

Denise de Oliveira Cysneiros

Tratamento Termofílico do Metanol em Reatores Anaeróbios

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Engenharia Civil.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Orientadora: Prof^ª. Dra. Lourdinha Florencio

Co-orientadora: Paula Loureiro Paulo

Recife,

Dezembro, 2002

Tratamento Termofílico do Metanol em Reatores Anaeróbios

por

Denise de Oliveira Cysneiros

Dissertação defendida e aprovada em 10 (dez) de dezembro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores doutores abaixo assinados:

.....
Eugênio Foresti
(Examinador)

.....
Mario Takayuki Kato
(Examinador)

.....
Maria de Lourdes Florencio dos Santos
(Orientadora)

Recife, 10 de dezembro de 2002

À minha família

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, meus agradecimentos à minha família, especialmente à minha mãe pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

À Paula Paulo, minha co-orientadora, pela oportunidade de trabalhar na Universidade de Wageningen, Holanda, pela supervisão durante toda a parte experimental, pelos ensinamentos, paciência e ajuda durante um ano de convivência e principalmente pela amizade que não se restringiu apenas ao meu tempo de permanência na Holanda.

Ao grupo de Tecnologia Ambiental da Universidade de Wageningen, pelas excelentes condições em que trabalhei. Meus agradecimentos especiais a Heleen Vos e Liesbeth Kesaulya pela pronta ajuda sempre que precisei. Paula, Marcus, Marina, André e Raquel, obrigada pela agradável companhia dentro e fora da universidade.

A todos os amigos que tornaram a minha estadia em Wageningen um dos melhores momentos da minha vida. Meus agradecimentos especiais a Mari Carmen, Cristina, Marta e principalmente Carolina, Kostas e Débora pela amizade e adorável companhia. Ao grupo de dança que me mostrou um pouco mais da cultura grega.

Andreas, αγαπι μου, sua companhia e incentivo foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. You were the best thing that happened to me in Holland. Θα λεμε στικν Ελλαδα.

Ao departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade de realizar este mestrado. A todos os professores do curso de mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela dedicação e pela contribuição à minha vida profissional. Meus agradecimentos especiais à Prof. Dra. Lourdinha Florencio, minha orientadora, pela grande contribuição para esta dissertação, pelos ensinamentos e por todo incentivo dado desde o início do curso de mestrado e ao Professor Dr. Mario Kato pelos ensinamentos, por todo apoio e ajuda financeira que tornaram possível a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de mestrado da Universidade Federal de Pernambuco, pela boa convivência durante todo o tempo, estou ansiosa para ver as dissertações de vocês concluídas. A todos do GSA e LSA, por fazerem o ambiente de trabalho agradável. À Luana e Bárbara pela companhia e apoio na fase final deste trabalho.

A minha tia Lourdes Leandro e a Rosangela por me fazerem me sentir em casa quando estive em Recife.

RESUMO

O metanol é um importante composto orgânico presente em diversos tipos de águas residuárias, como em indústrias de polpa e papel, amido de batata e unidades de gaseificação de carvão. Algumas águas residuárias contendo metanol são descarregadas com altas temperaturas, tornando atrativa a aplicação do tratamento termofílico. Em ambiente anaeróbio, o metanol pode ser consumido por acetogênicas e metanogênicas. Em condições mesofílicas, a concentração do substrato, o pH do reator, a concentração de bicarbonato e a concentração de cobalto foram os fatores ambientais relevantes na conversão anaeróbia do metanol. Entretanto, pouco se conhece sobre a degradação de metanol em ambientes termofílicos. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo investigar alguns fatores ambientais que podem ser importantes para o tratamento termofílico do metanol. Para isso, foram realizados experimentos contínuos e em batelada onde foram avaliados os efeitos da exposição de lodo termofílico em baixo pH, os efeitos da adição de micronutrientes e cobalto para o tratamento. Os resultados encontrados mostraram que lodo exposto a pH 4.0 por 120 dias, não causou inibição nos microrganismos acetogênicos metilotróficos e metanogênicos hidrogenotróficos, pois quando os ensaios foram realizados com pH neutro, rapidamente recuperaram suas atividades. Em contraste, as metanogênicas metilotróficas estavam praticamente inativas. Em relação ao efeito de micronutrientes, foi observado que, quando o lodo foi cultivado com micronutrientes, o reator removeu 98,7% do metanol aplicado com uma atividade metanogênica específica para metanol de 1,69 g CH₄-DQO/ g SSV· d. Já para o lodo cultivado com todos micronutrientes, exceto cobalto, a eficiência foi de 97,3% com atividade de 1,27 g CH₄-DQO/ g SSV·d. Para o lodo cultivado sem a adição de micronutrientes, a eficiência do reator foi 92,4% que resultou numa atividade específica para metanol de 0,94 g CH₄/ g SSV·d. A concentração de ácidos graxos voláteis foi menor que 0,11 g COD/ L em todos os reatores. Os resultados obtidos indicaram que outros micronutrientes, além do cobalto, também são importantes no tratamento termofílico do metanol. Para que haja metanogênese do metanol na faixa termofílica são necessários que o pH seja neutro, a presença de bicarbonato e a adição de micronutrientes.

