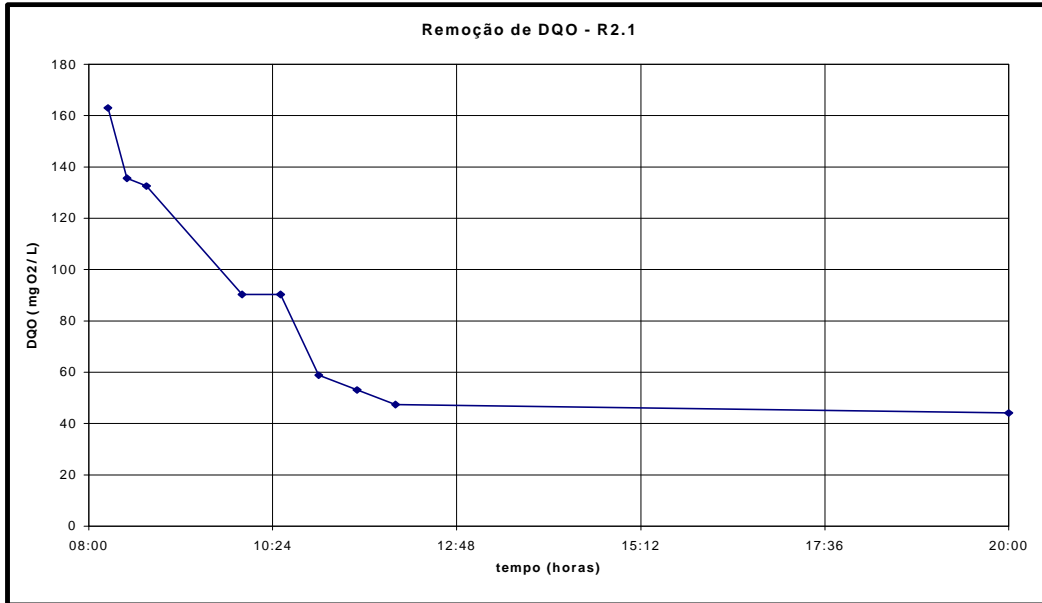


Figura 6.17.b: Remoção de DQO durante perfil temporal nos reatores R2.1.

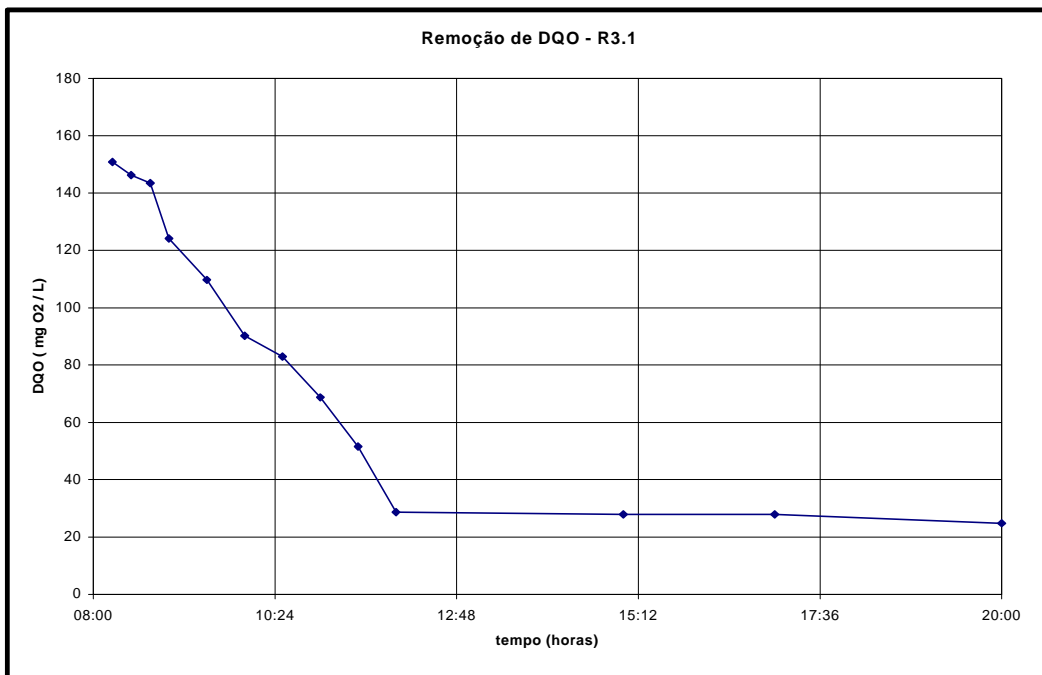


Figura 6.17.c: Remoção de DQO durante perfil temporal nos reatores R3.1.

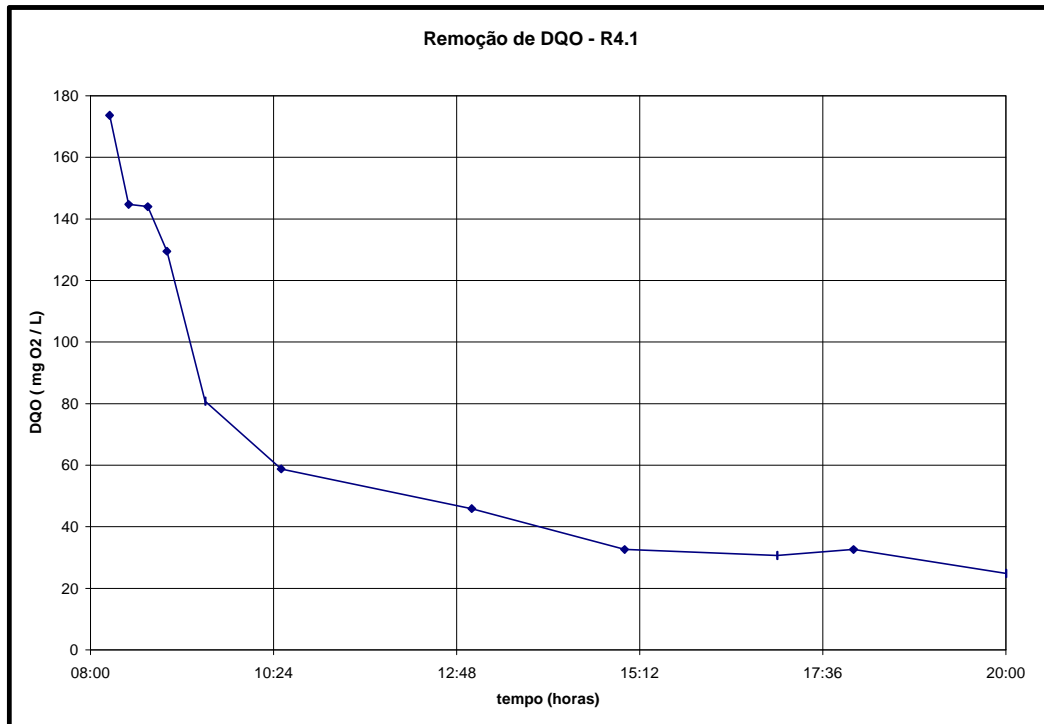


Figura 6.17.d: Remoção de DQO durante perfil temporal nos reatores R4.1.

Em termos de produção de metano, verifica-se que não há uma predominância dos reatores mais baixos, o que poderia ser esperado. Provavelmente isto deva ser atribuído a erro experimental, uma vez que a estanqueidade do sistema não pode ser garantida durante a realização do perfil temporal. No entanto, um padrão fica claro a partir da observação da Figura 6.16. Ocorre um rápido crescimento na produção de gás metano no início do ciclo, para então diminuir na direção do final do ciclo. Esta tendência foi a mesma para todos os 4 reatores.

Quanto a DQO, verificou-se um consumo rápido no início do ciclo, permanecendo estável até o final do ciclo para todos os reatores. Quanto maior a relação altura / diâmetro maior foi o tempo requerido para atingir estes valores estáveis.

Pela verificação da cinética dos quatro reatores em termos de taxa de remoção de substrato durante o perfil, chegou-se aos seguintes resultados para cada reator:

R 1.1 => $dS/dt = 0,4 \text{ g DQO/L/dia}$

R 2.1 => $dS/dt = 0,7 \text{ g DQO/L/dia}$

R 3.1 => $dS/dt = 0,8 \text{ g DQO/L/dia}$

R 4.1 => $dS/dt = 1,2 \text{ g DQO/L/dia}$

Constata-se que o R4.1 foi o que apresentou maior taxa de remoção de substrato, ou seja, uma melhor cinética de degradação durante o processo, reforçando a maior eficiência deste reator.

As duas últimas observações relativas ao comportamento da DQO e do metano dentro de um ciclo, confirmam as vantagens “teóricas” mencionadas por Sung e Dague (1995). Neste artigo eles afirmaram que a característica fundamental dos RSBAn é apresentar uma alta concentração de substrato no fim da alimentação e uma baixa concentração antes da fase de sedimentação, resultando em baixas taxas de alimento/microorganismos, levando portanto, a biofloculação e baixas produções de gás durante a sedimentação.

É importante notar que a DQO solúvel é alta no início do ciclo decaindo rapidamente, obtendo-se uma produção de gás alta no início do ciclo e baixa perto do fim.

A baixa remoção de DQO remanescente e a baixa produção de gás no final do ciclo são os fatores responsáveis pela alta eficiência na separação de sólidos nos reatores Seqüenciais em Batelada Anaeróbios (RSBAn), pois desta forma reduz-se a um mínimo a turbulência melhorando a sedimentação.

Como a redução de sulfato leva à formação de H_2S , que se dissocia em água e esta dissociação está relacionada à temperatura e ao pH do meio, a forma não-dissociada (H_2S) tóxica é o principal componente dissolvido para valores de pH inferiores a 7.

É importante verificar que a maior ou menor presença de sulfetos na fase gasosa dependerá fortemente da produção de gases no sistema, de maneira que, quanto maior for a produção de CH_4 no reator, maior será a quantidade de sulfetos na forma gasosa retirada da fase líquida.

Pelos resultados dos perfis de cromatografia iônica das figuras 6.18, 6.19, 6.20 e 6.21 percebe-se que a concentração de sulfato decai durante o ciclo proporcionando um efluente com baixas concentrações deste íon.

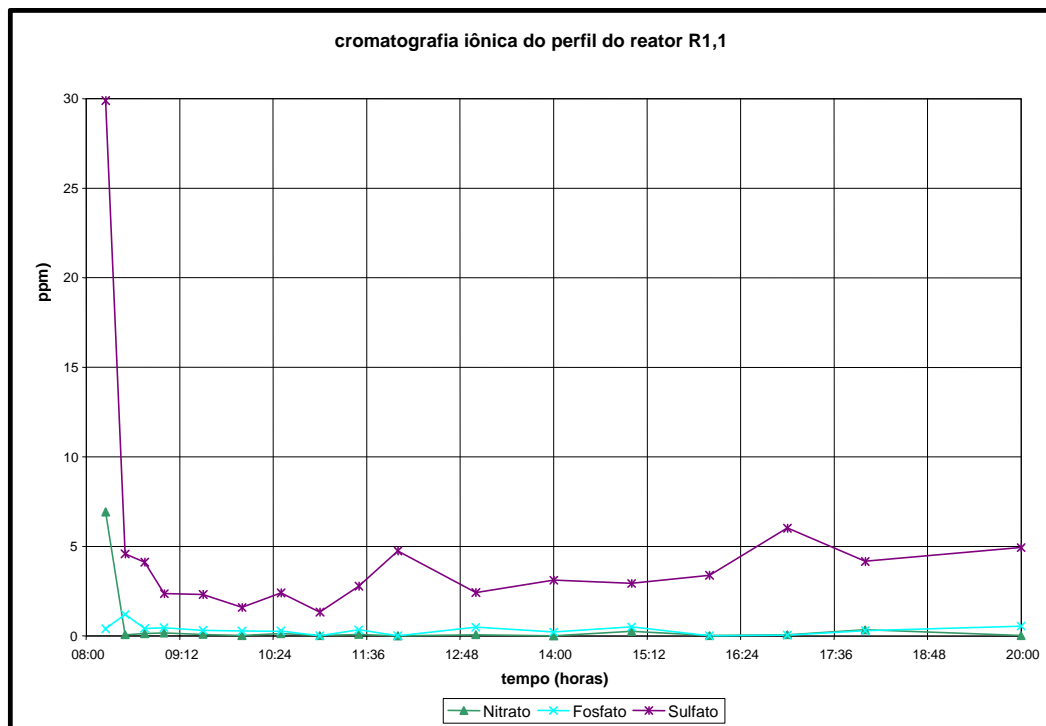


Figura 6.18: Perfil da concentração iônica ao longo de 12 horas do R1.1

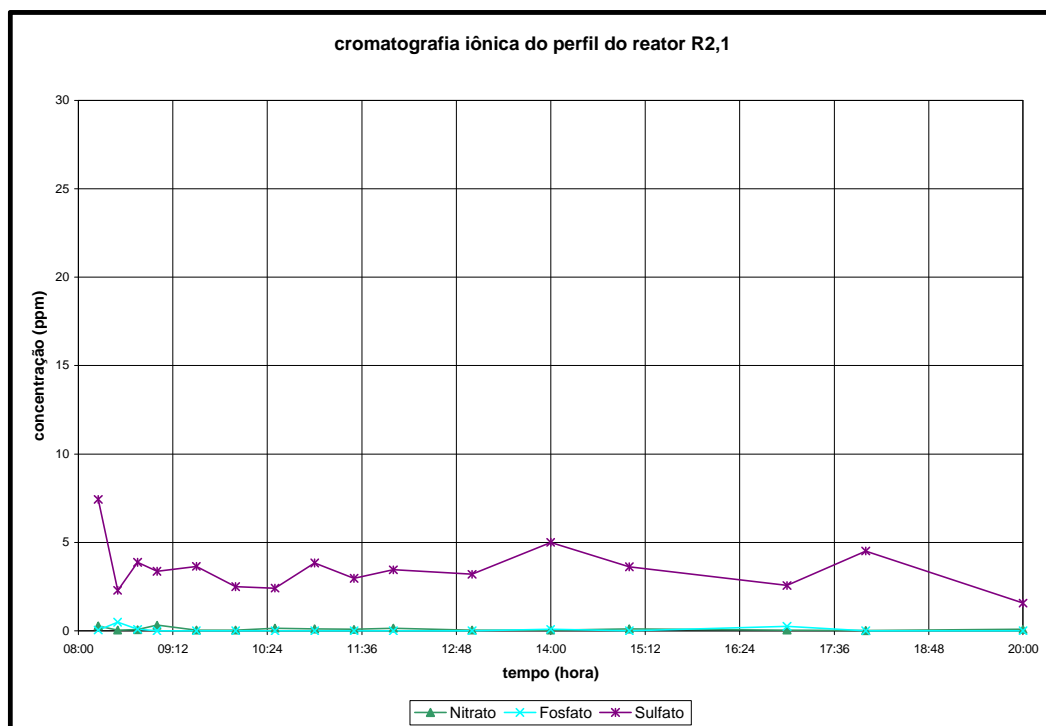


Figura 6.19: Perfil da concentração iônica ao longo de 12 horas do R2.1

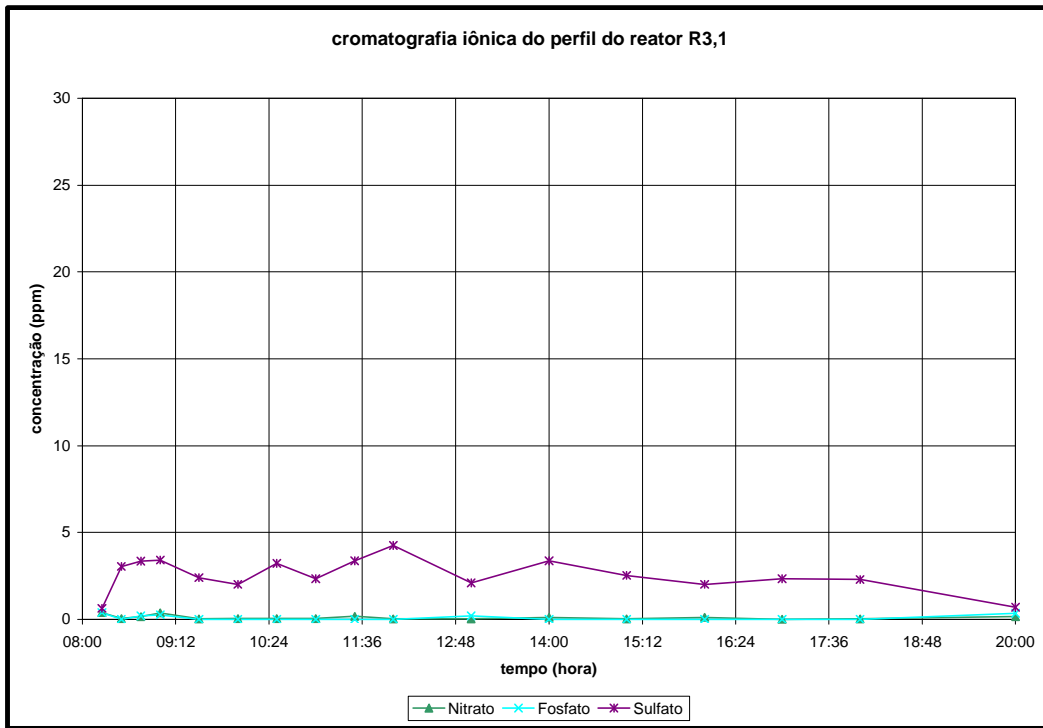


Figura 6.20: Perfil da concentração iônica ao longo de 12 horas do R3.1

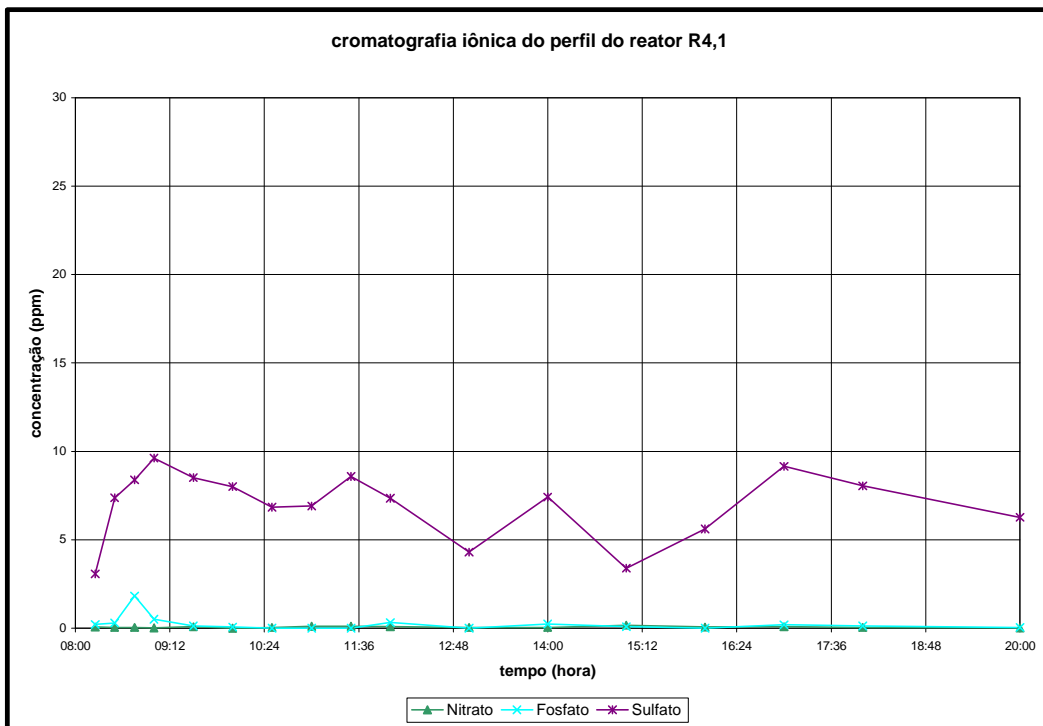


Figura 6.21: Perfil da concentração iônica ao longo de 12 horas do R4.1

A incorporação microbiana de fósforo na digestão anaeróbia tem sido reportada como sendo de aproximadamente 1/5 a 1/7 daquela estabelecida para o nitrogênio (Chernicharo, 1997). Pode-se perceber que a concentração de fosfato é bem pequena já que

o esgoto sintético apresenta 6,4 mg/L de ortofosfato como fósforo. A maioria dos microorganismos é capaz de utilizar o ortofosfato inorgânico, que pode ser incorporado pelas células em crescimento, através da mediação de enzimas denominadas fosfatases.