ABSTRACT

Methanol is an important organic compound present in several industrial wastewaters such as pulp and paper, potato-starch factories and coal-gasification plants. Some of the methanolic wastewaters are discharged at high temperatures what makes thermophilic treatment an attractive option. In anaerobic environments, methanol can be utilized by methanogens and acetogens. Under mesophilic conditions, the methanol concentration, the pH inside the reactor, the bicarbonate level and cobalt concentration were reported to be relevant environmental factors in the anaerobic conversion of methanol. So far, little is known about the degradation of methanol under thermophilic conditions. This work aims to investigate some of the environmental factors of importance to the thermophilic anaerobic treatment of methanol. For this purpose, batch and continuous experiments were carried out to evaluate the effect of a thermophilic sludge cultivation exposed to pH 4.0. Additionally, the effect of cobalt and micronutrients for the thermophilic treatment was also studied. The results obtained indicated that, at neutral pH, in the sludge cultivated at pH 4.0 for 120 days, methylotrophic acetogens and hydrogenotrophic methanogens were not inhibited and they recovered their activities fastly. In contrast, methylotrophic methanogens were practically inactive. In relation to the effect of micronutrients, it was observed that for sludge cultivated with micronutrients methanol removal efficiency reached 98,7%, with a specific methanogenic activity in methanol of 1,69 g CH₄-COD/ g VSS·d. When the sludge was cultivated with all micronutrients, except cobalt, the efficiency was 97,3% with activity of 1,27 g CH₄-COD/ g VSS·d. For the micronutrients-deprived sludge, the reactor efficiency was 92,4% that resulted in a specific activity in methanol of 0,94 g CH₄-COD/ g VSS·d. The concentrations of volatile fatty acids were less than 0,11 g COD/ L in all reactors. The results obtained indicated that other micronutrients, besides cobalt, were important in the thermophilic treatment of methanol. To have methanogenesis from methanol in thermophilic range, it is necessary a neutral pH, the presence of bicarbonate and the addition of micronutrients.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	VI
ÍNDICE	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	XI
1. INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 INTRODUÇÃO	3
2.2 TRATAMENTO ANAERÓBIO	4
2.2.1 – <i>Degradação Anaeróbia da Matéria Orgânica</i>	4
2.2.2 – <i>Fatores Ambientais que Influenciam o Tratamento Anaeróbio</i>	5
1 - <i>Influência da Temperatura</i>	5
2.2.3 – <i>Reatores Anaeróbios de Alta Taxa</i>	9
2.2.4 – <i>Resíduos Tratados por Reatores Anaeróbios</i>	9
2.2.4 – <i>Vantagens e Desvantagens do Tratamento Anaeróbio</i>	10
2.3 TRATAMENTO ANAERÓBIO TERMOFÍLICO	11
2.3.1 – <i>Vantagens do Tratamento Termofílico</i>	12
2.3.2 – <i>Desvantagens do Tratamento Termofílico</i>	13
2.4 TRATAMENTO ANAERÓBIO DO METANOL	14
2.4.1 - <i>Os Caminhos de Degradação</i>	14
2.4.2 – <i>Microbiologia do Tratamento Anaeróbio do Metanol</i>	16
2.4.3 – <i>Tratamento Anaeróbio do Metanol na Faixa Mesofílica</i>	20
2.5 - TRATAMENTO ANAERÓBIO DO METANOL NA FAIXA TERMOFÍLICA	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 EXPERIMENTOS EM BATELADA.....	22
3.1.1 <i>Biomassa</i>	22
3.1.2 <i>Meio Basal</i>	22
3.1.3 <i>Metodologia</i>	23

3.2	EXPERIMENTOS CONTÍNUOS	25
3.2.1	<i>Biomassa</i>	27
3.2.2	<i>Meio Basal</i>	27
3.3	ANÁLISES.....	29
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1.1	O EFEITO DA EXPOSIÇÃO DE LODO TERMOFÍLICO CULTIVADO EM METANOL A BAIXO PH (EXPERIMENTO 1)	30
4.2	IMPORTÂNCIA DO COBALTO NO TRATAMENTO TERMOFÍLICO DO METANOL 33	
4.2.1	<i>Experimentos Contínuos</i>	33
4.2.2	<i>Atividade Metanogênica Específica</i>	39
5.	CONCLUSÕES	45
6.	RECOMENDAÇÕES	46
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
8.	CURRICULUM VITAE	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Gráfico temperatura (T) x viscosidade cinemática da água (v).....	7
Figura 2.2 – Possíveis caminhos de conversão do metanol para metano.....	15
Figura 2.3 – Grupos tróficos envolvidos na degradação anaeróbia do metanol e os produtos finais da conversão.....	17
Figura 3.1 – Esquema dos reatores utilizados no experimento contínuo.....	26
Figura 4.1 – Curso da conversão do metanol e da formação dos produtos finais no caso I.....	30
Figura 4.2 – Curso da conversão do metanol e da formação dos produtos finais para o caso II.....	31
Figura 4.3 – Curso da conversão do metanol e da formação dos produtos finais para o caso III.....	32
Figura 4.4 – Parâmetros operacionais do R1, reator alimentado com todos os micronutrientes.....	35
Figura 4.5 – Parâmetros operacionais do R2, reator alimentado sem cobalto.	36
Figura 4.6 – Parâmetros operacionais do R3, reator alimentado sem a adição de micronutrientes	37
Figura 4.7 – Atividades Metanogênicas do lodo de inóculo.....	40
Figura 4.8 – Atividades metanogênicas dos lodos em metanol.	41
Figura 4.9 – Atividades metanogênicas dos lodos em H₂/CO₂.	42
Figura 4.10 – Atividades metanogênicas dos lodos em acetato.....	43

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

θ_c	Tempo de Detenção Celular
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AME	Atividade Metanogênica Específica
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FA	Filtro Anaeróbio
pH	Potencial Hidrogeniônico
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>

1. INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

Durante as últimas décadas, a preocupação com o meio ambiente e sua preservação vem crescendo e muitos esforços têm sido feitos para protegê-lo. Neste sentido, o tratamento de resíduos sólidos, bem como de águas residuárias ganhou maior atenção, com pesquisadores de diversas áreas trabalhando no assunto, resultando em novas técnicas desenvolvidas no período. Entretanto, ainda há muito a pesquisar no ramo de tratamento de águas residuárias, pois a cada dia novos compostos são sintetizados, novas indústrias surgem, novas tecnologias de produção são desenvolvidas e conseqüentemente, muitas águas residuárias são produzidas com características desconhecidas.

O tratamento anaeróbio de águas residuárias ganhou grande impulsão a partir do final dos anos 70, devido ao desenvolvimento de reatores anaeróbios de alta taxa, que são eficientes na remoção de demanda química de oxigênio (DQO). Dentre eles o mais conhecido é o reator denominado *upflow anaerobic sludge bed* (UASB). Apesar de uma certa resistência inicial para a sua aplicação, o tratamento anaeróbio já pode ser considerado como sendo uma tecnologia consolidada e vem sendo amplamente utilizado em todas as partes do mundo, não apenas para tratamento de águas residuárias industriais, como também para esgotos domésticos, especialmente em países de clima tropical.