6.2.4 – Análise Estatística da 1ª Etapa

Analisando estatisticamente a variância e empregando-se a Tabela Anova com um nível de significância igual a 5%, verifica-se a maior eficiência geométrica do reator 4, como mostra a tabela 6.2:

Tabela 6.2: Resultado da tabela Anova analisando eficiência das geometrias.

1º ETAPA	F	Fcrítico	Interpretação do resultado
R4.1 X R1.1	11,67	4,07	Há diferença significativa entre as geometrias
R4.1 X R2.1	2,8	4,07	Não há diferença significativa entre as geometrias
R4.1 X R3.1	0,308	4,07	Não há diferença significativa entre as geometrias

Para a 1ª etapa, houve diferença significativa entre a relação altura/diâmetro do R1.1 comparado ao R4.1 que apresentou maior eficiência de remoção. Porém, esta diferença não foi constatada para os reatores com menor relação altura/diâmetro como o caso do R3.1 e R2.1. Ou seja, parece haver uma tendência em se alcançar melhores eficiências para geometrias com relação altura/diâmetro menores.

6.3 – 2ª ETAPA

6.3.1 – Generalidades

Durante a segunda etapa do experimento os reatores foram completamente automatizados. Devido à operação com diferentes TDH ficou inviável a presença de alguém em cada alimentação e descarte durante o ciclo de 24 horas. Ocorreram alguns problemas técnicos, dentre eles, eventuais falta de aquecimento por alguns dias durante esta etapa (no máximo 2 dias corridos em cada falha) até que este problema fosse sanado, que certamente afetaram o andamento do processo de estabilização e de degradação da matéria orgânica.

Esta falta de aquecimento, com a conseqüente diminuição de temperaturas aumentou a viscosidade do fluido do reator, diminuindo a velocidade de sedimentação, provocando assim perdas de biomassa durante o descarte do efluente e conseqüentemente de microorganismos dispersos. Cabe salientar que a temperatura ambiente média no local onde foi realizado o experimento permaneceu em 27°C.

A temperaturas inferiores a 20°C, a solubilização de gorduras, do material particulado e de polímeros orgânicos é lenta, podendo se constituir na etapa limitante do processo. Caso esses constituintes não sejam solubilizados, poderão ser arrastados do reator ou ficar acumulados junto à superfície, ou nos sistemas de separação sólido/gás/líquido. Por outro lado, uma vez que aproximadamente 40% a 50% da matéria orgânica presente nos esgotos sanitários é constituída por material particulado, além de lipídios, a não disponibilidade desse substrato para promover o crescimento bacteriano poderá causar a instabilidade do reator (Campos *et al.*, 1999).

6.3.2 – Resultados diários

Pode-se notar nitidamente, após o período de aclimatação, a tendência de estabilização do processo de degradação anaeróbia nos três reatores, como mostram os gráficos das figuras 6.22 e 6.23.

Sung e Dague (1993), trabalhando com esgoto doméstico com concentrações de DQO de 400 mg/L, reportaram eficiências de 62% de remoção de DQO para TDH de 8 horas sob temperatura de 35°C após 2 meses de operação já com lodo estabilizado.

Dague *et al.*(1996) observaram taxas equivalentes de conversão de esgoto a metano para temperaturas de 35° e 25°C, se altas concentrações de biomassa fossem mantidas no interior do reator. Ou seja, a performance do processo pode ser independente da temperatura devido a compensação proporcional à redução da atividade metanogênica através do aumento da população microbiana. Dessa forma, a falta de aquecimento nos reatores pode não ter afetado de maneira significativa à biomassa dos mesmos devido a sua alta concentração.

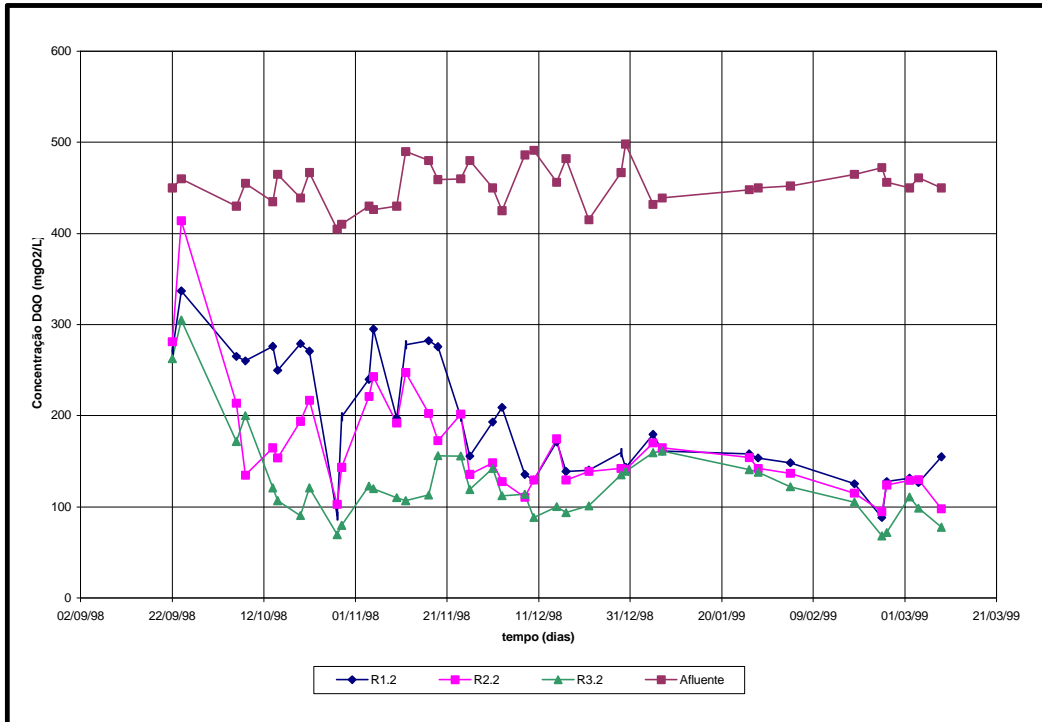


Figura 6.22: DQO Total para os reatores R1.2, R2.2 e R3.2.

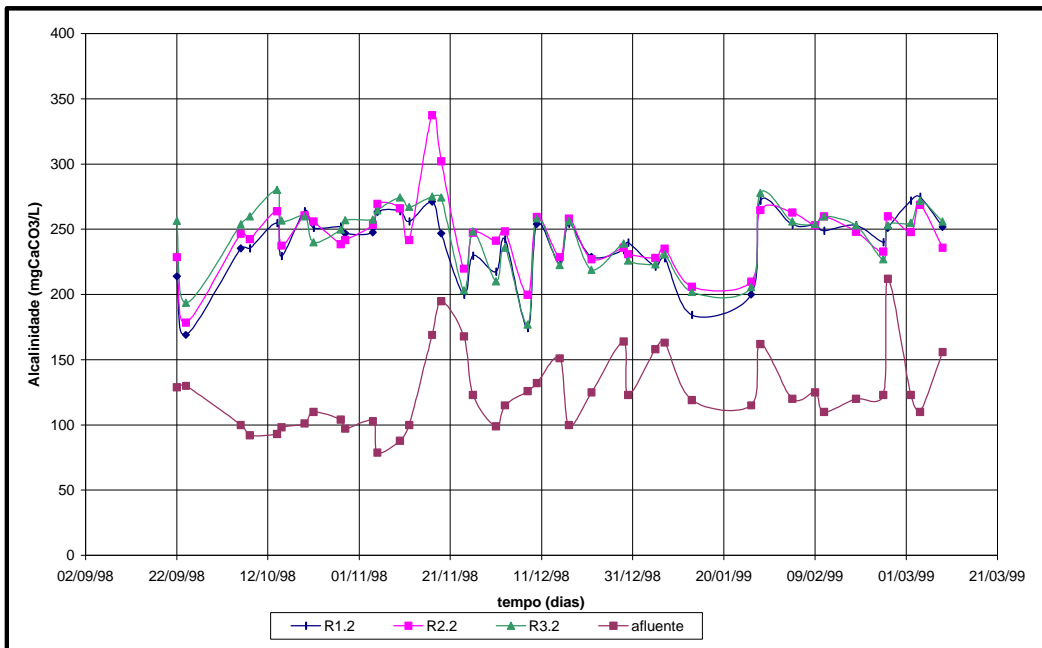


Figura 6.23: Desenvolvimento da alcalinidade nos reatores R1.2, R2.2 e R3.2.

Pelos valores de alcalinidade, na figura 6.23 pode-se notar nitidamente, após o período de aclimatação, a tendência de estabilização do processo de degradação em todos os 3 reatores da 2ª etapa. A alcalinidade cresce a valores estáveis à medida que passa o período de aclimatação, o que está ligado à ocorrência da degradação anaeróbia da matéria orgânica como mostra o gráfico da figura 6.22.

Observa-se que a medida que a DQO decresce e se estabiliza, a alcalinidade mantém-se em valores próximos a 250 mg CaCO₃/L, devido a metanogênese provocada pela degradação da matéria orgânica. O pH, conseqüentemente acompanhou o comportamento da alcalinidade mantendo-se dentro da faixa ótima para o tratamento anaeróbio, entre 6,9 e 7,1.

A alcalinidade de interesse é a alcalinidade devido ao bicarbonato, pois é a principal fonte de capacidade tampão na faixa de pH neutro. Nesta etapa, os reatores também apresentaram relação AI/AP inferior a 0,3 comprovando condições estáveis de operação.

Na tabela 6.2 foram colocados os resultados obtidos na primeira etapa do experimento para o R4.1 (o mais eficiente) juntamente com os resultados da segunda. Isto foi feito de modo a permitir a comparação do TDH de 20 horas com os praticados nesta etapa.

Analisando os valores da Tabela 6.3 juntamente com o gráfico da figura 6.24, pode-se verificar que para o TDH de 20 horas, a eficiência de remoção de matéria orgânica foi maior do que para os TDH de 13, 10 e 7 horas.

Tabela 6.3: Estatística básica da segunda etapa do experimento.

		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	N
Afluente	DQO Total (mg/L)	453	23	405	498	38
	SS (mg/L)	94,42	27,57	26,00	118,00	40
	NTK Total (mg/L)	34	2	30	38	39
	pH	6,6	0,44	6,20	7,65	41
	Alcal. (mg CaCO ₃ /L)	123	12,36	79,65	129,40	41
R1.2	DQOe Total (mg/L)	195	66	88	337	38
TDH 7h	DQOe Filtrada (mg/L)	151	67	64	301	38
	pHe	7	0,16	6,68	7,4	41
	Alcal.e (mg CaCO ₃ /L)	239	26	169	275	41
	NTKe (mg/L)	30	4	22	38	39
	Amôniae (mg/L)	22	3	17	27	39
	SSe (mg/L)	24	4	18	37	40
	Eficiência remoção DQO	67%		50,8%	81,3%	22
R2.2	DQOe Total (mg/L)	167	60	127	453	38
TDH 10h	DQOe Filtrada (mg/L)	129	57	67	326	38
	pHe	7,1	0,17	6,5	7,3	41
	Alcal.e (mg CaCO ₃ /L)	246	26	178	337	41
	NTKe (mg/L)	31	4	24	42	39
	Amôniae (mg/L)	22	3	17	28	39
	SSe (mg/L)	23	6	13	42	40
	Eficiência remoção DQO	70%		56,1%	79,9%	22
R3.2	DQOe Total (mg/L)	127	48	68	305	38
TDH 13h	DQOe Filtrada (mg/L)	103	48	51	286	38
	pHe	7	0,15	6,6	7,4	41
	Alcal.e (mg CaCO ₃ /L)	245	25	177	280	41
	NTKe (mg/L)	30	5	21	39	39
	Amôniae (mg/L)	24	3	19	29	39
	SSe (mg/L)	22	4	17	32	40
	Eficiência remoção DQO	74,5%		63,1%	85,5%	22
R4.1	DQOe Total (mg/L)	71,04	22,70	39,56	133,5	25
1ª exper.	DQOe Filtrada (mg/L)	51,92	18,43	25,50	88,00	25
TDH 20h	pHe	6,96	0,24	6,63	7,63	26
	Alcal.e (mg CaCO ₃ /L)	241,92	22,5	204,11	284,57	26
	NTKe Total (mg/L)	31,45	8,58	24,63	67,90	23
	Amôniae (mg/L)	*	*	*	*	*
	SSe (mg/L)	16,67	12,91	1,00	40,00	12
	Eficiência remoção DQO	83,3%		71%	94%	22

Obs.: e – efluente

* - não foi realizada

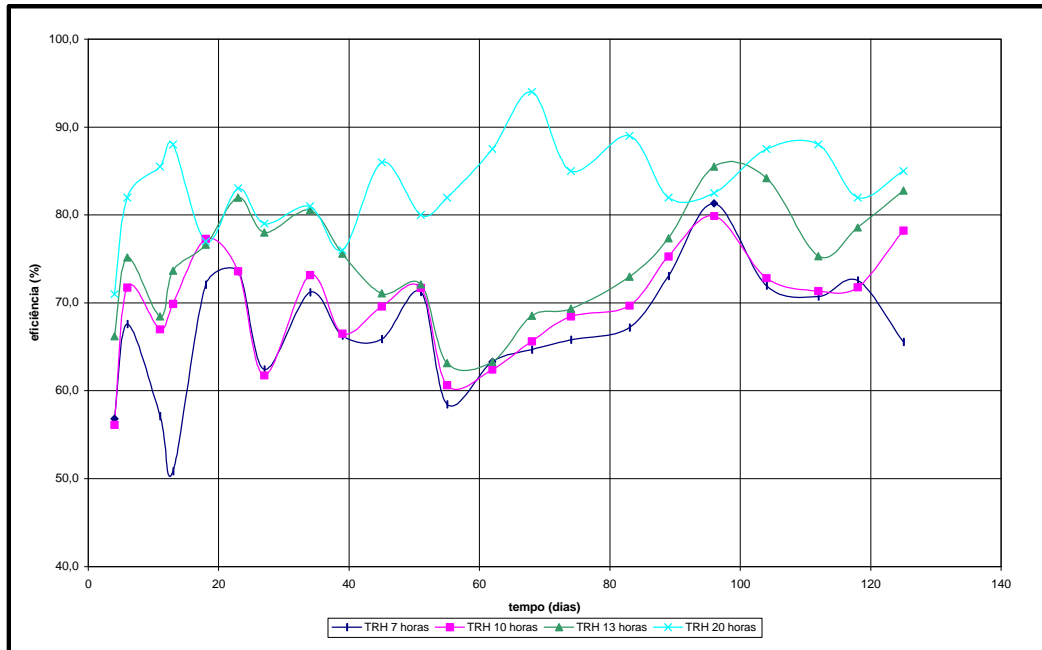


Figura 6.24: Eficiência de remoção de DQO para os diferentes TDH.

Na 2ª etapa, todos os reatores mostraram a mesma tendência de manter o pH na faixa tolerável para a tratabilidade como mostra o gráfico 6.25.

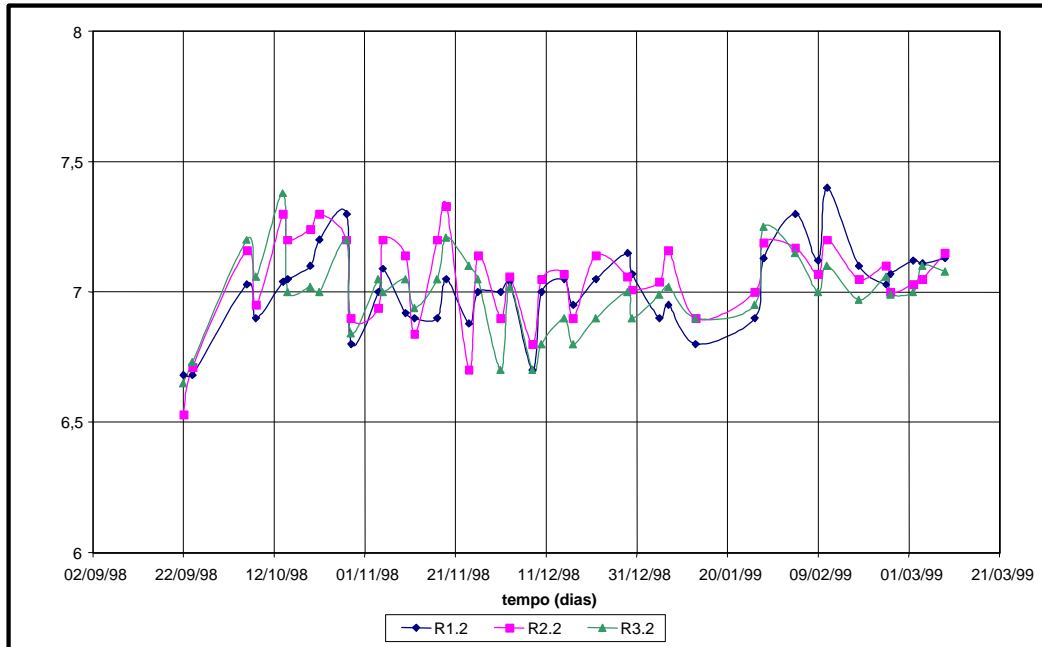


Figura 6.25: Valores do pH para os reatores R1.2, R2.2 e R3.2.

Com relação à estabilidade do processo, o fato das bactérias produtoras de ácidos serem muito menos sensíveis ao pH que as metanogênicas é particularmente

importante que o pH tenha se mantido na faixa entre 6,6 a 7,5 pois, as bactérias acidogênicas podem ainda se mostrar bastante ativas, mesmo para valores de pH tão baixos quanto 4,5.

Analisando-se os resultados de ácidos graxos voláteis dos reatores de ambas etapas (1ª e 2ª) do experimento, pode -se deduzir que ocorreu a digestão anaeróbia de compostos orgânicos complexos onde um grupo de bactérias facultativas e anaeróbias pode converter os orgânicos complexos em orgânicos compostos via hidrólise, fermentação e conversão biológica, em materiais orgânicos mais simples, principalmente ácidos voláteis.