O metanol é o principal componente de águas residuárias de certas indústrias. Processos de condensação em indústrias, como unidades de gaseificação de carvão, indústrias de polpa e papel e fábricas de produção de amido de batata são exemplos de águas residuárias industriais onde o metanol pode ser um constituinte. Em ambiente natural, o metanol pode ser formado durante a decomposição de matéria orgânica. Chorumes de aterros sanitários também são exemplos onde o metanol pode estar presente. Além disso, o metanol vem sendo usado com sucesso como doador de elétron em processos de desnitrificação e, em estudos mais recentes, pode ser utilizado para a redução de sulfato.

Devido à alta remoção de DQO, o tratamento anaeróbio de águas que contém metanol, pode ser uma opção viável. A eficiência de reatores anaeróbios tratando metanol sob condições mesofílicas foi investigada por vários pesquisadores (Lettinga *et al*, 1979; Minami *et al*, 1991; Nishio *et al*, 1993; Florencio, 1994; Bhatti *et al*, 1996; Fukuzaki *et al*, 1997). Operando em condições mesofílicas, o reator UASB apresentou alta eficiência mesmo quando altas cargas orgânicas, até 112 g DQO/ L · d, foram aplicadas (Nishio *et al*, 1993).

O tratamento anaeróbio termofílico do metanol poderia ser uma opção atrativa, especialmente para águas residuárias descartadas com altas temperaturas. Em reatores operados em escala de laboratório foi possível alcançar alta eficiência na remoção da matéria orgânica (Paulo, 2001). Entretanto, o reator apresentou acúmulo indesejado de ácidos graxos voláteis (AGV). Conseqüentemente, é importante conhecer a importância dos fatores ambientais na competição entre acetogênese e metanogênese para que seja possível ter mais controle na operação do reator.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo estudar os efeitos de alguns dos fatores ambientais que têm importância no tratamento anaeróbio, na competição entre diferentes grupos de bactérias na conversão anaeróbia termofílica do metanol. Nesse intuito, experimentos contínuos e em batelada foram realizados para obter-se acesso ao efeito do cultivo de lodo em pH baixo e a importância do micronutrientes na competição entre a acetogênese e a metanogênese por metanol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Em todo o mundo as sociedades produzem grande variedade de resíduos, líquidos ou sólidos, que precisam de um destino final. A quantidade e o tipo dos resíduos dependem de fatores sociais, culturais, econômicos, de desenvolvimento tecnológico, clima, região, entre outros. Nos últimos anos, muitos esforços têm sido feitos no sentido de se diminuir a quantidade de resíduos, de reciclar ou fazer o tratamento dos resíduos e águas residuárias produzidos.

Os métodos utilizados para o tratamento de águas residuárias podem ser físicos, químicos e biológicos. A escolha dos métodos a serem utilizados depende das características da água residuária, bem como dos diversos fatores locais, e deve atender condições, tais como, baixo custo de investimento e operação, vida útil longa, aplicabilidade em pequenas e grandes escalas e baixo consumo de energia e nutrientes. Além disso, é necessário que ocupe pouco espaço, que haja alta eficiência e estabilidade do processo e deve ser aplicado sem que haja danos ao meio ambiente (Lettinga e van Haandel, 1994).

Os processos biológicos podem ser aeróbios ou anaeróbios. Geralmente, os sistemas devem ser combinados para que atendam as condições exigidas para o controle da poluição. O tratamento biológico pode ser utilizado para a eliminação de vários poluentes, tais como, compostos orgânicos biodegradáveis, nitrogênio, fósforo, patógenos e metais pesados (Lettinga e van Haandel, 1994).

O tratamento anaeróbio possui vantagens e desvantagens sobre o processo aeróbio e já pode ser considerado como sendo uma tecnologia consolidada, podendo ser aplicada no tratamento de diversos tipos de águas residuárias (Lettinga e van Haandel, 1993). As possibilidades de utilização do tratamento anaeróbio ainda podem ser ampliadas se o processo também pudesse ser aplicado a águas residuárias descarregadas com altas temperaturas (van Lier, 1995). Assim, o tratamento termofílico de águas residuárias poderia ser uma opção atrativa para certos tipos de indústria como fábricas de polpa e papel, que utilizam o sistema de condensação “kraft”, onde o metanol é o seu principal componente.

Este capítulo apresenta os primeiros aspectos do tratamento anaeróbio em geral, da influência da temperatura no sistema, do tratamento termofílico e também da degradação do metanol em ambiente anaeróbio.

2.2 Tratamento Anaeróbio

2.2.1 – Degradação Anaeróbia da Matéria Orgânica

A digestão anaeróbia é um processo complexo no qual a matéria orgânica é transformada, passando por fases diferentes (Lettinga e van Haandel, 1994), hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e, quando as águas contêm sulfato, sulfetogênese.

- Hidrólise:

A fase em que os compostos mais complexos são transformados em materiais dissolvidos mais simples, que atravessam com mais facilidade as paredes celulares das bactérias. Essa hidrólise dos compostos é realizada por bactérias fermentativas hidrolíticas.

- Acidogênese:

Os compostos transformados pelas bactérias fermentativas são convertidos em AGV, em hidrogênio molecular e em dióxido de carbono. As bactérias responsáveis por esse processo são as acidogênicas.

- Acetogênese:

Nesta fase, AGV de cadeia molecular mais longa, gerados na fase acidogênica são transformados pelas acetogênicas em ácido acético e em outros substratos mais simples e apropriados aos organismos metanogênicos.

- **Metanogênese:**

Etapa final do processo, onde os organismos metanogênicos transformam os substratos apropriados, acetato, hidrogênio e dióxido de carbono e metanol ou formiato, em metano.

- **Sulfetogênese**

Processo que ocorre quando as águas residuárias contêm sulfato. Durante esta etapa, o sulfato é reduzido para sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato ou sulfato-redutoras.