Pela determinação dos ácidos voláteis contidos no efluente dos reatores via cromatografia gasosa, constatou-se que os reatores R1.2 (TDH 7h) e R2.2 (TDH 10h), apresentaram maiores quantidades de ácido propiônico comparadas ao reator R3.2 (TDH 13h). Segundo Ndon e Dague (1997) curtos TDHs promovem o acúmulo de produtos intermediários tais como os ácidos voláteis. Observou-se, porém, uma tendência de diminuição das concentrações de ácido propiônico com o desenrolar do experimento como pode ser observado nos gráficos das figuras 6.26, 6.27 e 28..

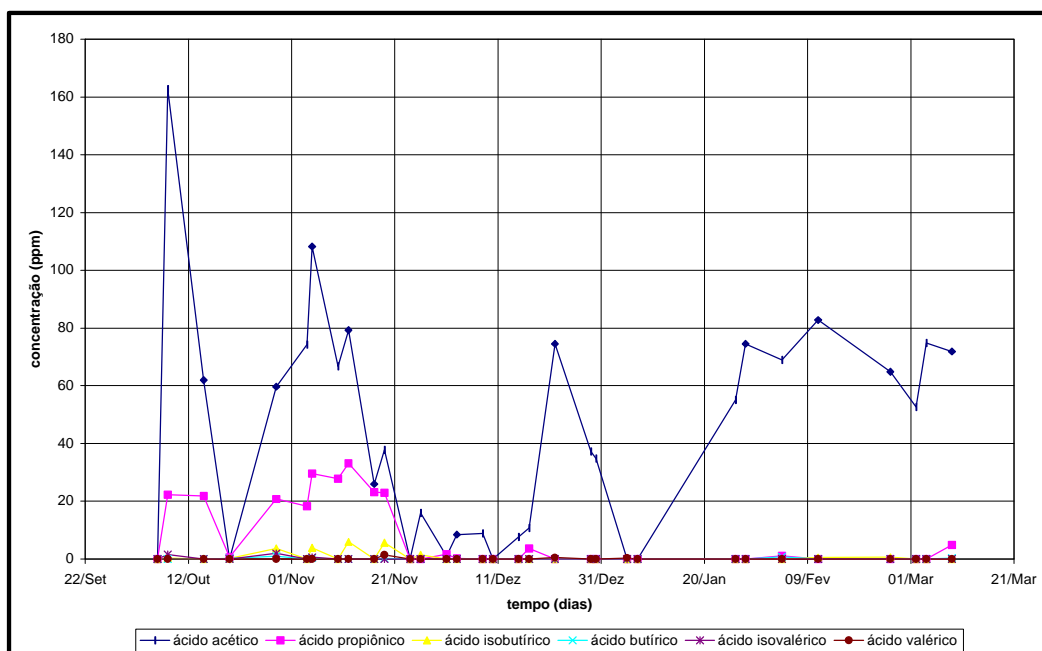


Figura 6.26: Ácidos Graxos Voláteis do reator R1.2.

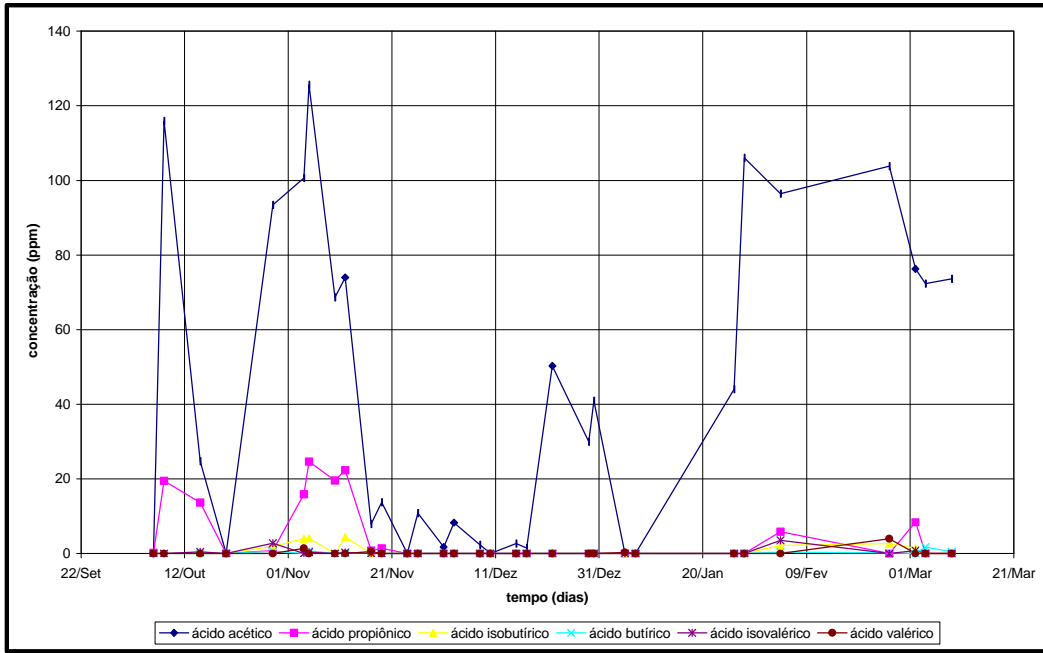


Figura 6.27: Ácidos Graxos Voláteis do reator R2.2.

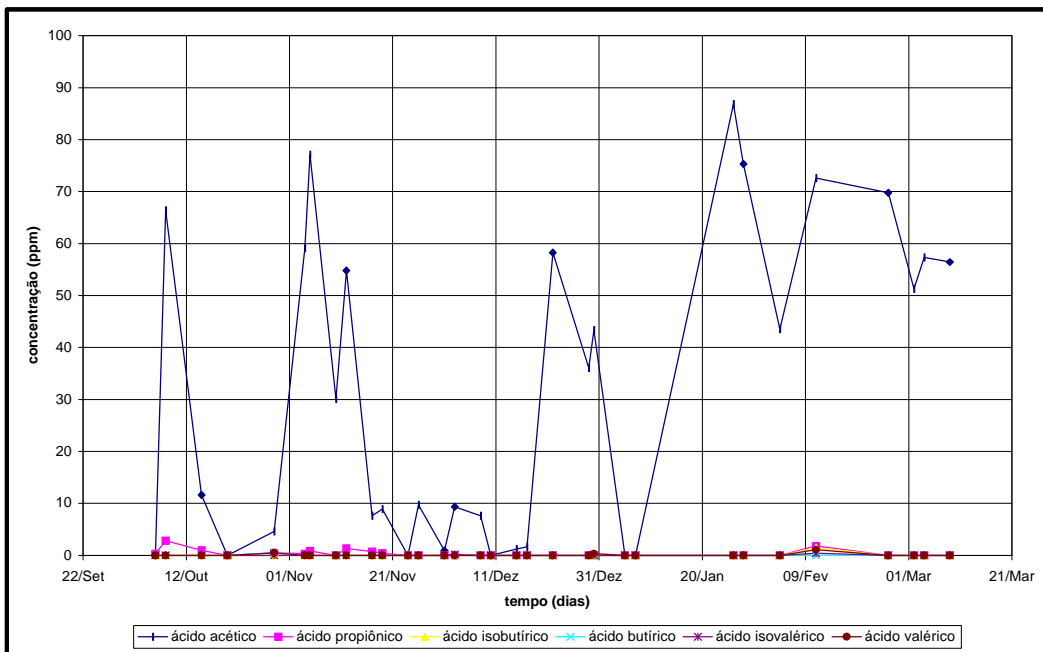


Figura 6.28: Ácidos Graxos Voláteis do reator R3.2.

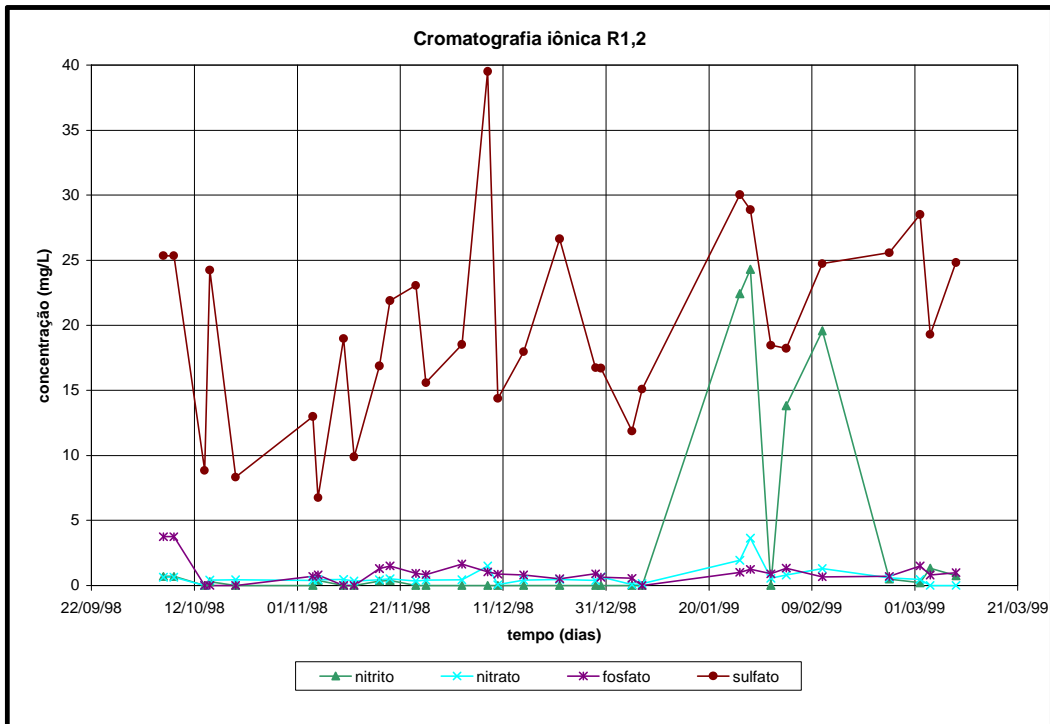


Figura 6.29: Concentração iônica no efluente do reator R1.2 durante a 2ª etapa.

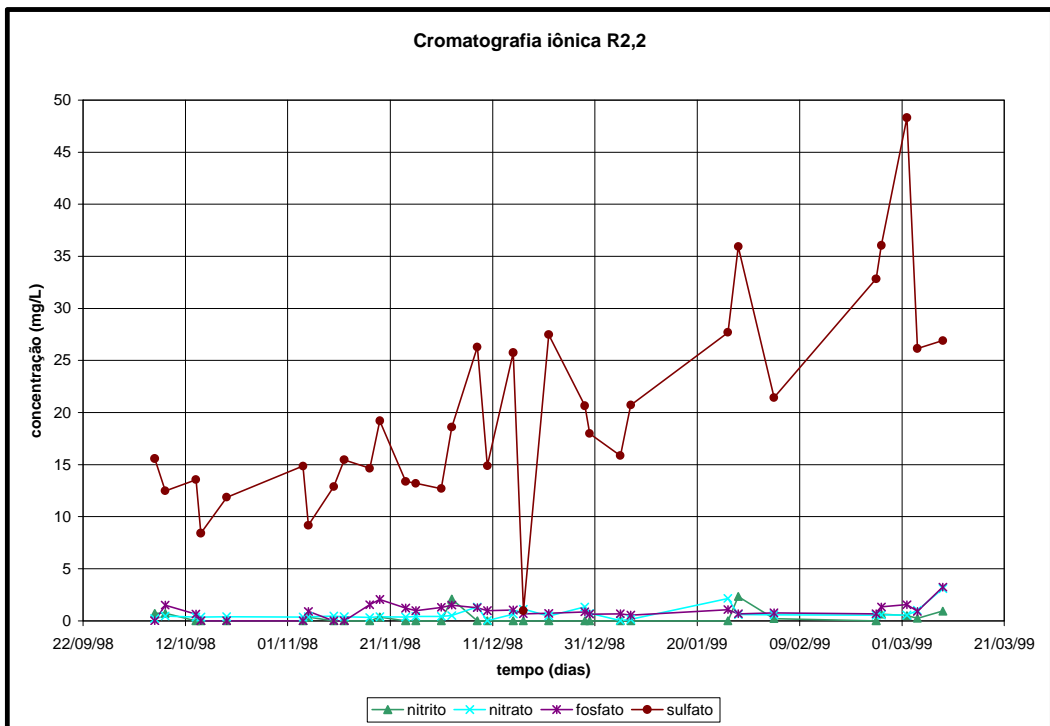


Figura 6.30: Concentração iônica no efluente do reator R2.2 durante a 2ª etapa.

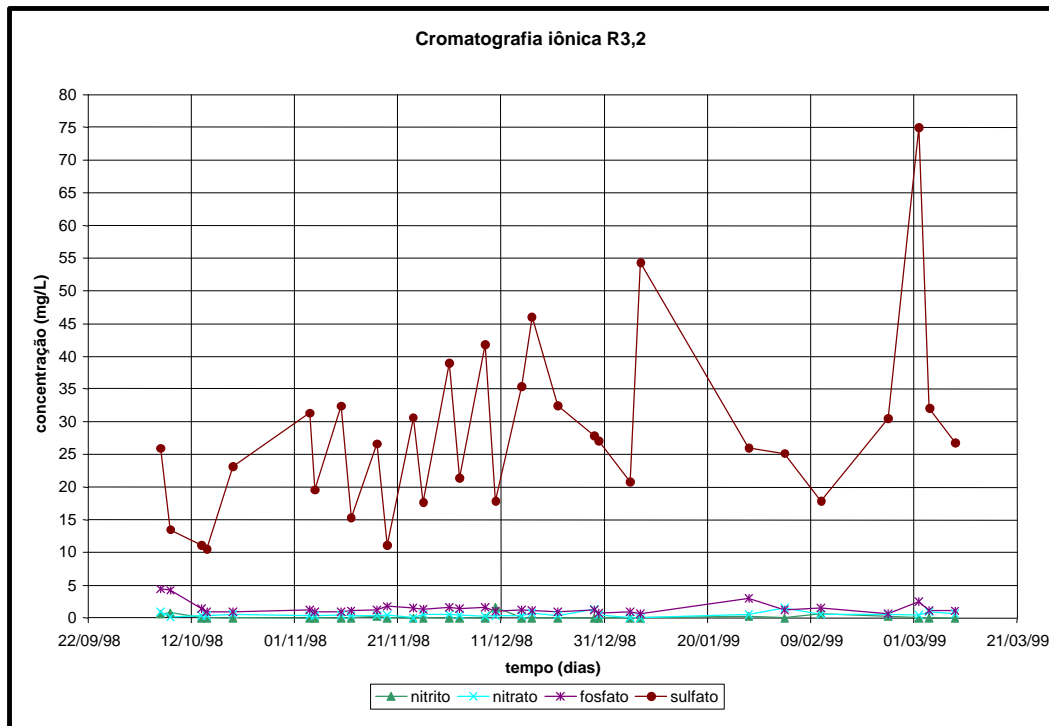


Figura 6.31: Concentração iônica no efluente do reator R3.2 durante a 2ª etapa.

Nesta 2ª etapa, observa-se nas figuras 6.29, 6.30 e 6.31 correspondente a cromatografia iônica, que a concentração do íon sulfato no efluente dos reatores foi maior que na 1ª etapa. Provavelmente devido à baixa produção de gás conseqüente da baixa concentração de DQO do afluente utilizado, característico de esgotos domésticos combinado com os curtos TDH nesta etapa.

De acordo com Chernicharo (1997), para reatores com elevada capacidade de retenção de biomassa podem tolerar níveis mais elevados de sulfetos.

Mesmo o efluente dos reatores da 2ª etapa aparentemente ter apresentado maior concentração de sulfato comparado aos da 1ª etapa, não parece apresentar riscos para o experimento pela concentração de sulfetos devido à redução dos sulfatos, ultrapassarem a concentração de 200 mg/L que é o valor limite para não ocorrer toxicidade.

6.3.3 – Resultados dos perfis horários

Novamente, os tempos de estabilização do processo anaeróbio foram pequenos (1 mês aproximadamente), confirmando os resultados da primeira etapa.

Como na primeira etapa do experimento, determinou-se também o perfil temporal de diversos parâmetros, durante um ciclo de trabalho dos reatores R1.2 e R3.2. Por motivos técnicos não foi possível a determinação do perfil do reator R2.2. As figuras 6.32.a e 6.32.b mostram o desenvolvimento da DQO do início ao final do ciclo.

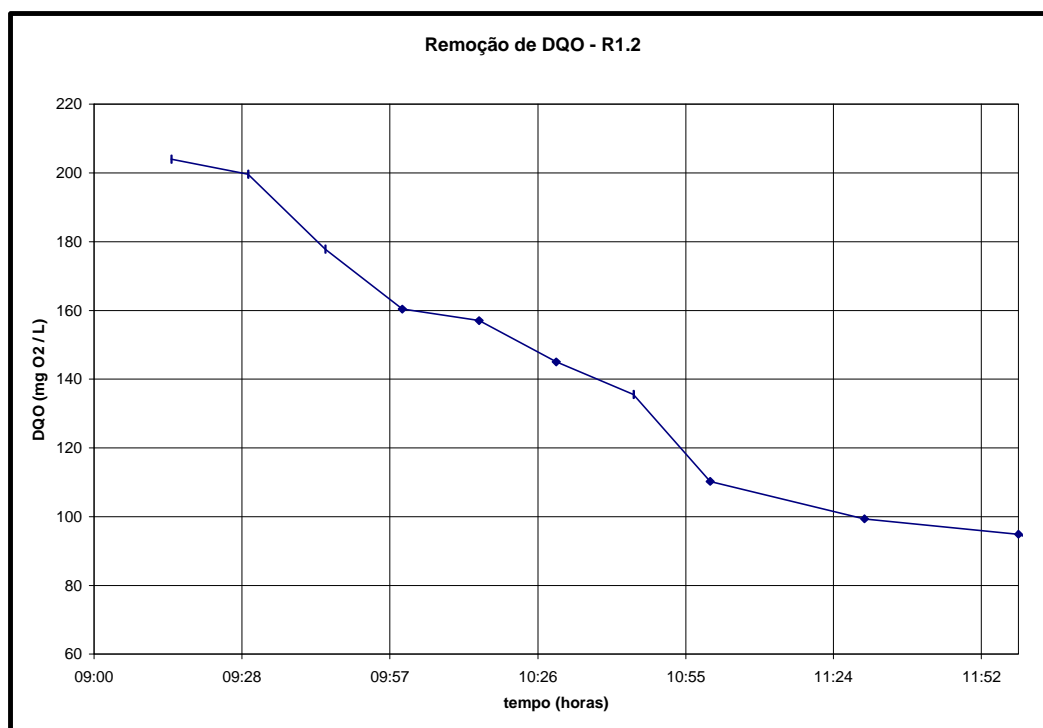


Figura 6.32.a: Desenvolvimento da DQO solúvel no perfil temporal do R1.2.

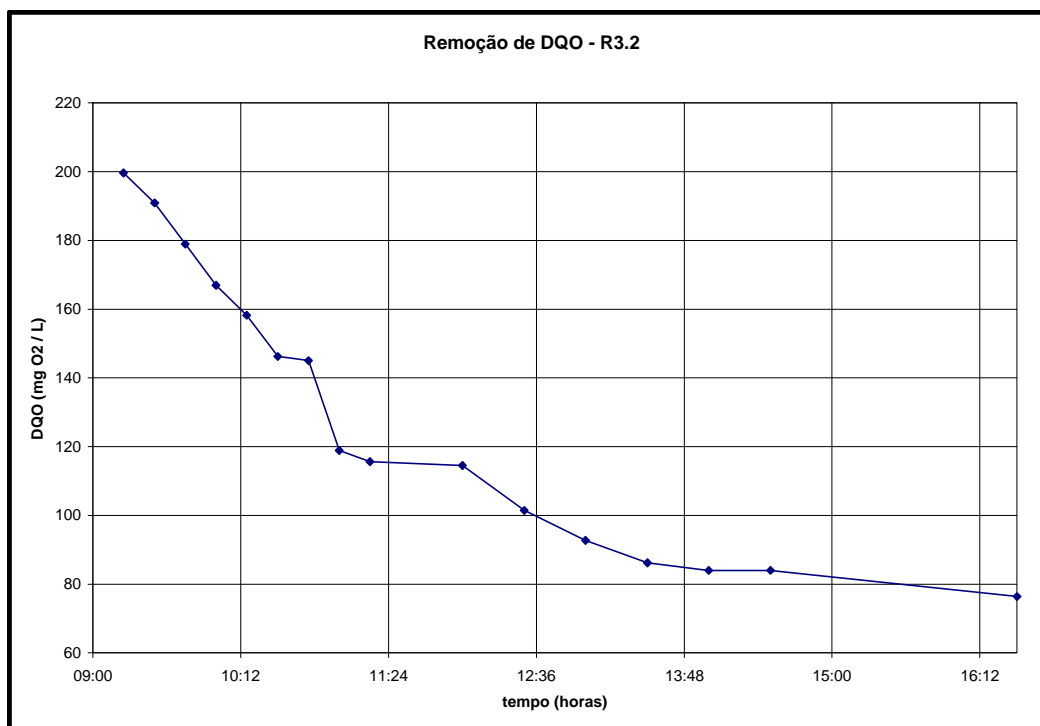


Figura 6.32. b: Desenvolvimento da DQO solúvel no perfil temporal do R3.2.

Os perfis desta segunda etapa confirmam novamente as observações de Sung e Dague (1995). Eles também mostraram a tendência já observada na primeira fase do experimento relativamente a um rebaixamento precoce da DQO, agora para o maior TDH da segunda etapa (R3.2).

Também pela verificação da cinética dos reatores da segunda etapa, em relação a taxa de remoção de substrato durante o perfil, chegou-se aos seguintes resultados para cada reator:

R 1.2 => $dS/dt = 1,1 \text{ g DQO/L/dia}$

R 3.2 => $dS/dt = 1,0 \text{ g DQO/L/dia}$

Constata-se que para o reator R1.2 com TDH = 7 horas, a taxa de remoção de substrato foi ligeiramente maior que a do reator R3.2 com TDH = 13 horas contrariando o esperado. Como durante o perfil podem ocorrer falhas operacionais, oferecendo também,

poucas chances de repetir as análises, pode-se concluir que, o R3.2, no geral, apresentou melhor eficiência, ou seja, uma melhor cinética de degradação durante o processo, reforçando a maior eficiência para este TDH.

Para a segunda etapa, houve diferenças significativas entre todos os TDH em termos de eficiência comparados ao maior tempo (R4.1), comprovando que quanto maior o Tempo de Detenção Hidráulica melhor a qualidade do efluente.

6.3.3.1 – Monitoramento “on line” dos parâmetros pH, condutividade e redox

Na 2ª etapa, os reatores foram monitorados “on line” onde foram medidos os valores de pH, condutividade e redox, durante 24 horas, sendo que o reator R1.2 com 6 ciclos, o R2.2 com 4 ciclos e o R3.2 com 3 ciclos.

No entanto, este monitoramento demonstrou vários problemas tanto de procedimento experimental como falhas no próprio software utilizado. As figuras 6.33, 6.34, 6.35 mostram a seguir alguns aspectos destes problemas.

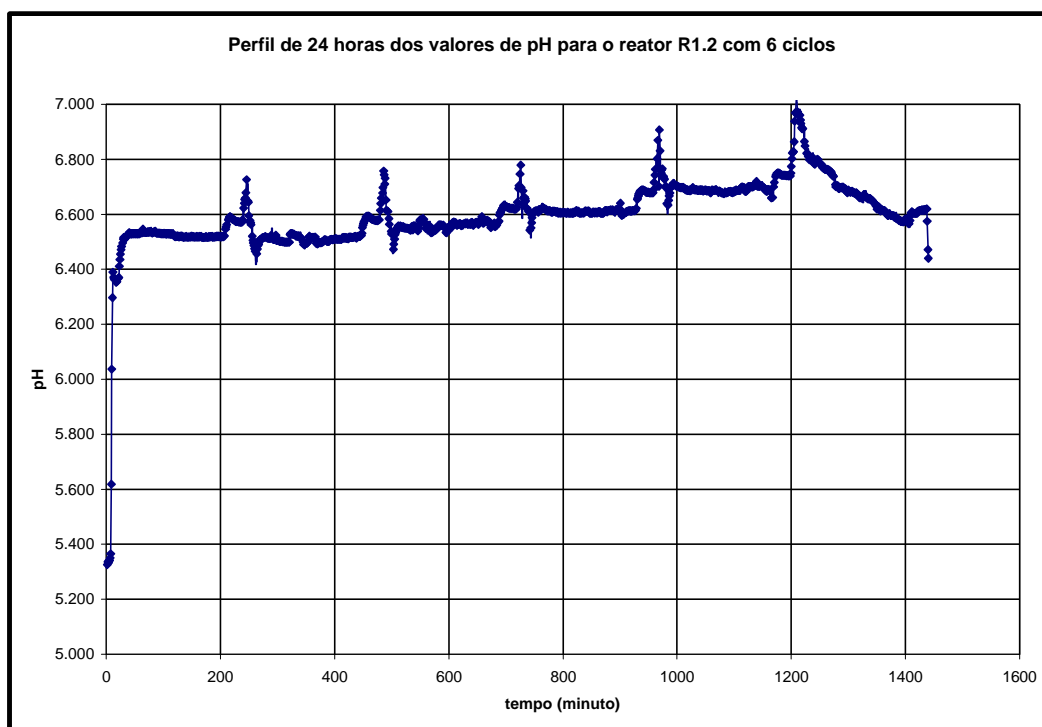


Figura 6.33: Perfil de 6 ciclos para o parâmetro pH do R1.2

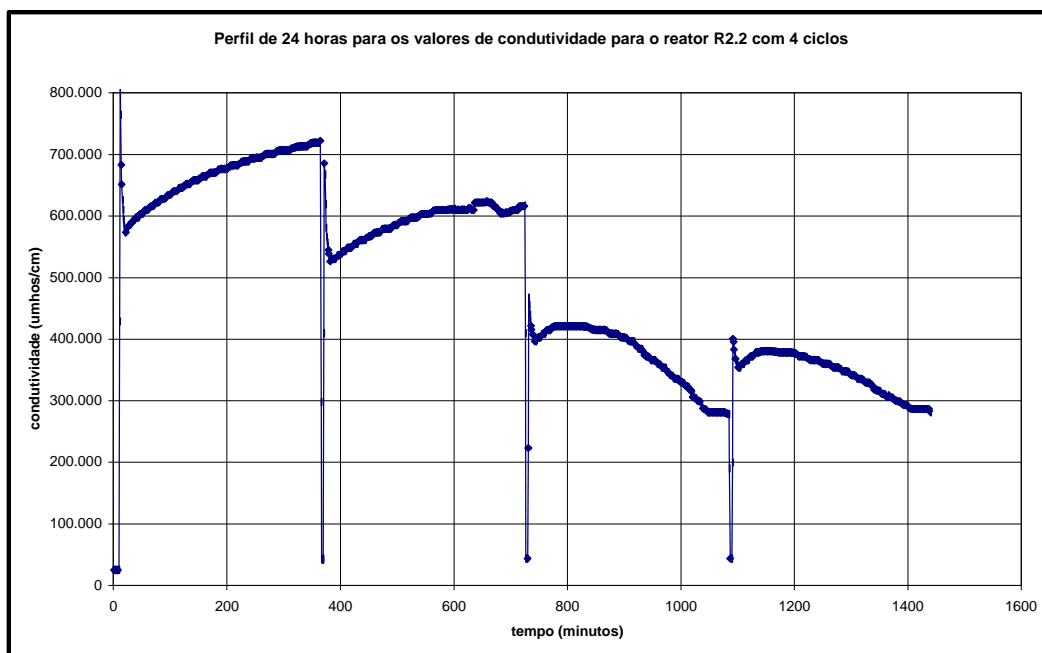


Figura 6.34: Perfil de 4 ciclos para o parâmetro condutividade do R2.2.

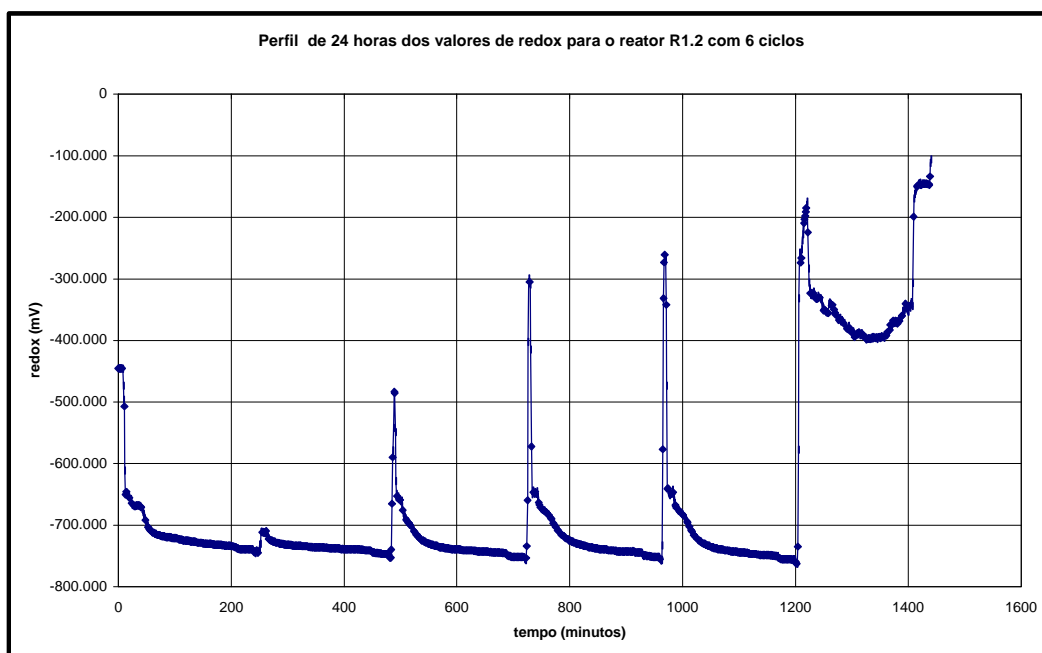


Figura 6.35: Perfil de 6 ciclos para o parâmetro redox do R1.2

Na figura 6.33 os valores de pH estão em uma faixa abaixo dos valores encontrados nas medições feitas no efluente depois de realizadas as coletas semanais, os quais apresentaram valores médios de pH próximos ou iguais a 7. Este fato demonstra falhas

na leitura do software que registrava valores numa faixa um pouco abaixo dos reais devido a falta de ajuste da temperatura no momento da calibração.

Outro fator que certamente ocasionou problemas na leitura dos valores do parâmetro pH foi o freqüente recobrimento por sólidos e/ou líquidos miscíveis na solução do processo afetando os eletrodos de medição. Esta foi uma das causas da diminuição do pH no último ciclo do reator R1.2 como pode ser observado na figura 6.33, pois como ele apresenta maior quantidade de ciclos durante as 24 horas, mais freqüentes foram as vezes em que, devido a sedimentação, a membrana do eletrodo ficou incrustada de sólidos, devido a deposição destes sobre a mesma.

Outro fator problemático é o caso dos sensores serem submetidos a choques térmicos e variações mais ou menos abruptas de temperatura, já que os reatores eram envolvidos por mangueiras onde a água por dentro das mesmas, apresentava-se a uma temperatura de 35°C e o afluente, a uma temperatura bem abaixo desta, ou seja, no final de cada ciclo, o líquido no interior dos reatores apresentava-se a 35°C e logo após a alimentação, o novo afluente apresentava uma temperatura de aproximadamente 15°C. Este choque pode ter ocasionado a descalibração dos eletrodos.

Segundo Passos *et al.* (1985), para soluções onde há presença de proteínas, estas podem ser adsorvidas pela camada hidratada da membrana dos eletrodos de medição de pH, isolando-o progressivamente do processo, podendo ocasionar elevado tempo de resposta ou inoperância do sistema.

Na figura 6.34 observa-se uma variação ao longo de 24 horas onde a condutividade diminui. Este fato se deve a obstrução das sondas, já que em líquidos que contenham sólidos em suspensão este fato pode ocorrer facilmente.

Para o caso das medições de redox, estes problemas se repetem impossibilitando a análise da real situação interna dos reatores como mostra a figura 6.35.

Para sanar estes problemas, as sondas deveriam ser acopladas ao reator de forma que estas pudessem ser retiradas, freqüentemente, para a realização das calibrações e

limpeza (desobstrução devido aos sólidos) sem que isto interrompesse o processo. Quanto ao sistema de aquisição de dados, este deveria ser menos vulnerável a sinais externos provenientes da rede elétrica, por exemplo, devido aos inversores de frequência de corrente alternada estarem ligadas a esta e pela proximidade de campos magnéticos. Outro fator que se deve levar em conta é o cuidado em evitar contato dos amplificadores/condicionadores de sinal com umidade.

Neste experimento, as sondas foram localizadas na altura da interface sólido/líquido, no corpo do reator. Por causa disso, a calibração foi feita uma vez por semana devido à necessidade de parar todo o processo, calibrar e limpar as sondas, recolocar as sondas vedando os orifícios no corpo do reator para que as mesmas fossem acopladas sem vazamentos do esgoto para fora do reator. Este procedimento durava no mínimo 12 horas, devido a este ser o tempo necessário para a secagem do material vedante.

Devido às várias alimentações diárias e conseqüentemente, esvaziamentos e enchimentos constantes, as sondas ficavam recobertas por sólidos logo no início das bateladas ocasionando imprecisão nas leituras.

Novos sensores estão sendo desenvolvidos (Hawkes *et al.* (1993) *apud* Van Leir *et al.* (2001), Rozzi *et al.* (1997) *apud* Van Leir *et al.* (2001) de forma a possibilitar o monitoramento on-line de vários parâmetros de processo tais como: alcalinidade a bicarbonato e ácidos graxos voláteis, dando condições extras de controle do processo.

6.3.4 Granulação da Biomassa dos Reatores

Devido ao fato de que os RSBAn contam com separação interna de sólidos por retenção de biomassa, a granulação eficiente da mesma é essencial para alcançar altas taxas de conversão de DQO a metano.

No final da 2ª etapa deste experimento, ou seja, após cinco meses de operação dos reatores, foram retiradas amostras do licor dos três reatores.

Por meio destas amostras foram obtidos os seguintes valores de diâmetro médio das partículas pela utilização do método citado no item 5.5.2:

Tabela 6.4: Resultados das análises do tamanho das partículas dos grânulos

REATORES	R1.2	R2.2	R3.2
d_{avg} (diâmetro médio das partículas)	0.24 mm	0.7 mm	1.12 mm

Pode-se observar pela tabela 6.4, que o reator R3.2 chegou a maiores tamanhos de partículas comparado aos outros dois. Dague e Sung (1992) observaram granulação da biomassa, depois de, aproximadamente, 10 meses de operação, o qual é consideravelmente um tempo bem maior comparado ao que os autores Randall e Dague (1996) alcançaram, que foi de 4 a 5 meses atingindo tamanhos de 2 mm, em média. A diferença de 5 a 6 meses entre os dois experimentos destes autores no alcance da granulação pode ter sido a diferença do grau de pressão do carregamento orgânico e hidráulico aplicado durante os dois estudos.

Como no presente trabalho foi utilizado um substrato sintético com uma concentração de DQO relativamente baixa (400mg/L), tendo ainda este carregamento permanecido constante ao longo do experimento, ou seja, não houve aumento na taxa de carregamento, pode-se dizer que não houve condições plenas para a transformação da biomassa floculenta alcançar a granulação, como é o caso dos reatores R1.2 e R2.2.

Para podermos afirmar algo a este respeito, esta análise deveria ter sido realizada com varias repetições desde o início do experimento, portanto ela cabe como curiosidade apenas.

No reator R3.2 pode-se observar o início da granulação da biomassa, porém, para um tempo de 5 meses, não foi possível alcançar os tamanhos ideais para uma biomassa granular ativa como obtiveram Randall e Dague (1996).

6.3.5 – Análise Estatística da 2ª Etapa

Analisando estatisticamente a variância e empregando-se a Tabela Anova com um nível de significância igual a 5%, verifica-se a maior eficiência em termos de TDH do reator R4.1, como mostra a tabela 6.5:

Tabela 6.5: Resultado da tabela Anova analisando eficiência dos TDH.

2ª ETAPA	F	Fcrítico	Interpretação do resultado
R4.1 X R1.2	82,6	4,07	Há diferença significativa entre os TDH.
R4.1 X R2.2	67,19	4,07	Há diferença significativa entre os TDH.
R4.1 X R3.2	25,38	4,07	Há diferença significativa entre os TDH.

6.4 – EVOLUÇÃO DA BIOMASSA NA 1ª E 2ª ET APAS

Analisando-se conjuntamente as 1ª e 2ª etapas do experimento, a evolução da concentração de sólidos no interior dos reatores, pode-se observar alguns pontos que podem estar ligados à granulação da biomassa.

O aumento na concentração de MLSS no tempo é indicativo de granulação, pois em uma biomassa granular, as características de sedimentação melhoram, resultando em pouca perda de sólidos no efluente. Isto, acoplado com alta produção de biomassa devido a altas taxas de remoção de DQO, resulta em uma significativa taxa de produção de biomassa e altas concentrações de MLVSS.