2.2.2 – Fatores Ambientais que Influenciam o Tratamento Anaeróbio

I - Influência da Temperatura

Os microrganismos são classificados de acordo com as faixas de temperatura nas quais as espécies são capazes de crescer (Metcalf e Eddy, 1991), como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Faixas de temperaturas para o crescimento de bactérias

Tipo	Temperatura (°C)	
	Faixa	Ótima
Psicrofílica	-10 – 30	12 - 18
Mesofílica	20 - 50	25 – 40
Termofílica	35 - 75	55 - 65

Fonte: Metcalf e Eddy (1991)

A temperatura é um dos fatores mais importantes no tratamento biológico de águas residuárias, pois tem influência nos ambientes intra e extracelular das bactérias. A temperatura atua como acelerador nos processos de conversão e também determina se uma reação pode ou não ser realizada por um microrganismo específico (van Lier, 1995).

Três importantes aspectos no tratamento de águas residuárias são influenciados pela temperatura: termodinâmica, solubilidade de gases e compostos e na viscosidade dos líquidos (van Lier, 1995).

- **Termodinâmica**

As reações químicas e biológicas se processam mais rápido a altas do que a baixas temperaturas (Metcalf e Eddy, 1991).

A maioria das reações envolvidas na biodegradação da matéria orgânica requer menos energia quando são realizadas a altas temperaturas, resultando em uma digestão mais rápida. Com isso, a carga orgânica aplicada pode ser maior em reatores operando a altas temperaturas (Zinder, 1986) e pode-se reduzir o tamanho dos reatores e/ou aplicar-se menores tempos de detenção hidráulica (Harris e Dague, 1993).

Além disso, em ambiente termofílico, quando as concentrações de H_2 no biogás são maiores, é possível que as reações dependentes da pressão parcial de H_2 ocorram (Zinder, 1990).

- **Solubilidade dos Gases e Compostos Orgânicos e Inorgânicos**

A solubilidade de compostos gasosos decresce com a elevação da temperatura, o que implica em que gases como NH_3 , H_2S e H_2 , que têm efeito negativo ou até mesmo tóxico no processo de digestão, escapam mais facilmente do sistema. Adicionalmente, em condições termofílicas, o pH tende a ser mais alto devido à solubilidade mais baixa de CO_2 (van Lier, 1995).

A solubilidade da maioria dos sais cresce com o aumento da temperatura, enquanto as constantes de solubilidade de precipitados como $CaCO_3$ decresce (Sillen e Martell, 1964). Se os sais orgânicos são mais solúveis a altas temperaturas, a matéria orgânica é mais acessível aos microrganismos, o que pode melhorar o desempenho de um processo anaeróbio (van Lier, 1995). Por outro lado, mudanças no equilíbrio químico podem resultar em maiores frações de compostos não-

dissociados como NH_3 (Weast, 1976), o que limita a biodegradabilidade de alguns tipos de resíduos, como esterco, em condições termofílicas (Wiegant, 1986; Angelidaki e Ahring, 1994).

- Viscosidade do Líquido

A viscosidade dos líquidos é um fator físico importante no tratamento de águas residuárias. Esta característica é afetada pela variação de temperatura, pois a viscosidade dos líquidos diminui com a elevação da temperatura, como mostra a Figura 2.1.

Com o líquido apresentando menor viscosidade, menos energia será necessária para mistura, além disso, os reatores de manta de lodo são mais facilmente misturados mesmo com relativamente baixa produção de biogás. Por outro lado, as partículas de biomassa poderão ser levadas mais facilmente da manta de lodo devido a erupções de biogás, saindo com o efluente.

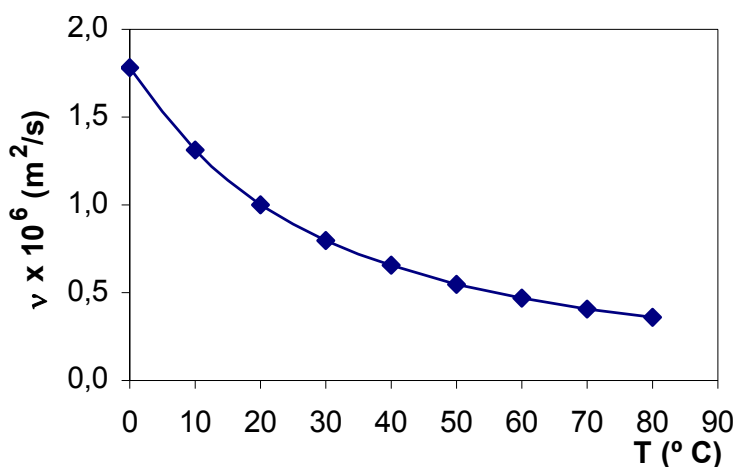


Figura 2.1 – Gráfico temperatura (T) x viscosidade cinemática da água (v)
Gráfico adaptado dos dados obtidos em Metcalf e Eddy (1991)

II - Efeito dos Micronutrientes

Micronutrientes como níquel, cobalto e ferro foram mostrados como sendo estimulantes no tratamento anaeróbico de diferentes tipos de águas residuárias (Speece, 1983). Este efeito estimulante na metanogênese é explicado pelo

requerimento desses metais pelas bactérias metanogênicas (Speece *et al*, 1986; Takashima *et al*, 1990; Kida *et al*, 2001).

Independentemente do substrato utilizado na metanogênese, todos os caminhos têm em comum a redução de metil-coenzima M para metano. A enzima que catalisa esta reação, metil-coenzima M reductase, possui o cofator F₄₃₀, um composto que contém níquel (Friedman *et al*, 1990).

Em condições termofílicas, para a metanogênica hidrogenotrófica *Methanobacterium thermoautotrophicum*, foi reportado um requerimento maior de níquel que de cobalto e molibdênio, para crescimento em H₂ e CO₂ como fonte única de energia e carbono (Schönheit *et al*, 1979).

O estudo da adição de metais é muito importante no tratamento de águas residuárias, pois se por um lado estimula a metanogênese, por outro lado, altas concentrações de metais podem levar à inibição das metanogênicas (Fathepure, 1987; Ram *et al*, 2000) devido à formação de alguns compostos não específicos nas células (Nies, 1999). Além disso, a dosagem excessiva de metais pode levar a precipitação e, como precipitados, os metais não estão disponíveis para a biomassa (Gonzalez-Gil, 2000).