Este fato ocorreu em todos os reatores de ambas etapas. A sedimentabilidade do lodo na 1ª etapa foi tão eficaz que foi completamente desnecessário o período de 2 horas para esta, sendo reduzido para 30 minutos na 2ª. Pode -se observar o crescimento da concentração de MLSS pelos gráficos das figuras 6.36 e 6.37 a seguir:

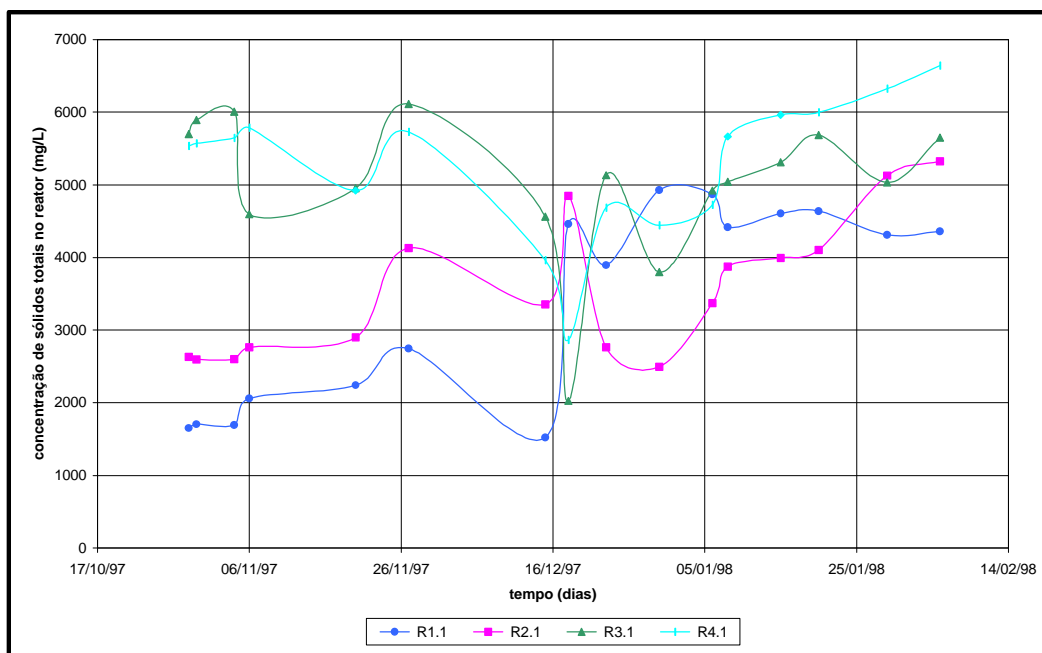


Figura 6.36: Sólidos Totais do licor dos reatores R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1.

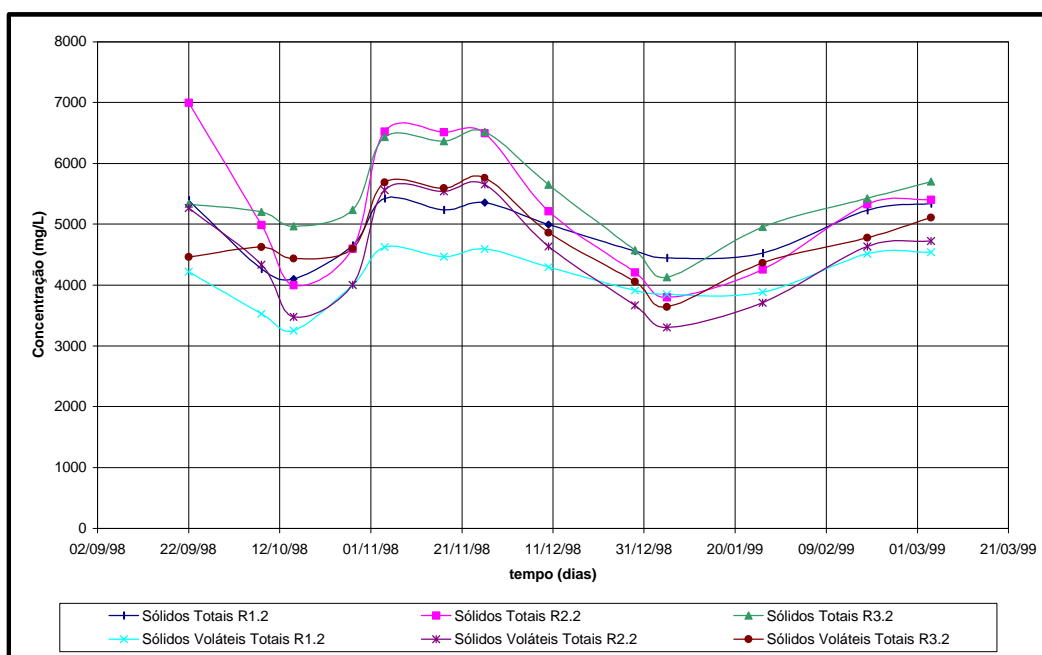


Figura 6.37: Sólidos Totais do licor dos Reatores R1.2, R2.2 e R3.2.

O rápido decréscimo inicial na concentração de MLVSS foi devido à lavagem de sólidos pobremente sedimentáveis. Em efeito, os RSBA selecionaram os biossólidos com superior característica de sedimentação nas duas etapas.

Randall e Dague (1996) observaram o tamanho das partículas dos grânulos diminuir quando a concentração de AGV aumentava. No entanto, uma precisa relação entre produção de AGV e tamanho de partícula não é óbvia, tendência esta, indicada no RSBAn estudado por estes autores, onde relativamente altas concentrações de AGV teriam resultado no rompimento dos grânulos. O aumento de ácidos voláteis também geralmente coincide com a perda de biomassa dos RSBAn.

A biofloculação e biogranulação podem ter sido significativamente influenciadas pela geometria dos reatores, pois diferentes formas de reatores impõem diferentes níveis de pressão sobre a biomassa. Durante a sedimentação e período de decantação, a pressão pode ser incrementada pelo aumento da carga hidráulica (baixando TDH), bem como pelo aumento da carga orgânica.

Sung e Dague, (1995), relataram que os RSBAn com menor relação altura / diâmetro foram capazes de acumular concentrações maiores de lodo granular. No entanto, os mesmos pesquisadores obtiveram eficiências maiores com os reatores maiores, relativamente ao desenvolvimento de lodo granular.

Na operação dos reatores, após a etapa de sedimentação, o processo de descarte levava para fora destes, os flocos pobremente sedimentados e organismos dispersos, retendo os mais pesados e agregados mais rapidamente sedimentáveis dentro do reator. Este fato ocorreu no início dos experimentos tanto na 1ª como na 2ª etapa, pois além da biomassa estar ainda se aclimatando, acontecia a seleção natural dentro dos reatores, e também quando algum problema ocasionava a parada do processo por algum tempo.

Na segunda etapa do experimento, pôde-se observar nitidamente a influência da temperatura sob as condições de sedimentação. Na figura 6.37, observa-se um decréscimo na concentração dos sólidos do licor dos três reatores devido à falta de aquecimento.

Os efeitos destas falhas de aquecimento foram menores nas concentrações de sólidos suspensos no efluente, como se pode observar nos gráficos das figuras 6.38 e 6.39.

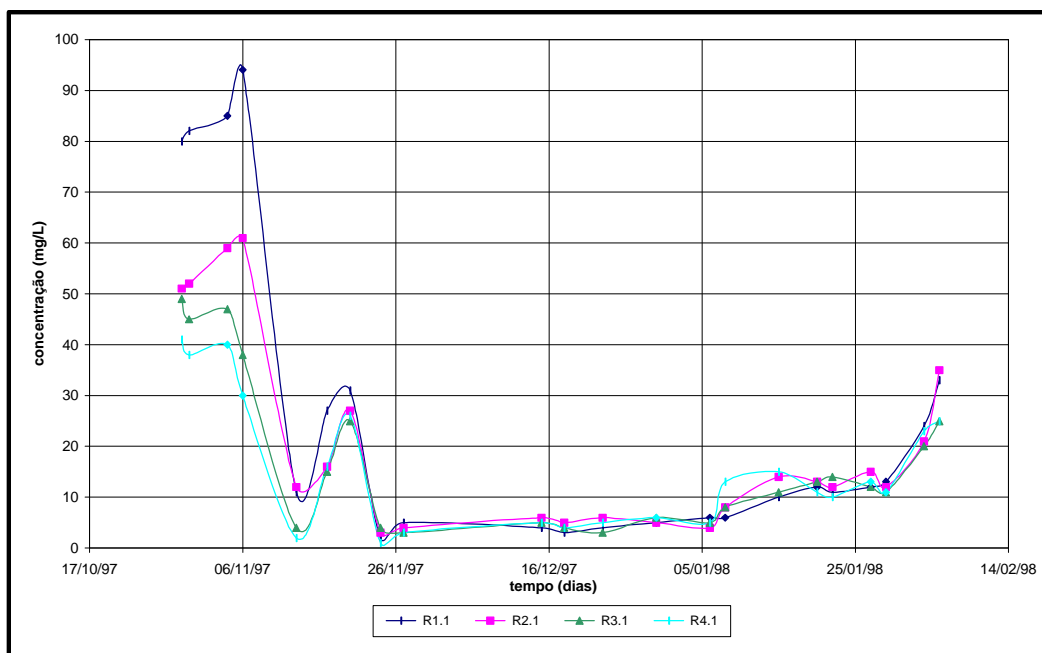


Figura 6.38: Sólidos suspensos totais do efluente dos R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1.

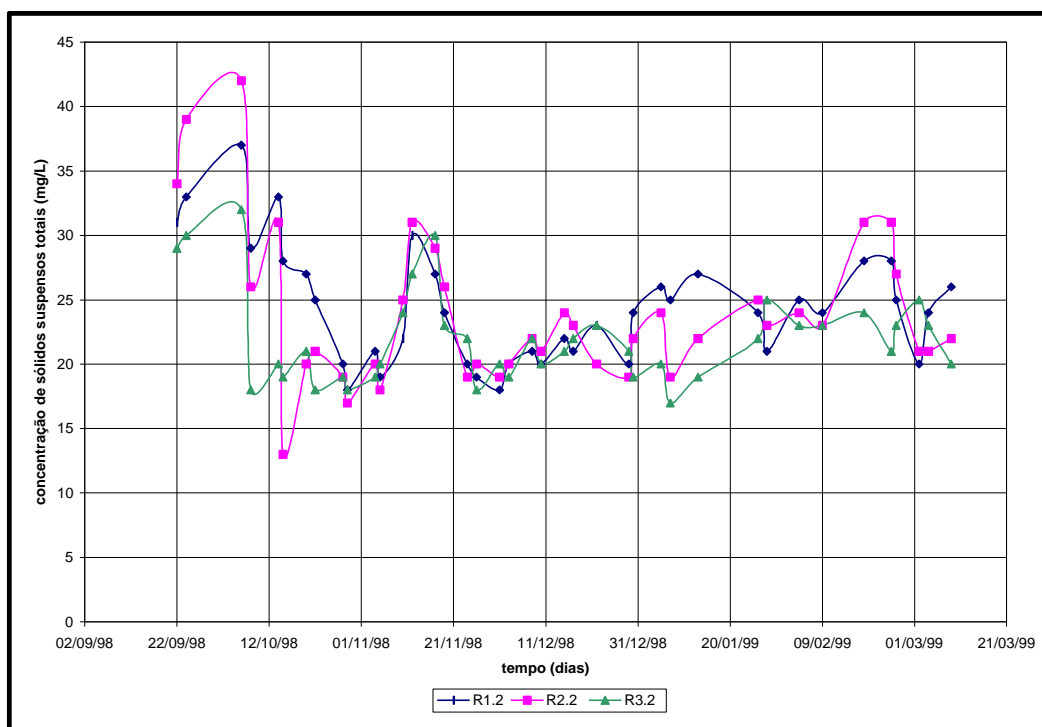


Figura 6.39: Sólidos Suspensos Totais do efluente dos R1.2, R2.2 e R3.2.

6.5 - ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA DO LODO DOS REATORES

Após cinco meses de operação, foi feita a análise da Atividade Metanogênica Específica do lodo dos três reatores da 2ª etapa.

A seguir são mostrados os gráficos da porcentagem de metano e dióxido de carbono encontrados na análise das coletas dos gases do respirômetro anaeróbico e os gráficos da produção acumulada de gás metano.