Trabalhos anteriores mostraram que a adição de micronutrientes estimulou a metanogênese dos reatores (Speece *et al*, 1986; Takashima *et al*, 1990; Kida, 2001). No tratamento anaeróbico do metanol em condições mesofílicas, o cobalto foi o único dos metais traço a estimular significativamente tanto a metanogênese, quanto a acetogênese do metanol (Florencio, 1994).

III - O Efeito do pH

O pH é provavelmente o principal parâmetro de controle de operação no tratamento anaeróbico. Devido à sensibilidade das metanogênicas ao pH, é adequado que se mantenha pH neutro, entre 7.0 e 7.3 para que se obtenha sucesso no tratamento (Metcalf e Eddy, 1991). Ten Brummeler e colaboradores (1985) mostraram que um lodo dominado por organismos da espécie *Methanothrix* não pôde ser cultivado com pH inferior a 6.0. Porém, dois tipos de metanogênicas foram

isolados em meio ácido, *Methanobacteriaceae* (Williams e Crawford, 1985) e *Methanobacterium espanolae* (Patel *et al*, 1990); em ambos os casos, o substrato utilizado foi H₂/CO₂.

2.2.3 – reatores Anaeróbios de Alta Taxa

O sucesso do tratamento anaeróbio de águas residuárias deve-se, em grande parte, ao desenvolvimento de reatores de alta taxa. Estes reatores possuem o tempo de retenção da biomassa (θ_c) independente do tempo de detenção hidráulica (TDH), o que diminui a perda de biomassa no efluente (Young e McCarty, 1969). Além da retenção da biomassa no reator, o contato biomassa-substrato deve ser assegurado para que o sistema de tratamento seja eficiente com afluentes de baixas e de altas cargas orgânicas. São exemplos desses reatores o filtro anaeróbio (FA) (Young e McCarty, 1969), o UASB (Lettinga *et al*, 1980) e o reator de leito expandido (Jeris, 1983).

Entre os reatores anaeróbios, o mais utilizado é o UASB, que foi desenvolvido no final dos anos 70 por Lettinga e colaboradores (1980). O UASB tem escoamento de água ascendente, o que favorece a formação de biomassa de forma granular. O lodo anaeróbio granular tem boa sedimentação, permitindo assim, a aplicação de velocidades ascensionais mais altas sem a perda da biomassa no efluente. O separador de fases, instalado no topo do reator, também é peça fundamental para a retenção da biomassa. Além disso, proporciona-se o contato biomassa-substrato no reator pela homogeneidade de alimentação e pela mistura causada pela produção de biogás.

2.2.4 – Resíduos Tratados por reatores Anaeróbios

Os reatores anaeróbios podem ser aplicados de maneira eficiente no tratamento de efluentes industriais de vários tipos, tais como, abatedouros e frigoríficos, cervejarias, curtumes, laticínios, produção de açúcar, produção de álcool, produção de amido, produção de fermento, produção de refrigerantes,

produção de vinho, processamento de batata, processamento de café, entre outras (Lettinga e van Haandel, 1994; Núñez *et al*, 1999).

O sistema anaeróbio também vem sendo utilizado de maneira eficaz no tratamento de esgotos domésticos (Lettinga e van Haandel, 1994; Chernicharo e Machado, 1998; Florencio *et al*, 2001). Em países de clima tropical e subtropical, onde a temperatura ambiente é alta, não é necessário se aquecer os reatores, o que torna a aplicação dos reatores anaeróbios mais viável.

Além disso, os digestores anaeróbios vêm sendo utilizados no tratamento de resíduos sólidos, o que inclui culturas agrícolas, dejetos de animais, lodos de ETEs e lixo urbano (Ten Brummeler, 1993).

2.2.4 – Vantagens e Desvantagens do Tratamento Anaeróbio

O sistema de tratamento anaeróbio apresenta vantagens e desvantagens em relação ao aeróbio e a escolha do processo a ser utilizado dependerá do tipo de resíduo a ser tratado. A Tabela 2.2 mostra algumas vantagens e desvantagens do processo anaeróbio.

Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Maior tempo de retenção celular, pois a produção de biomassa é de 5 a 10 vezes inferior à dos processos aeróbios. Enquanto nos sistemas anaeróbios a maior parte do material degradado é convertida em metano (cerca de 80%) e uma pequena parcela é convertida em biomassa, nos sistemas aeróbios, apenas cerca de 40 a 50% é convertido em CO ₂ e o restante é incorporado à biomassa.	As bactérias metanogênicas envolvidas no processo são susceptíveis à inibição por um grande número de compostos químicos, como xenobióticos e íons de metais pesados livres.
O lodo gerado nos reatores anaeróbios é mais estabilizado.	A partida do reator anaeróbio pode ser lenta, caso o lodo ainda não esteja adaptado ao afluente.
Baixo consumo de energia na operação das estações, menor demanda de área, baixos custos de implantação, baixo consumo de nutrientes. Tolerância a elevadas cargas orgânicas.	Os sistemas anaeróbios apresentam bom desempenho na remoção de DQO, entretanto, baixa remoção de nutrientes e patógenos, exigindo geralmente, um pós-tratamento.
Produção de gás metano, que pode ser usado como combustível.	Possibilidade de geração de maus odores, em caso de tratamento de águas contendo compostos com enxofre, o que pode ser controlado.
Recuperação e reuso dos subprodutos da digestão anaeróbia como o lodo produzido para adubo, são alternativas interessantes, principalmente nos países em desenvolvimento.	

Fonte: Chernicharo (1997)

2.3 Tratamento Anaeróbio Termofílico

O tratamento anaeróbio termofílico vem sendo estudando desde o início o século passado, principalmente para resíduos sólidos e chorumes (van Lier, 1995). O sistema se mostrou eficiente para o tratamento de resíduos sólidos municipais (Pavan *et al*, 1994; Rintala e Ahring, 1994; Vallini *et al*, 1993).

O tratamento termofílico tornou-se uma alternativa interessante para águas residuárias, principalmente vindas de indústrias alimentícias e de polpa e papel (Wiegant, 1986; Rintala, 1992). Alguns resultados encontrados no tratamento termofílico demonstraram que as concentrações de AGV no efluente foram altas

(Wiegant e Lettinga, 1985; Wiegant *et al*, 1985). Porém, este problema pode ser controlado aplicando-se baixas cargas orgânicas (van Lier, 1995).

2.3.1 – Vantagens do Tratamento Termofílico

Comparado ao tratamento mesofílico, o tratamento termofílico tem algumas vantagens como, taxas metabólicas mais altas e maior remoção de patógenos.

- Taxas metabólicas mais altas

As taxas de crescimento bacteriano das termofílicas são, geralmente, mais altas do que suas mesofílicas homólogas (van Lier, 1995). As bactérias termofílicas possuem alta atividade metabólica e o crescimento bacteriano por mol de substrato (*yield*) é menor, o que resulta em baixa produção de lodo a ser descartado (Zinder, 1986). Além disso, alguns estudos mostraram que o lodo termofílico é mais estabilizado que o mesofílico (Garber, 1977, 1982; Torpey *et al*, 1984).

- Maior remoção de patógenos

A constante de decaimento (K_d) aumenta com o aumento da temperatura (van Lier, 1995). Em condições termofílicas, a taxa de morte de organismos patogênicos é mais alta, como consequência, o tempo de detenção hidráulica pode ser reduzido significativamente. Para a maioria das bactérias patogênicas, o período de contato necessário para o tratamento é de semanas, à temperatura de 20° C. Esse tempo é reduzido para alguns dias, à temperatura de 35° C. O tempo de contato necessário para o efluente enquadrar-se às normas sanitárias, como a dinamarquesa, por exemplo, cai para menos de 1 hora se o tratamento for realizado à 55° C (Bendixen, 1994). Estudos realizados, utilizando algumas bactérias patogênicas específicas como indicador, mostraram superioridade do tratamento termofílico em relação ao mesofílico (Olsen *et al*, 1985; Olsen e Larsen, 1987; Bendixen, 1994).

2.3.2 – Desvantagens do Tratamento Termofílico

O tratamento termofílico possui algumas desvantagens em relação ao mesofílico, como o alto consumo de energia, maior instabilidade do processo e, em alguns casos, perda da biomassa no efluente.

- Alto consumo de energia

O consumo de energia exigido para os sistemas termofílicos é maior do que para os reatores mesofílicos, pois é necessário o aquecimento do sistema. Porém, o custo depende muito da temperatura com que as águas são descartadas, pois o tratamento termofílico poderia ser mais vantajoso para águas residuárias descartadas com altas temperaturas. Por isso, é necessária uma avaliação mais cuidadosa para verificar se o aquecimento do sistema seria economicamente viável. É importante considerar que maiores cargas orgânicas poderão ser aplicadas ao sistema.

- Instabilidade do processo

O tratamento termofílico é visto como menos estável do que o mesofílico. Alguns trabalhos mostram que os reatores apresentaram alta sensibilidade a mudanças na temperatura (Zinder *et al*, 1984), a interrupção na alimentação (Wiegant, 1986) e a choques de carga (Soto *et al*, 1992).

O acúmulo de AGV nos reatores também é causa de instabilidade dos reatores termofílicos (Wiegant, 1986). O acúmulo de compostos intermediários pode limitar a conversão do substrato pela biomassa. Entretanto, alguns trabalhos mostraram baixas concentrações de AGV no efluente dos reatores termofílicos (Aoki e Kawasi, 1991; Paulo *et al*, 2001).

- Perda e disponibilidade de biomassa

A perda de biomassa é outra desvantagem apontada para o tratamento termofílico. Quando altas cargas orgânicas são aplicadas em reatores termofílicos, o desempenho do reator pode ser limitado devido à perda de biomassa causada pela grande produção de biogás. Esse problema poderia ser resolvido com a utilização de reatores compartimentados (van Lier, 1995).

Adicionalmente, o lodo de inóculo para reatores termofílicos ainda é pouco disponível. No entanto, lodos mesofílicos podem ser utilizados para inocular os reatores (van Lier, 1995).

2.4 Tratamento Anaeróbio do Metanol

O metanol é um importante poluente orgânico presente em muitas águas residuárias industriais e também ocorre no meio ambiente como um composto natural. Em indústrias como a de polpa de papel que utilizam o processo de condensação “Kraft”, o metanol é o principal poluente sendo responsável por até 87% da DQO (Minami *et al*, 1991).

Em meio anaeróbio, o metanol suporta uma complexa cadeia alimentar, composta por uma grande variedade de grupos tróficos, até ser convertido para metano (Florencio, 1994).

2.4.1 - Os Caminhos de Degradação

Em condições anaeróbias, o metanol é convertido para metano por diversos caminhos. Pode ser diretamente convertido por metanogênicas metilotróficas (Nishio *et al*, 1992). Também pode ser convertido para acetato por acetogênicas metilotróficas (van der Meijden *et al*, 1984), na presença de carbono inorgânico, e este acetato pode ser convertido para metano por metanogênicas acetoclásticas (Fathepure, 1987) ou para hidrogênio e dióxido de carbono. O metanol pode ainda ser convertido para hidrogênio e dióxido de carbono pelas homoacetogênicas metilotróficas (Cord-Ruwisch *et al*, 1986), seguido de metanogênese ou conversão

para acetato pelas metanogênicas autotróficas e acetogênicas, respectivamente (Whitmann *et al*, 1982).

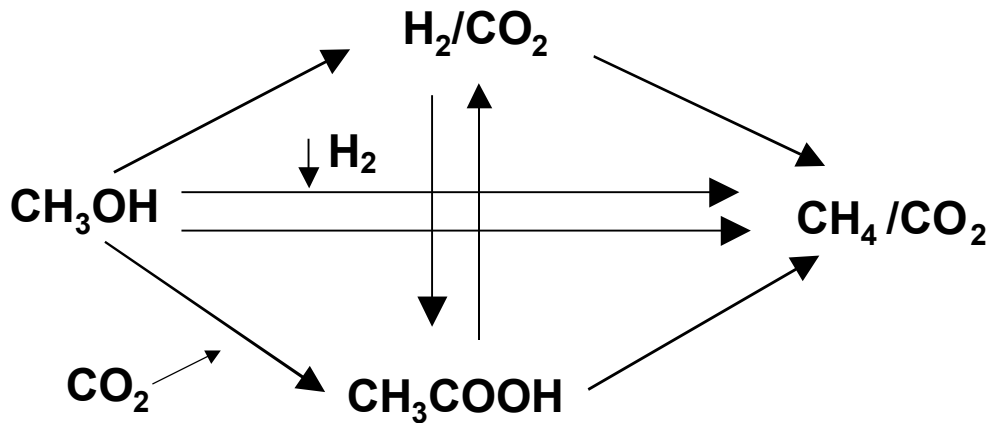


Figura 2.2 – Possíveis caminhos de conversão do metanol para metano
Fonte: Florencio (1994).