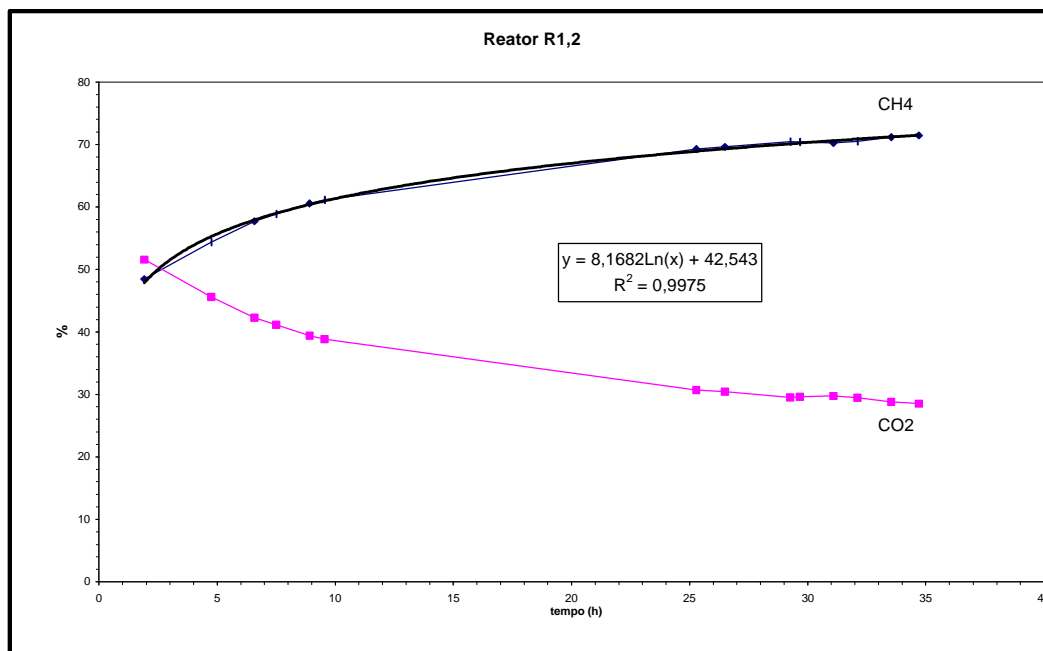


Figura 6.40: Porcentagem de CH₄ e CO₂ na coleta de gás da AME do R1.2

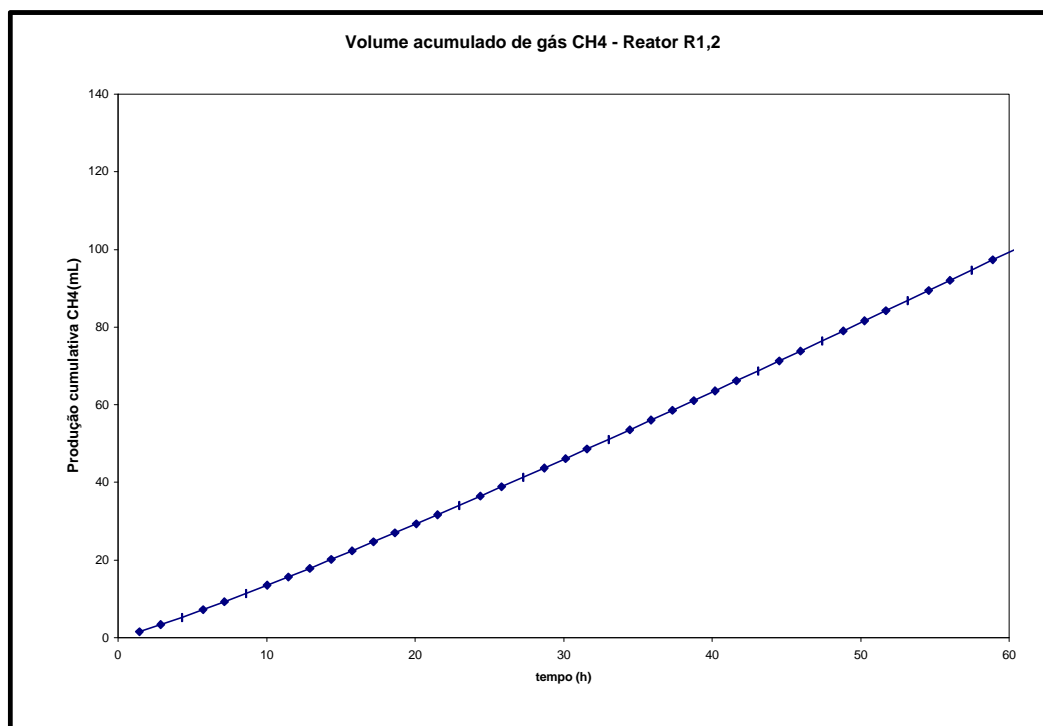


Figura 6.41: Produção de gás CH₄ acumulada para o reator R1.2

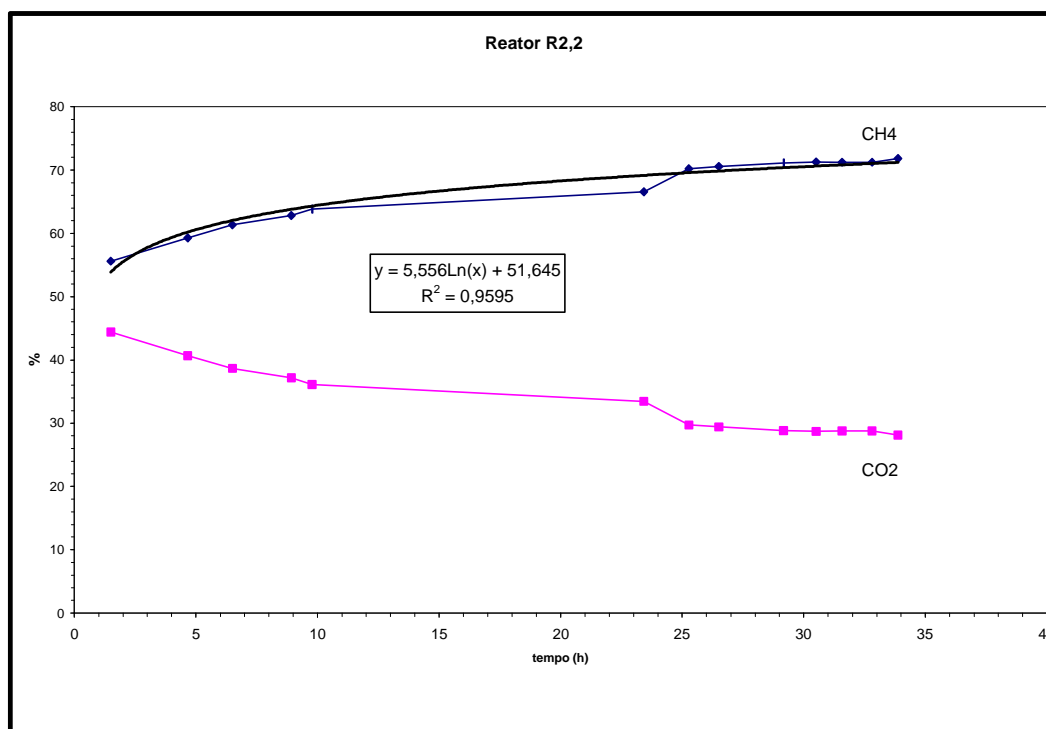


Figura 6.42: Percentagem de CH₄ e CO₂ na coleta de gás da AME do R2,2

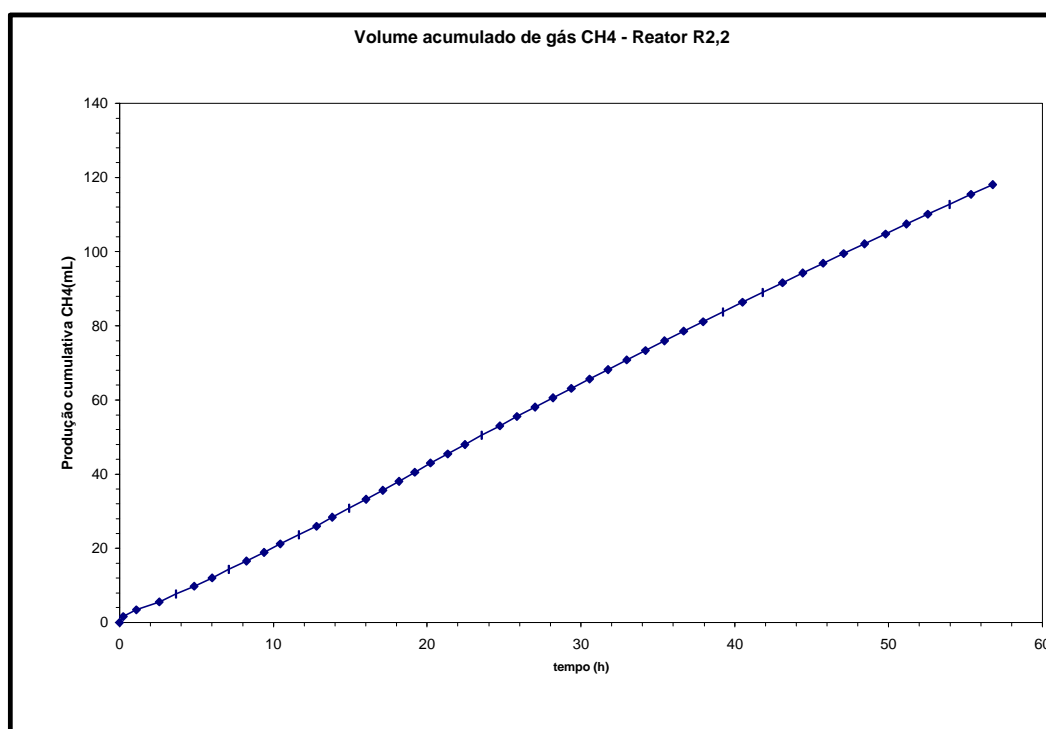


Figura 6.43: Produção de gás CH₄ acumulada do reator R2,2

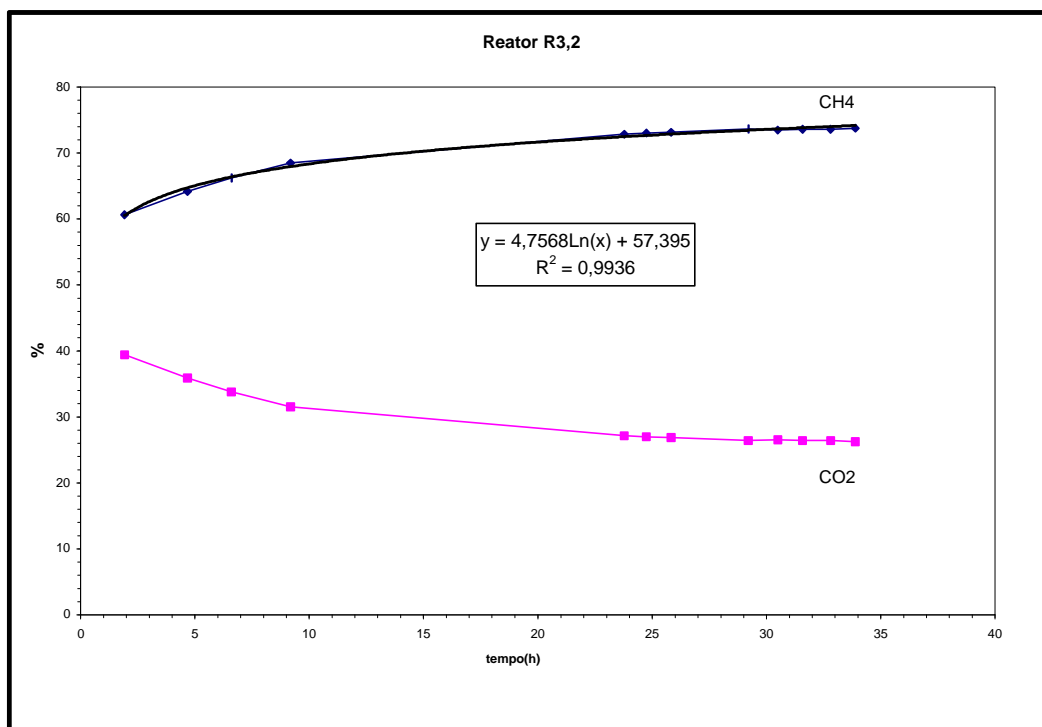


Figura 6.44: Percentagem de CH₄ e CO₂ na coleta de gás da AME do R3.2

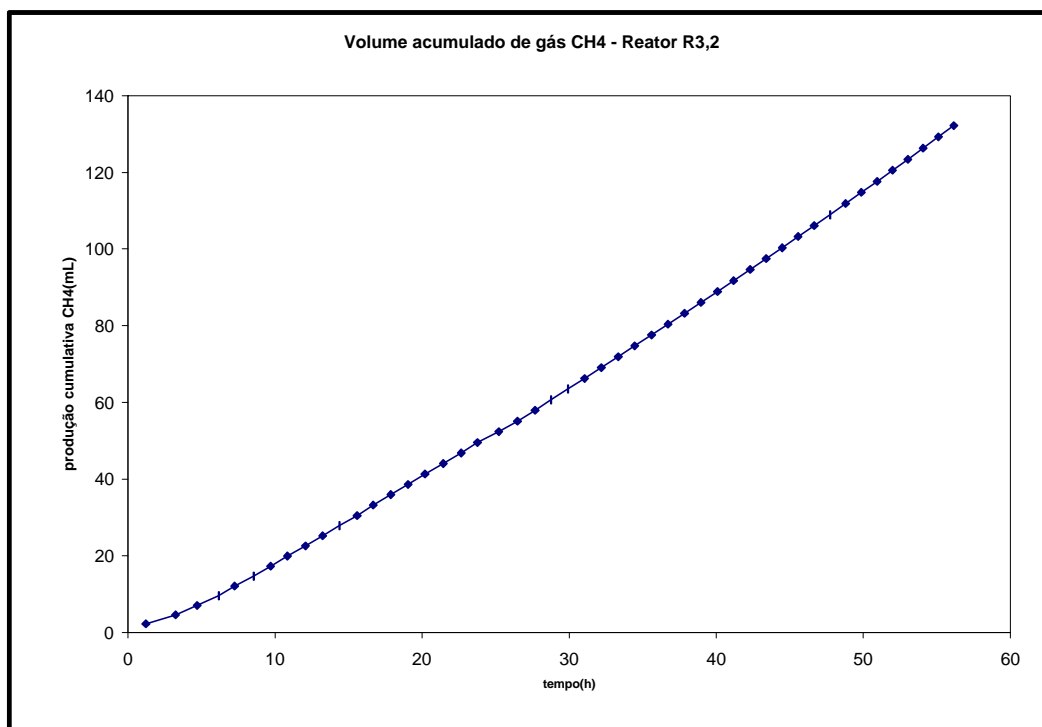


Figura 6.45: Produção de gás CH₄ acumulada do reator R3.2

Na tabela 6.6 são apresentados os resultados da AME para os reatores R1.2, R2.2 e R3.2.

Tabela 6.6 : Valores para Atividade Metanogênica Específica para cada reator.

Reatores	Equação da linha de tendência da % CH ₄	Volume produzido de CH ₄	% de conversão do substrato a gás	AME
R1.2	% = 8,1682Ln(x) + 42,543	121,58 mL	38,6 %	1 mLCH ₄ /gSVT.h
R2.2	% = 5,556Ln(x) + 51,645	123,3 mL	39,14 %	1,3 mLCH ₄ /gSVT.h
R3.2	% = 4,7568Ln(x) + 57,395	136,95 mL	43,5 %	1,5 mLCH ₄ /gSVT.h

O valor da AME do lodo antes de ser inoculado foi de 4,04 mLCH₄/gSVT.h. Os valores da AME para todos os reatores apresentaram-se baixos talvez pelo fato de que, no lodo tenha uma maior predominância de bactérias hidrogenotróficas e não acetoclásticas. Como o alimento utilizado foi acetato, houve consumo apenas pelas bactérias consumidoras deste substrato.

Segundo Monteggia e Beal (1994), a capacidade metanogênica mostra-se fortemente relacionada com a fonte de matéria orgânica aplicada aos reatores não apresentando influência significativa das características físicas ou tipo de reator anaeróbio nos quais estes lodos foram cultivados. Portanto, pode-se deduzir que para lodos sob carregamento de substratos com concentrações de 400 mg/L, como é o caso do presente experimento, ocorreriam valores menores para AME do que para lodos submetidos a carregamentos mais concentrados.

Monteggia e Beal (1994), estudaram a AME da biomassa do tratamento de efluentes de fábrica de papel e celulose, cujo lodo granular analisado apresentava grânulos na faixa de 4 a 5 mm. Baseados em estudos de Dolfing (1985) referentes a possibilidade de limitação de transferência de massa na medição de AME de grandes grânulos, estes autores utilizaram três valores iniciais de alimento (Hac), 1,0, 2,0 e 3,0 g Hac/L para medição da AME.

No mesmo trabalho, os autores, observaram que a concentração inicial de alimento (Hac) de 1gHac/L causou limitação na máxima atividade das bactérias metanogênicas, o que confirma as recomendações feitas por Monteggia (1991), no uso de 2gHac/L como concentração inicial de alimento. Também não detectaram efeito benéfico

pelo uso de 3gHAc/L como concentração inicial de alimento, indicando que não ocorreu limitação de transferência de massa sobre a AME, para o lodo testado por eles. Segundo os autores, uma possível explicação para a não limitação de alimento nas camadas internas dos grânulos, pode estar relacionada ao baixo valor de AME obtido para o referido lodo granular, requerendo um reduzido fluxo de alimento para as camadas interiores dos grânulos.

Torna-se difícil a avaliação correta da atividade metanogênica do lodo para esgotos sanitários, devido ao fato de que apenas cerca de 25% a 35% da DQO removida em reatores anaeróbios tem sido recuperada como metano no efluente gasoso (Chernicharo, 1997).

Um aspecto importante a ser destacado é que cerca de 70% ou mais do metano produzido nos reatores anaeróbios provém do acetato e o restante do H_2/CO_2 . Desse modo, é importante que o lodo apresente atividade metanogênica acetoclástica. Caso contrário, mesmo sendo anaeróbio dificilmente sua atividade metanogênica será compatível com as necessidades de desempenho dos reatores. Conseqüentemente, o conhecimento ao longo do tempo, da atividade metanogênica específica do lodo para o acetato, pode dar informações importantes sobre a evolução da população bacteriana de um dado reator (Foresti *et al*, 1999).

6.6 – CARACTERÍSTICAS DOS GASES PRODUZIDOS NOS REATORES

Segundo Chernicharo (1997), a composição global do biogás produzido durante a digestão anaeróbia varia de acordo com as condições ambientais presentes no reator. Esta composição muda rapidamente durante o período inicial de partida do sistema e também quando o processo de digestão é inibido.

Para reatores operando de maneira estável, a composição do biogás produzido é razoavelmente uniforme. Entretanto, a proporção de gás carbônico em relação ao metano pode variar substancialmente, dependendo das características do composto orgânico a ser degradado. No processo de digestão de esgotos domésticos as proporções típicas de metano e dióxido de carbono no biogás são: CH_4 : 70 a 80%; CO_2 : 20 a 30% (Chernicharo, 1997).

O metano produzido no processo de digestão anaeróbia é rapidamente separado da fase líquida, devido a sua baixa solubilidade em água, resultando num elevado grau de degradação dos despejos líquidos, uma vez que este gás deixa o reator na fase gasosa. O dióxido de carbono, ao contrário, é bem mais solúvel em água que o metano, saindo do reator parcialmente como gás e parcialmente dissolvido no efluente líquido.

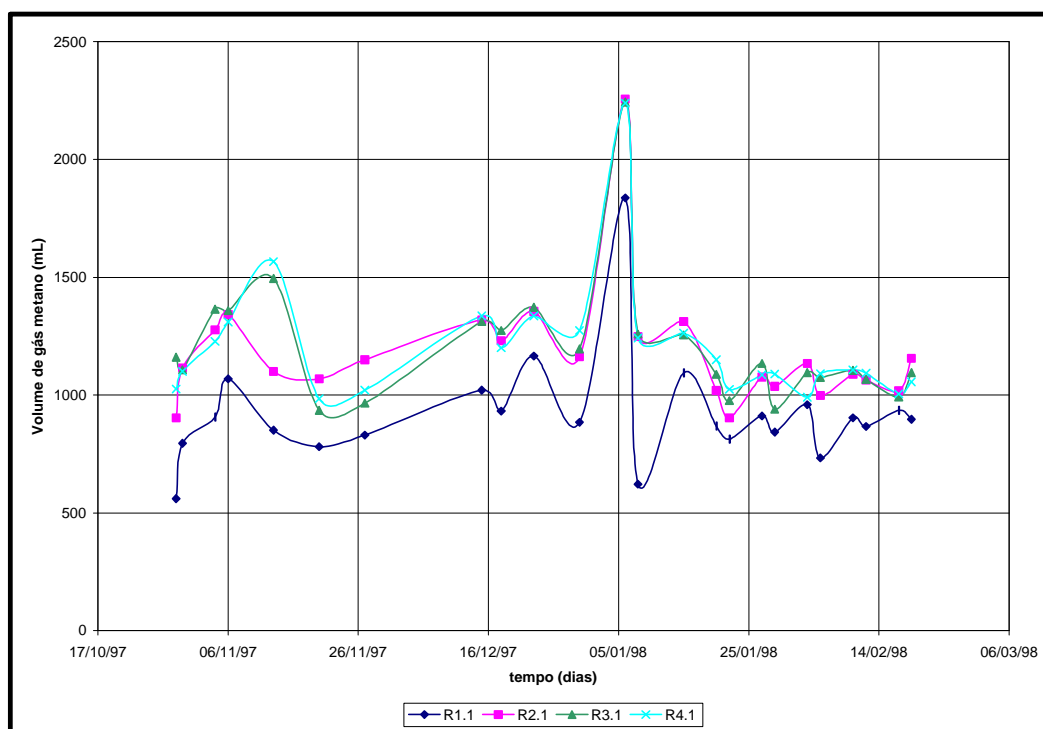


Figura 6.46: Produção de gás metano nos reatores R1.1, R2.1, R3.1 e R4.1.

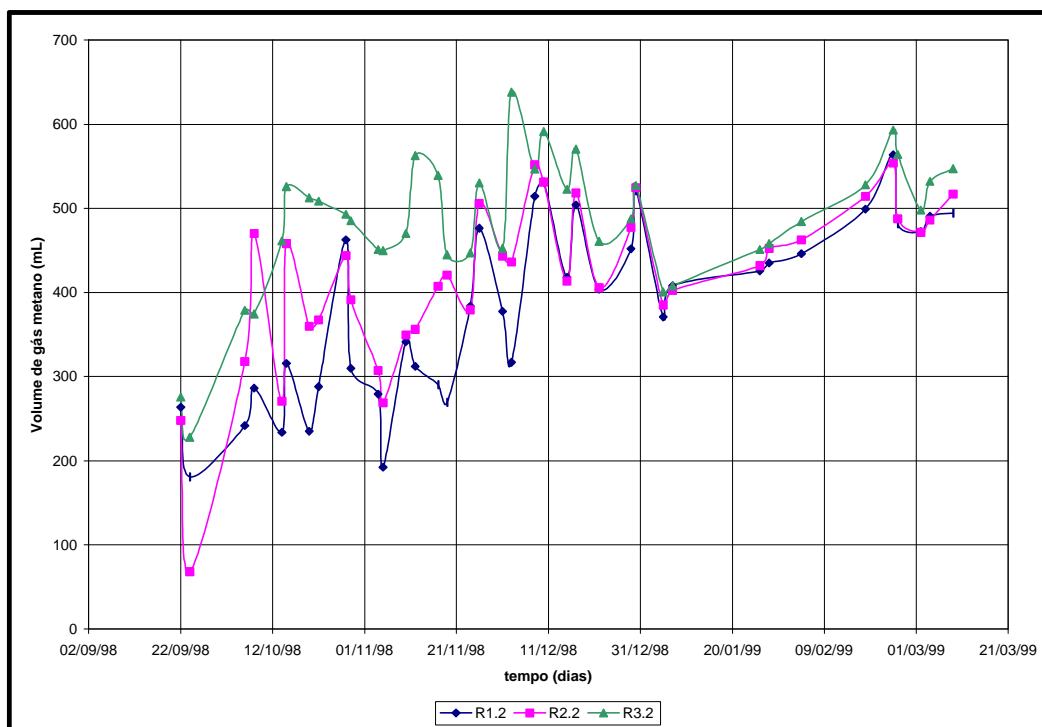


Figura 6.47: Produção de gás metano nos reatores R1.2, R2.2 e R3.2.

Pode-se observar nos gráficos das figuras 6.46 e 6.47 que a produção de gás metano foi maior na 1ª etapa do experimento, talvez devido aos problemas que a segunda etapa sofreu como falta de aquecimento e conseqüentemente necessitando de período maior para a estabilização do lodo.

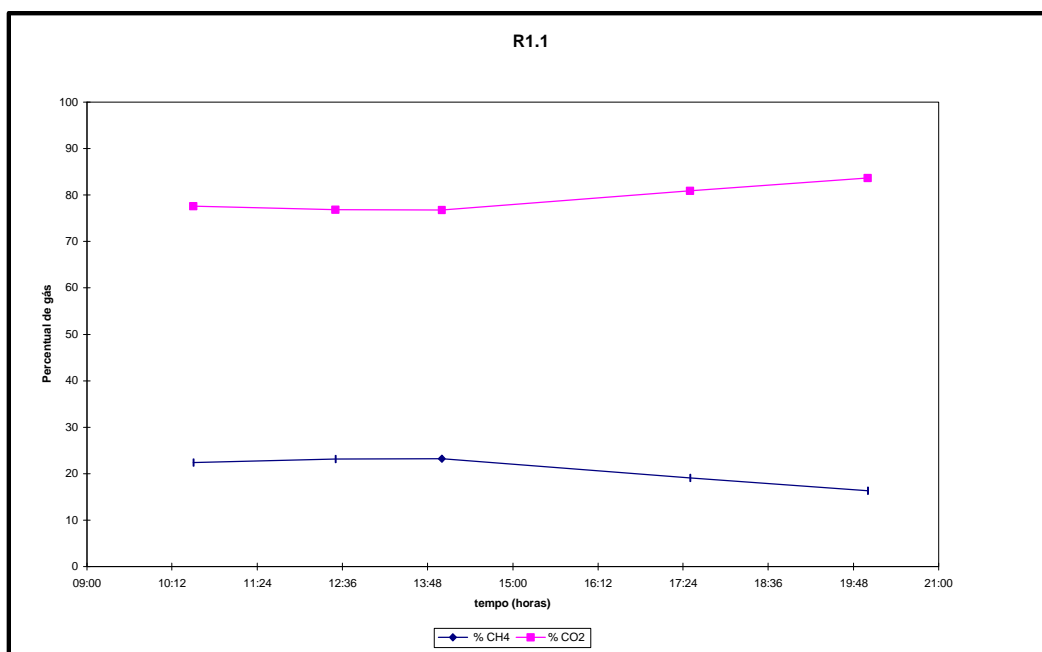


Figura 6.48: Composição dos gases no R1.1 durante perfil de 12 horas.

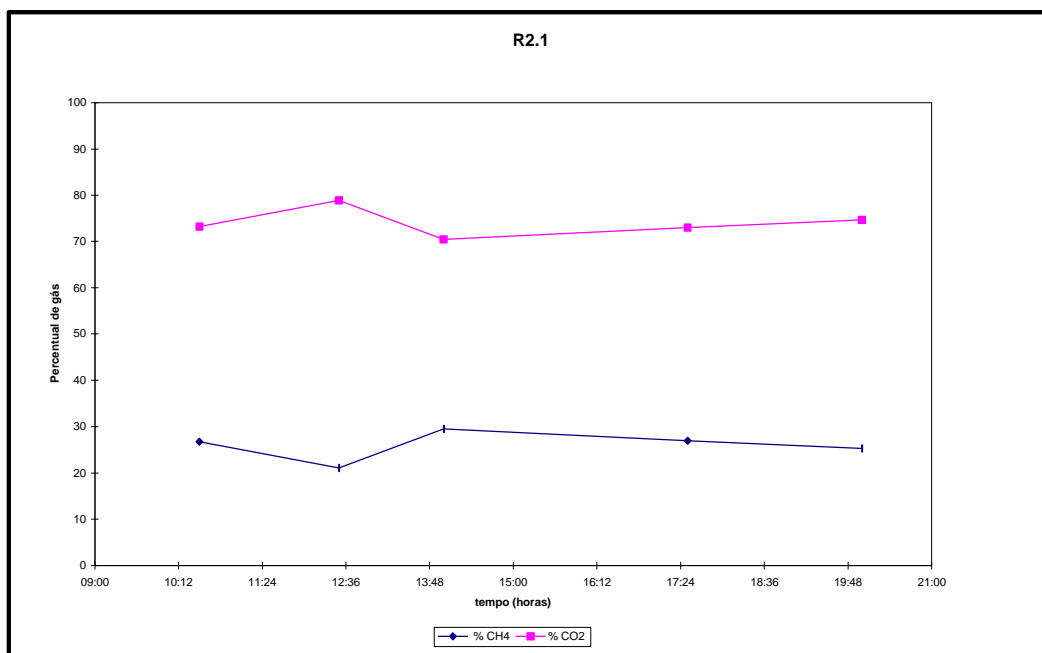


Figura 6.49: Composição dos gases no R2.1 durante perfil de 12 horas.

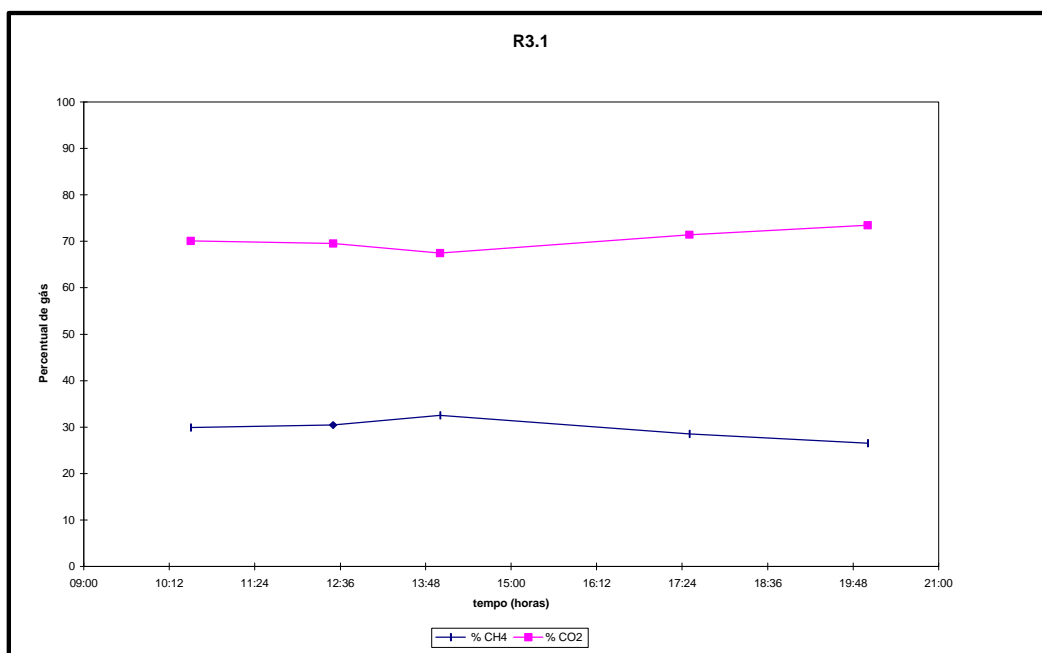


Figura 6.50: Composição dos gases no R3.1 durante perfil de 12 horas.

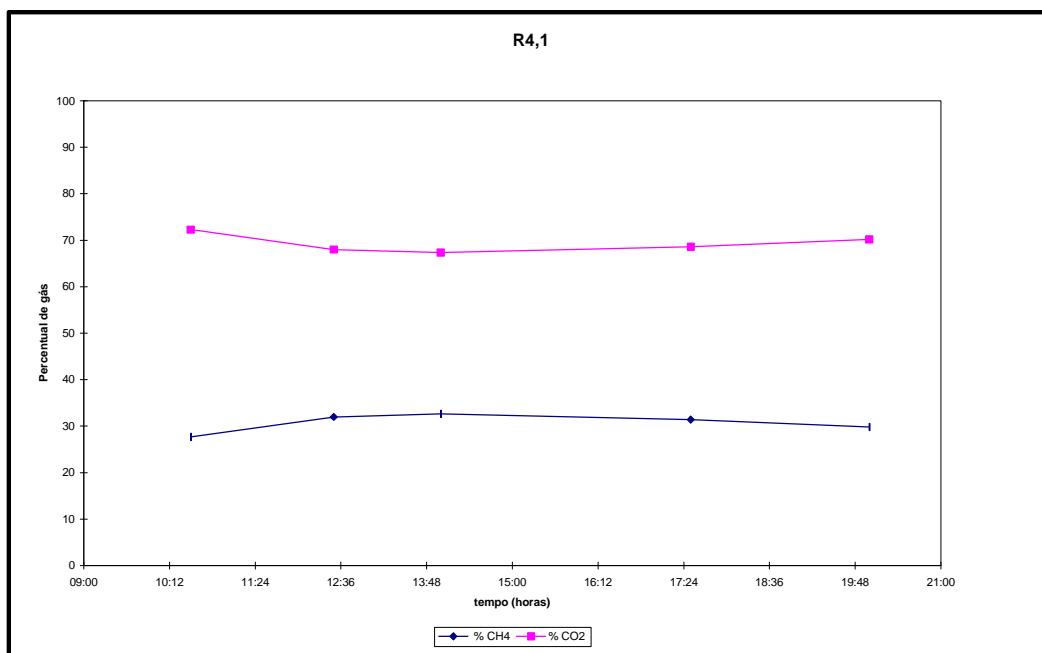


Figura 6.51: Composição dos gases no R4.1 durante perfil de 12 horas.

Nota-se a predominância do RSBAn R4.1 sob os demais em termos de maior percentagem de metano encontrado no gás coletado durante o perfil.

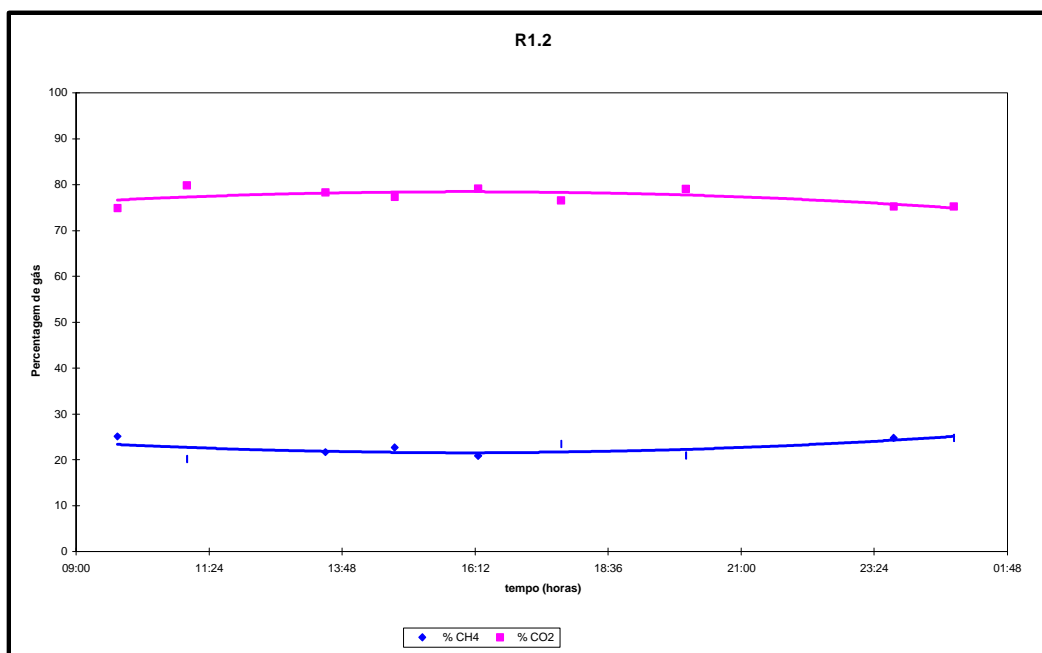


Figura 6.52: Composição dos gases no reator R1.2 durante 24 horas

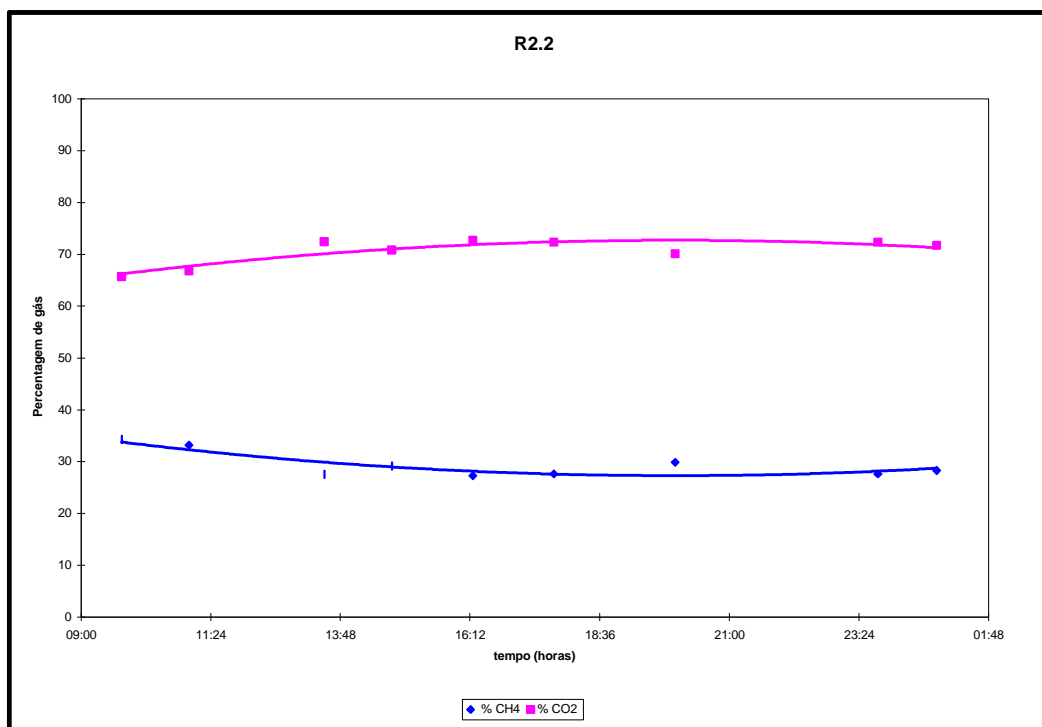


Figura 6.53: Composição dos gases no reator R2.2 durante 24 horas.

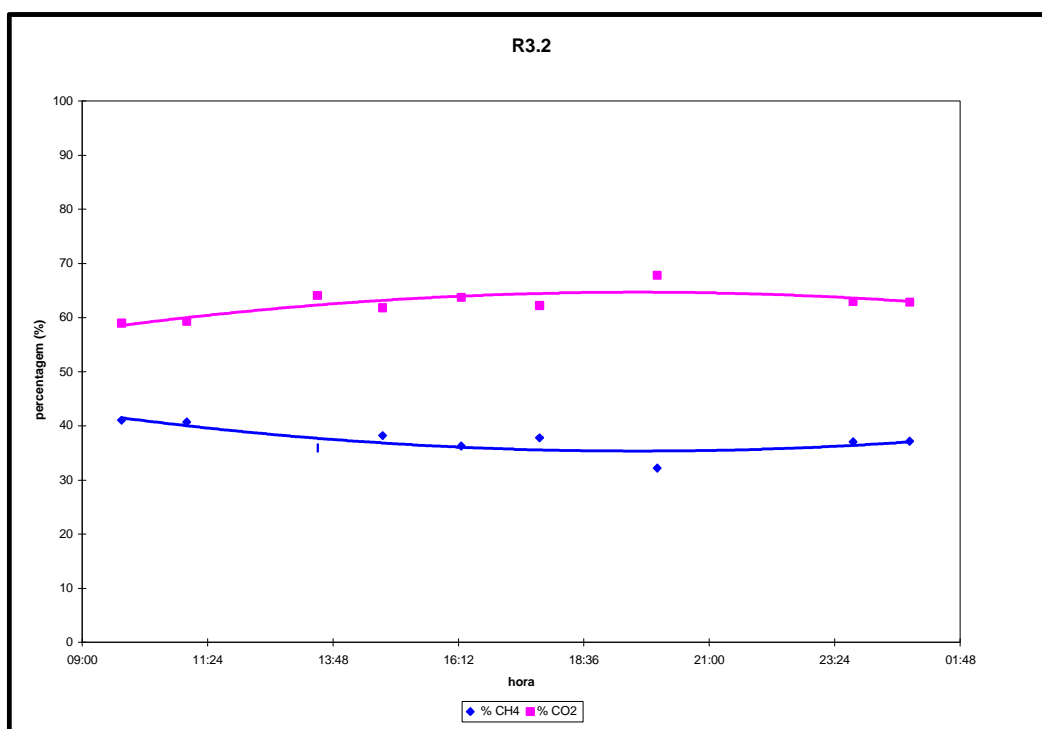


Figura 6.54: Composição dos gases no reator R3.2 durante 24 horas.

Observa-se que a porcentagem de metano na composição dos gases no reator R1.2 é menor que nos demais e que no reator R3.2 foi predominante.

Em todos os reatores, de ambas etapas experimentais, pode-se perceber que não ocorreu o esperado em termos de digestão anaeróbia de esgotos domésticos, no que se refere à composição do gás.

Talvez a baixa percentagem de metano encontrada nos reatores deva-se a uma deficiência na fase da metanogênese acetotrófica. Porém, se tal fato ocorreu, deveria ter ocasionado a acidificação nos reatores, o que não houve em nenhum deles.

Como comentado na revisão bibliográfica, o aumento da percentagem de CO₂ pode advir de reações de ácidos voláteis com a alcalinidade.

Por outro lado, segundo Foresti *et al.* (1999), deve-se considerar que os esgotos sanitários apresentam, em geral, baixa concentração de matéria orgânica, resultando em baixa produção de metano. Nessas condições, a fração de metano que permanece dissolvida no meio líquido pode ser significativa em comparação com a fração presente nos efluentes gasosos (biogás).

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

7.1 – CONCLUSÕES

Pela análise dos resultados pode-se concluir que os Reatores Seqüenciais em Batelada Anaeróbios apresentaram condições satisfatórias em desenvolver um ambiente adequado para a degradação anaeróbia. Para ambas etapas experimentais não ocorreram problemas que levassem o sistema anaeróbio ao colapso.

Na primeira etapa do experimento obtiveram-se boas remoções de DQO e SS para todos os RSBA. A variação da alcalinidade comprovou o funcionamento do metabolismo anaeróbio até a metanogênese. O RSBA R4.1 foi o que apresentou maior eficiência com valores de remoção maiores que 85% e 80% respectivamente para DQO e SS, comprovando o conceito de que reatores com menor relação altura/diâmetro prevalecem sobre os demais.

Observou-se a maior eficiência do reator com TDH de 20 horas sobre os demais da segunda etapa do experimento. No entanto, mesmo para os menores TDH, foram obtidas boas eficiências na remoção de matéria orgânica. O mínimo percentual médio encontrado para a remoção de matéria orgânica alcançada em todo o experimento foi de 67% (para a 2ª etapa com TDH de 7 horas). Na 1ª etapa, o mínimo foi para o reator com maior relação altura/diâmetro com 74% de eficiência.

Pode-se dizer que, em termos de geometria, embora a menor relação altura/diâmetro tenha apresentado melhores performances, as outras relações também apresentaram eficiências aceitáveis e poderiam ser empregadas visando menor ocupações em termos de área garantindo um efluente com baixas concentrações de matéria orgânica.

Os perfis temporais parecem comprovar as vantagens teóricas da configuração dos RSBA sobre os reatores anaeróbios contínuos para as duas etapas do experimento, tanto em termos do funcionamento em regime de fluxo de pistão, quanto relativamente a

menor produção de gás ao final do ciclo, favorecendo vantagens, respectivamente cinéticas e de sedimentabilidade, deste tipo de reator.

Os resultados mostraram ser possível e bastante viável o tratamento de esgoto doméstico por meio de RSBAn, podendo-se alcançar eficiências iguais ou acima do esperado em outros tipos de tratamento anaeróbio. Além disso, os tempos de aclimatação necessários no caso dos RSBAn são menores que os requeridos por outros processos anaeróbios.

Por todas as características e resultados alcançados com este tipo de tratamento, constata-se a eficácia do emprego deste processo e vantagens econômicas para pequenas e médias comunidades, como forma de tratamento primário, necessitando-se um tratamento secundário para a remoção de nutrientes, caso necessário. Com isto, a simplicidade e tamanho reduzido das unidades de tratamento favorecem a locação do sistema em locais com pouca área útil.

7.2 – RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se realizar um estudo em escala real a fim de verificar o comportamento do RSBAn tratando água residuária urbana, de modo a avaliar as vantagens cinéticas, econômicas e operacionais desta tecnologia.

Utilizar esta mesma tecnologia em escala piloto, tratando efluente industrial, de modo a analisar a eficiência deste processo em águas residuárias com altas concentrações de carga orgânica verificando-se mais detalhadamente a cinética para iguais TDH.

Em seqüência ao RSBAn, aplicar um sistema anaeróbio/aeróbio utilizando-se de reatores seqüenciais em batelada (RSB), a fim de minimizar as concentrações de nitrogênio e fósforo, características do efluente de tratamento anaeróbio, através dos processos biológicos de nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo.

Recomenda-se também, estudar uma técnica de controle de automação do sistema de tratamento que permita a avaliação contínua do processo, detectando problemas

nos parâmetros básicos como: pH, redox, temperatura, etc., de forma que se consiga sanar deficiências operacionais, tão logo estas apareçam, e reconhecer as mudanças de fases dentro do processo de tratamento objetivando total domínio do processo biológico.