A eficiência e estabilidade de um reator tratando águas residuárias contendo metanol depende da rota pela qual o metanol é degradado, ou qual grupo de bactérias será predominante. Para estações de tratamento de esgotos, prefere-se a conversão do metanol para metano já que o acúmulo de AGV não remove DQO e ainda poderá causar a instabilidade do reator devido a quedas de pH, caso não haja um sistema de tamponamento adequado (Florencio, 1994). Por isso, é necessário que a acetogênese seja evitada ou que os AGV produzidos sejam convertidos para metano.

A Tabela 2.4 mostra as reações biológicas envolvidas na degradação anaeróbia do metanol, bem como a energia para a reação realizada em meio mesofílico e termofílico.

Tabela 2.4 – Troca de energia livre nas reações biológicas que envolvem a degradação anaeróbia do metanol

Reações	ΔG°_{250C} kJ/reação	ΔG°_{550C} kJ/reação
Conversão Direta		
1. - $4 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3 \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-314.6	-325.25
2. - $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-112.5	-112.49
3. - $4\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	-221.6	-220.97
4. - $\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	23.0	12.44
Via H_2/CO_2		
5. - $2 \text{HCO}_3^- + 4 \text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104.6	-90
6. - $\text{HCO}_3^- + 4 \text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-135.6	-122.5
Via acetato		
7. - $\text{CH}_3\text{COO}^- + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^- + 4 \text{H}_2 + \text{H}^+$	104.2	89.8
8. - $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31.0	-34.7

Fonte: Florencio (1994) e van Lier (1995)

2.4.2 – Microbiologia do Tratamento Anaeróbio do Metanol

Em condições anaeróbias, o metanol pode ser utilizado por vários grupos de microrganismos. A Figura 2.3 mostra os grupos tróficos responsáveis pela degradação do metanol e os respectivos produtos finais.

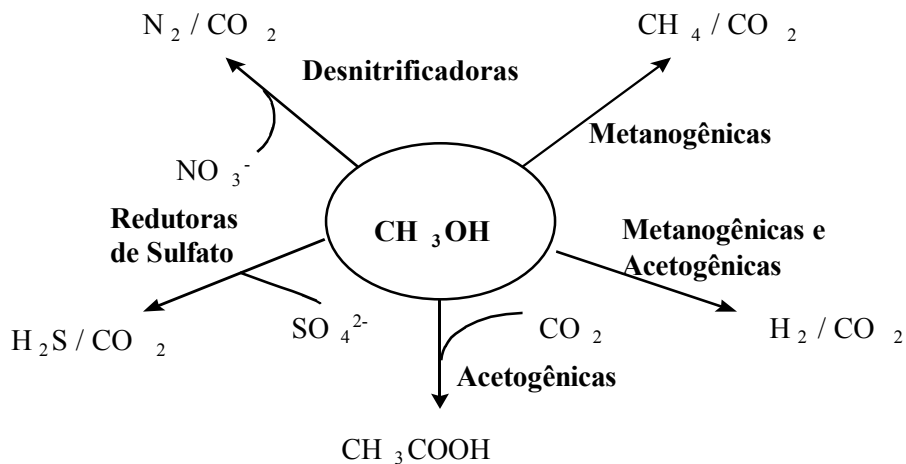


Figura 2.3 – Grupos tróficos envolvidos na degradação anaeróbia do metanol e os produtos finais da conversão.

Fonte: Florencio, 1994

Na presença de um receptor de elétrons, como nitrato ou sulfato, o metanol pode ser convertido em CO_2 pelas bactérias redutoras de sulfato ou nitrato. Na ausência de sulfato e nitrato, os organismos metanogênicos e acetogênicos devem ser os grupos de microrganismos predominantes na degradação anaeróbica do metanol.

- **Acetogênicos:** São anaeróbias estritas que sintetizam acetil-CoA tanto para conservação de energia como para crescimento e formam acetato como principal produto final (Drake, 1992). As bactérias acetogênicas têm grande importância como intermediárias na degradação da matéria orgânica, produzindo H_2/CO_2 e acetato, que são substratos para as metanogênicas. Para seu crescimento em ambiente contendo metanol, é necessária a presença de CO_2 como receptor de elétrons.
- **Metanogênicos:** São arqueas bactérias estritamente anaeróbias que produzem metano a partir de substratos como CO , formato, metanol, H_2/CO_2 , metilamina ou acetato (Jarrel *et al*, 1988; Vogels *et al*, 1988). As metanogênicas têm um papel muito importante na cadeia alimentar anaeróbia, pois convertem os compostos produzidos por grupos tróficos mais altos em metano e dióxido de carbono, que serão lançados na atmosfera (Florencio, 1994).

Tabela 2.5 – Taxa de crescimento e produção de biomassa para algumas metanogênicas e acetogênicas, cultivadas em diferentes substratos.