8 - BIBLIOGRAFIA

1. ARDEN, E., LOCKETT, W. 1914. The oxidation of sewage without the aid of filters. *This Journal*, v.34, n.18, p.937 – 943.
2. ARORA, M. L., BARTH, E. F., UMPHRES, M. B. 1985. Technology evaluation of sequencing batch reactors. *Journal Water Pollution Control Federation*, Alexandria, v.57, n.8, p.867 – 875, Aug.
3. ASINARI DI SAN MARZANO, C. M. 1981. Volatile Fatty Acids, na important state parameter for control of the reliability and the productivities of methane anaerobic digestions. *Biomass..* v.1, p.47.
4. BAGLEY D. M., BRODKORD T. S. 1999. Modeling Microbial Kinetics in na Anaerobic Sequencing Batch Reactor – Model Development and Experimental Validation. *Water Environmenta Research*. Vol. 71. Nº 7. Pp. 1320-1332.
5. BEER D., HUISMAN J. W., VAN DEN HEUVEL J. C., OTTENGRAF S. P. P. 1992. The effect of pH profiles in methanogenic aggregates on the kinetics of acetate conversion. *Water Research*. Vol. 26. Nº 10. Pp. 1329-1336.
6. BITTON, G. 1994. *Wastewater Microbiology*, John Willey e Sons, Inc., Publication, New York, p.478.
7. CAMPOS J. R. 1999. Tratamento de esgotos por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. *PROSAB (Programa de Pesquisa em Saneamento Básico)*.RJ.
8. CHERNICHARO, C. A, AROEIRA, R.M. 1994. Metodologia para avaliação da alcalinidade em processos anaeróbios. *Bio*, Rio de Janeiro, p.31-36.

9. CHERNICHARO, C. A, 1997. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. *Reatores Anaeróbios*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Universidade Federal de Minas Gerais. V.5.
10. CHERNICHARO, C. A.; CYBIS, L.F. 2001. Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Belo Horizonte. Segrac. Cap.1. p.:19-34.
11. CHYNOWETH D. P. 1985. Anaerobic Processes. *Journal WPCF*. Vol. 57. Nº 6. June.
12. CYBIS, L. F. 1993. An innovative approach to the control of sequencing batch reactors used for nitrification and denitrification. Ph.D. thesis , Public Health Engineering, The Leeds University, Leeds, Uk.
13. CYBIS, L. F., HORAN, N. 1995. Uso do pH, Redox e OD para o controle de nitrificação e denitrificação em Reatores Seqüenciais em Batelada (RSB): resumo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 18, Salvador. *Resumo dos trabalhos técnicos*. Rio de Janeiro:ABES. P.42.
14. CYBIS, L. F., HORAN, N. 1996. Protozoan and metazoan populations in SBRs operated for nitrification and/or denitrification. *Anais do 1st IAWQ Specialized Conference on Sequencing Batch Reactors Technology*, Munich, Germany.
15. CYBIS, L.F. 2000. Uso de reatores seqüenciais em batelada para pós-tratamento de efluentes de tratamento anaeróbio. In: *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Minas Gerais. PROSAB. P. 157-164.
16. CYBIS, L.F.; PESCADOR, F.S. 2000. Emprego de reatores seqüenciais em batelada anaeróbios (RSBAn) para tratamento de esgoto doméstico. In: *Oficina e Seminário Latino-Americano de Digestão Anaeróbia* (6.2000 nov. 5-9 Recife). Anais, Recife. Universidade Federal de Pernambuco, V.1. p. 90-97.

17. CYBIS, L.F.; PESCADOR, F.S. 2000. Tratamento de esgoto em reatores seqüenciais em batelada anaeróbios (RSBAn). *In: Tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. São Carlos, USP. P.144-161.
18. DAGUE, R. R., R. E. MCKINNEY. 1966. Anaerobic activated sludge. *Journal Water Pollution Control Federation*. V.38, n.2.
19. DAGUE, R. R., R. E. MCKINNEY. 1970. Solids retention in anaerobic waste treatment systems. *Journal Water Pollution Control Federation*. V.42. n.2.
20. DAGUE, R. R., PIDAPARTI R. 1992. Anaerobic Sequencing Batch Reactor Treatment of Swine Wastes. *46th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*. Lewis Publishers, Inc. p. 751-760.
21. DAGUE, R. R., HABBEN, C. E., PIDAPARTI, S. R. 1992. Initial Studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*. Vol. 26. n°. 9-11, p. 2429-2432.
22. DE LUCA, S. J. ; *et al.* 1989 – Alternativas de Controle da Poluição. ABES. Goiânia.
23. DE LUCA, S. J., FACCION, J. 1991. Avaliação preliminar de reatores seqüenciais em batelada. *In: 16 ° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e ambiental*. Goiânia. Anais: Trabalhos Técnicos. Rio de Janeiro. ABES. V.2. Tomo 1. P.113-128.
24. DROSTE, R. L. 1989. Kinetics of Sequencing Batch Reactors. Tentatively accepted; *Journal of Env. Div., ASCE*.
25. DROSTE, R. L; SUTHAKER, S.; CHONGRAK POLPRSERT; 1990. Sequencing Batch Anaerobic Reactors for Treatment of a High – strength organic wast water. *Wat. Sci. Tech*. V.23. Kyoto. P. 1249 – 1257.

26. DUBOURGUIER, H. C.; PRENSIER, G.; ALBAGNAC, G. 1988. Structure and Microbial activities of granular anaerobic sludge. In: *Granular anaerobic sludge, Microbiology and Technology*. V. 18.
27. ECKENFELDER W. W., PATOCZKA J., WATKIN A T. 1985. Wastewater Treatment. *Chemical Engineering*. September. Pp.60-74.
28. ELMITWALLI T., ZEEMAN Gr., LETTINGA G., 2001. Anaerobic treatment of domestic sewage at low temperature. *Water Science and Technology*. Vol. 44, nº 4, p. 33-40.
29. FERGUSON, J. F., EASTMAN, J. A, 1981. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Journal Water Control Federation*, Washington, V.53, n.3, p.352-365.
30. FERNANDEZ B., PORRIER P., CHAMY R., 2001. Effect of inoculum-substrate ration on start-up of soil waste anaerobic digesters. *Water Science and Technology*. Vol. 44, nº 4, p. 103-108.
31. FORSTER C. F., ALIBHAI K. R. K. 1986. An examination of the granulation process in UASB reactors. *Environmental Technology Letters*, Vol. 7, pp. 193-200.
32. FORESTI, E. 1994. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: *Anais III Taller y Seminario Latinoamericano: Tratamento anaeróbio de aguas residuales*. Uruguay.
33. FULLEN, W. J. 1953. Anaerobic digestion of packing plant wastes. *Sewage Industr. Wastes*. V.25. p. 376 – 585.
34. GRAEF S. P., ANDREWS J. F. 1974. Stability and control of anaerobic digestion. *Journal WPCF*. Vol. 46. Nº 4. April. Pp. 666-683.

35. GUJER, W., ZEHNDER, A. J. B. 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. Vol. 15, p. 127-167.
36. HUR J. M., CHANG D. KIM J. H., CHUNG T. H. 1993. Performance Evaluation of Anaerobic Sequencing Batch Reactor at Critical Conditions of Solid-Liquid Separation. *Proc. 8th International Conf. on Anaerobic Digestion*. Vol. 2. Pp. 48-55.
37. IRVINE, R., BUSH, A. W. 1979. Sequencing batch biological reactors: an overview. *Journal, Water Pollution Control Federation*, Washington, v.51, n.2, p.235 – 243.
38. JAMES A, CHERNICHARO C. A. L. & CAMPOS C. M. M. 1990. The development of a new methodology for the assessment of specific methanogenic activity. *Water Research*. Vol.24, N° 7, pp. 813-825.
39. KASPAR, H.F., WHURMAN, K. 1977. Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge. *Applied Environmental Microbiology*, v.36. p. 1-18.
40. KENNEDY, K. J., SANCHEZ, W. A., HAMODA, M. F., DROSTE R. L. 1990. A study of anaerobic sequencing batch reactor for the treatment of soluble wastes. *44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*. p. 235-246.
41. KENNEDY, K. J., SANCHEZ, W. A., HAMODA, M. F., DROSTE R. L. 1991. Performance of anaerobic sludge blanket sequencing batch reactors. *Research Journal WPCF*. Vol. 63. n°1 .p. 75-83
42. KIMATA T. 1993. Anaerobic treatment of thermal sludge conditioning liquor with granular sludge. *Water Environment Research*. Vol. 65. N° 71.
43. KOTZÉ, J.P., THIEL, P.G. 1969. Anaerobic digestion II. The characterization and control of anaerobic digestion. *Water Research*, Oxford, V.3, p. 459-494.

44. LAGUNA A . 1998. A simple and low technique for determining the granulometry of UASB sludge. *V Latinamerican Workshop and Seminar on Anaerobic Wastewater Treatment*. Outubro 27-30. Viña del Mar, Chile.
45. LEE J.G., HUR J.M., CHANG D., CHUNG T.H., 2001. Performance characterization of anaerobic sequencing batch reactor process for digestion of night soil. *Water Science and Technology*. Vol.43, nº 1 p. 27-34.
46. LETTINGA, G; 1980. Use of upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 22. P. 699 – 734.
47. LETTINGA, G., HULSHOLFF POL L. W. 1984. High – rate anaerobic wastewater treatment using the UASB-reactor under a wide range of temperature conditions. *Biotechnology Eng. Ver. V.2*. p. 253-284.
48. LETTINGA, G. 1985. Anaerobic wastewater treatment and its potentials. *European Water & Sewage*. P.22-27.
49. LIGERO P., VEJA A, SOTO M., 2001. Influence of HRT (hydraulic retention time) and SRT (solids retention time) on the hydrolytic pré-treatment of urban wastewater. *Water Science and Technology*. Vol. 44, nº 4. p. 7-14.
50. MAIA, C.A.M., 1981. Simulação do processo de digestão anaeróbica. *Informativo do INT.*, Rio de Janeiro, V.14, n.27, p.31-38.
51. MAILLACHERUVU K. Y., PARKIN G. F. 1996. Kinetics of growth substrate utilization and sulfide toxicity for propionate, acetate and hydrogen utilizers in anaerobic systems. *Water Environment Research*. Vol. 68. Nº 7. Nov/Dez. pp.1099-1106.

52. MALINA, J. F.; POHLAND, F. G. 1992. Anaerobic Sludge Digestion. In: *Desing of anaerobic process for the treatment of industrial and municipal wastes*. Lancaster: Technomic. P.167 – 212.
53. McCARTY, P. L. 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals. Part one – Chenistry and microbiology. *Public works* . setembro . p.107-113.
54. McCARTY, P. L. 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals. Part two – Environmental requirements and control. *Public works* . outubro . p.123-126
55. McCARTY, P. L. 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals. Part three – Toxic materials and their control. *Public works* . novembro . p.91-94.
56. McCARTY, P. L. 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals. Part four – Process design. *Public works* . dezembro . p.95-99.
57. MONOD, J. 1948. The growth of bacterial cultures. *Annual Rewiew of Microbiology*, v. 3. P.371-394.
58. MONTEGGIA, L. O, 1991. – The use of specific methanogenic activity for controlling anaerobic reactors. PhD Thesis, University of Newcastle, UK.
59. MONTEGGIA, L. O, BEAL, L. L. 1994. Avaliação da Biomassa Anaeróbia Baseada no Teste Atividade Metanogênica Específica. VII – 05. p. 19–25.
60. NDON, U. J., DAGUE, R. R. 1997. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor treatment of low-strenght wastewater. *Pergamon. Wat. Res.* V.31. n.10. p.2455-2466.
61. NOVAES, R.F.V. 1986. Microbiology of anaerobic digestion. *International seminar anaerobic treatment in tropical countries*. 1986, São Paulo. CETESB.

62. O'ROURKE, T.J. 1968. Kinetics of anaerobic waste treatment at reduced temperatures. *Stanford University*.
63. ÖZTÜRK, M. 1993. Degradation of acetate and butyrate under shock temperature. *Journal of Environmental Engineering*, New York, V. 119, n.2, p. 321-331.
64. PASSOS, G.; COHN, P. E.; CIOLA, R. 1985. Curso de Instrumentação Analítica. IBP-Instituto Brasileiro de Petróleo.
65. PAUSS, A; SAMSON, R.; GUIOT, S. 1990. Thermodynamic Evidence of Trophic Microniches in Methanogenic Granular Sludge-bed Reactors. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* V. 33. P.88.
66. PAVLOSTATHIS, S.G., GIRALDO-GOMEZ, E. 1991. Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science and Technology*.Oxford, V.24, n.8, p.35-59.
67. PESCADOR, F. S.; CYBIS, L. F.; 1999, Tratamento de esgotos em reatores seqüenciais em batelada anaeróbios (RSBAn). *In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.* (20.: 1999 maio 10-14: Rio de Janeiro). Trabalhos Técnicos, Rio de Janeiro, ABES. P. 791-800.
68. PIRES M.R., FIGUEIREDO R.F. 1998. Efeito do tempo de enchimento no desempenho de um reator tipo batelada. *Engenharia sanitária e ambiental.* Vol. 3. Pag. 113 – 117. Nº 3 – Jul/Set e Nº 4 Out/Dez.
69. POHLAND F. G., GHOSH S. 1971. Developments in Anaerobic Treatment Processes. *Biotechnol & Bioeng., Symp.* Nº 2, pp. 85 – 106.
70. POSTGATE, J.R. 1984. *The sulphate-reducing bacteria.* 2º edição. London: Cambridge University, p.208.
71. PRETORIUS A. W., 1994 – pH – Controlled feed-on-demand for high-rate anaerobic system. *Water Science and Technology.* Vol.30. Nº 8. Pp. 1-8.

72. POL, L. H., DE ZEEUW, W. J., VELZEBOER, C. T. M., LETTINGA, G..1983. Granulation in UASB-Reactors. *Water Science and Technology*. Vol. 15. Compenhagen. P.291-304
73. POL, L. H., LETTINGA G. 1986. New technology for anaerobic wastewater treatment. *Water Science and Technology*. Vol. 18. n° 12 p. 41-53.
74. RANDALL A W., DAGUE, R. R. 1996. Enhancement of granulation and start – up in the anaerobic sequencing batch reactor. July/August. *Water Environment Research*, v.68, n.5.
75. RIPLEY, 1986. Improved alKalimetric monitoring for anaerobic digestion of polutry manuer. *Industrial Waste Conference*. 40, Purdue University. P. 141-149.
76. RODRIGUEZ J. A., PENA M.R., MANZI V., 2001. Application of an innovative methodology to improve the starting-up of UASB reactors treating domestic sewage. *Water Science and Technology*. Vol. 44, n° 4, p. 295-303.
77. ROZZI A, REMIGI E., BUCKLEY C., 2001. Methanogenic activity measurements by the MAIA biosensor: instructions guide. *Water Science and Technology*. Vol. 44, n° 4, p. 287-294.
78. RUIZ C., TORRIJOS M., SOUSBIE P., MARTINEZ J.L., MOLLETA R., 2001. The anaerobic SBR process: principles for desing and automation. *Water Science and Technology*. Vol.43, n° 3 p. 201-208.
79. SANCHEZ,W. A, KENNEDY,K., HAMODA, M. F., DROSTE,R. L., 1990. A study of anaerobic sequencing batch reactors for the treatment of soluble wastes. 44th *Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, p.235-246.

80. SANCHEZ, W. A., KENNEDY, K., HAMODA, M. F., DROSTE, R. L., 1991. Performance of anaerobic sludge blanket sequencing batch reactors. *Research Journal WPCF*, v.63, n.1. January/February.
81. SCHINK, B.; THAUER, R. K. 1988. Energetics of Syntrophic Methane Formation and the influence of aggregation. In: *Granular anaerobic sludge; Microbiology and Technology*. V.5.
82. SCHOEPFER G. J.; ZIEMKE N. R. 1959. Development of the anaerobic contact process I. Pilot-plant investigation and economics. *Sewage Industrial Waste*. V.31. p.164-190.
83. SCHOEPFER G. J.; ZIEMKE N. R. 1959. Development of the anaerobic contact process II. Ancillary investigation and special experiments. *Sewage Industrial Waste*. V.31. p.697-711.
84. SILVERTINE, J., SCHOEDER, E. D. 1983. Performance of SBR activated sludge processes nitrification/denitrification. *Journal. Water Pollution Control Federation*, Washington, v.55, n.4, p.377 – 384, Apr.
85. SOUZA, M.E., 1984. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. *Revista DAE*. São Paulo, V.44, n.137, p.88-94.
86. STANDARD Methods for Examination of Water and Wastewater, 19^o edição. Washington: American Public Health Association.
87. SUNG, S., DAGUE, R. R. 1993 Fundamental principles of the anaerobic sequencing batch reactor. 47th *Ind. Waste Conf.*, Purdue University, West Lafayette, Ind.
88. SUNG, S., DAGUE, R. R., 1995. Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Environment Research*. Vol.67, n^o3. P. 294-301.

89. SWITZENBAUM, M. S., JEWELL, W. J., 1980. Anaerobic attached-film expanded-bed reactor treatment. *Journal Water Pollution Control Federation*. V.52. n.7
90. TAY, J., YAN Y. 1996. Influence of substrate concentration on microbial selection and granulation during start-up of upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Environment Research*. Vol. 68. n° 7. p. 1140- 1149.
91. TEMPLETON, L. L., GRADY C. P. L., 1988. Effect of culture history on the determination of biodegradation kinetics by batch and fed-batch techniques. *Journal WPCF*.vol.60, n°5. P. 651-658.
92. TIMUR, H., ÖZTURK, I. 1997. Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter. *Water science and technology*. Vol.36, n°6-7. P.501-508.
93. TORRES, P., RODRIGUEZ. J. 1996. Evaluación de sistemas combinados en el tratamiento de substrato sintético simulando agua residual doméstica. *IV Seminário-Taller Latinoamericano sobre Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales*.
94. THAUER, R.K. 1977. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological Reviews*, Baltimor, V.41, n.1, p. 100-180.
95. VAN HAANDEL, A. C. 1994 Influence of the digested COD concentration on the alkalinity requirement in anaerobic digesters. *Water Science and Technology*. Vol. 30, n°8, p.23-34
96. VAN HAANDEL, A C. ; LETTINGA, G. 1994. Tratamento anaeróbico de esgotos: Um manual para regiões de clima quente. Campina Grande. Universidade Federal da Paraíba.

97. VAN LIER, J.B.; TILCHE, A.; AHRING, B.K.; MACARIE, H.; MOLETTA R.; DOHANYOS, M.; HULSHOFF POL, L.W.; LENS, P.; VERSTRAETE, W., 2001. New perspectives in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. Vol. 43, nº 1, p. 1-18.
98. VON SPERLING, M. 1996. Princípios básicos do tratamento de esgotos. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. V.2. DESA – UFMG, Belo Horizonte, p.211.
99. VON SPERLING, M.; CYBIS L.F.; 2001. Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por sistema de lodos-ativados. *In: Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Belo Horizonte. Segrac, cap. 5, p. 279-331.
100. ZOETEMEYER, R.J. *et al.* 1982. pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in na anaerobic digester. *Water Research*, Oxford, V.16, p.303-311.