Microorganismos	Substrato	Produção de biomassa (g cel · mol ⁻¹)	μ (d ⁻¹)
Metanogênicas			
<i>Methanosarcina barkeri</i> MS	H ₂ /CO ₂	nr	2,112
	CH ₃ OH	3,5	2,352
	Acetato	1,1-1,9	0,192
	Trimetilamina	nr	1,032
	CO	0,2	0,256
	<i>Methanosarcina barkeri</i> 227	H ₂ /CO ₂	2,1
CH ₃ OH		3,8	1,848
Acetato		2,1	0,312
Trimetilamina		nr	0,912
<i>Methanosarcina mazei</i>	H ₂ /CO ₂	nr	2,232
	CH ₃ OH	nr	3,240
	Acetato	nr	0,216
	Trimetilamina	nr	1,872
<i>Methanosarcina acetivorans</i>	CH ₃ OH	nr	3,199
	Acetato	nr	0,690
	Metilamina	nr	2,483
	Dimetilamina	nr	2,133
	Trimetilamina	nr	2,279
Acetogênicas			
<i>Acetobacterium woodii</i>	CH ₃ OH/CO ₂	5,3-8,2	nr
	CO	nr	1,280
<i>Eubacterium limosum</i>	H ₂ /CO ₂	0,84	1,188
	CH ₃ OH/CO ₂	7,1	2,377
	CO	3,38	2,377
	Glucose	70,5	4,753
	Formato	0,89	nr
<i>Butyribacterium methylotrophicum</i>	H ₂ /CO ₂	1,7	1,848
	CH ₃ OH/CO ₂	8,2	1,848
	CO	3,0	5,545
	Glucose	42,7	4,159

Fonte: Florencio (1994)
(nr) – Não reportado

Tabela 2.6 - Taxa de crescimento e produção de biomassa para algumas metanogênicas e acetogênicas termofílicas cultivadas em diferentes substratos.

Microrganismos	Substrato	Produção de biomassa (g cel · mol ⁻¹)	μ (d ⁻¹)
Metanogênicas			
<i>Methanosarcina thermophila</i> TM-1	H ₂ /CO ₂	nr	nr
	CH ₃ OH	nr	nr
	Acetato	nr	1,392
	Metilaminas	nr	nr
<i>Methanosarcina</i> CALS-1	CH ₃ OH	nr	nr
	Acetato	nr	1,392
<i>Methanosarcina</i> MP	CH ₃ OH	nr	nr
	Acetato	nr	nr
<i>Methanosarcina</i> MSTA-1	CH ₃ OH	nr	nr
	Acetato	3,1-4,6	1,248
	Metilaminas	nr	nr
<i>Methanosarcina</i> CHTI 55	CH ₃ OH	nr	nr
	Acetato	1,4	2,040
<i>Methanotrix thermoacetophila</i>	Acetato	nr	nr
	Acetato	nr	0,480
<i>Methanosaeta</i> sp. P _t	Acetato	nr	0,672
<i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i>	H ₂ /CO ₂	0,6-1,6	3,360-16-56
<i>Methanobacterium</i> Strain THF	H ₂ /CO ₂	nr	nr
Homoacetogênicas			
<i>Moorella thermoautotrophicum</i>	H ₂ /CO ₂	nr	0,504
	CH ₃ OH	6-9	1,848
	Formato	nr	nr
	CO	nr	nr
	CO ₂	nr	nr
<i>Acetogenium kivui</i>	H ₂ /CO ₂	nr	8,400
	Formato	nr	nr

Fonte: Weijma (2000)

(nr) – Não reportado

2.4.3 – Tratamento Anaeróbio do Metanol na Faixa Mesofílica

Águas originadas por processos de condensação, são pobres em alcalinidade, que é necessária para a manutenção do pH do reator (Särner, 1988). Por isso, um agente tampão tem que ser adicionado e o bicarbonato é geralmente utilizado para esse fim. As águas residuárias geradas em indústrias são deficientes em nutrientes inorgânicos que são essenciais no tratamento biológico (Speece, 1983). Com isso, macro e micronutrientes têm que ser adicionados, já que as bactérias metanogênicas dependem da presença e disponibilidade de elementos como o ferro, cobalto, níquel, molibdênio e/ou tungstênio (Gonzalez-Gil, 2000).

De acordo com Florencio (1994), dentre os micronutrientes, o cobalto foi o único que provocou aumento significativo da metanogênese a partir do metanol. Por outro lado, não houve influência marcante da adição do cobalto quando o substrato utilizado foi o acetato. Os experimentos mostraram que a adição de cobalto estimulou apenas os grupos tróficos que utilizam o metanol como substrato. A necessidade de cobalto pode ser explicada pelo fato de que as bactérias utilizam este metal para a síntese de corrinóide onde o cobalto é o íon central (Stupperich et al, 1990). Esses corrinóides fazem parte de metiltransferases, que têm participação na fase inicial da conversão do metanol nas metanogênicas metilotróficas e nas acetogênicas (van der Meijden et al, 1984a, 1984b).

Florêncio (1994) mostrou que o tratamento mesofílico do metanol é possível sem adição de bicarbonato e trabalhando com pH 4.2. O reator apresentou 70% de remoção de metanol, sendo metano o principal produto final e apenas 8% do metanol foi convertido para acetato. Neste caso, um organismo morfologicamente semelhante a *Methanosarcina* foi a principal metanogênica responsável pela conversão do metanol para metano em pH baixo. Em outro estudo, Bhatti e colaboradores (1996) sugeriram que com o pH entre 5.0 a 6.0, o caminho preferencial para a conversão do metanol é via acetato e, em seguida, para H₂/CO₂ para então, haver a conversão para metano. O tratamento do metanol em pH baixo seria uma opção interessante, pois evitaria a adição de produtos químicos no processo.

2.5 - Tratamento Anaeróbio do Metanol na Faixa Termofílica

Poucos estudos foram realizados no tratamento anaeróbio termofílico de águas residuárias contendo metanol. Paulo *et al* (2001) investigou a viabilidade deste tratamento à 55° C, utilizando um reator em escala de laboratório (5,1 L). Neste trabalho, que teve como objetivo avaliar o desempenho do reator no início da operação e a estabilidade do processo. O reator apresentou bom desempenho na remoção de DQO com uma carga orgânica aplicada de até 28,4 g DQO/ L · d. Além disso, o reator mostrou recuperação rápida quando exposto a condições adversas como queda de temperatura (35° C), sobrecarga e interrupção na alimentação. Porém, quando as condições não foram adequadas, houve acúmulo de AGV no efluente. Já Vila (2001) estudou a influência do pH e do bicarbonato no tratamento termofílico do metanol. Este trabalho mostrou que o tratamento termofílico do metanol não foi possível em condições acidofílicas. Neste caso, não ocorreram reações no sistema e cerca de 95% do metanol presente no afluente foi detectado no efluente. Já quando um agente tampão (fosfato) foi adicionado, foi possível obter remoção de DQO, entretanto foi detectado um acúmulo de AGV no efluente do reator. Dessa forma, é importante estudar os fatores ambientais que influenciam no tratamento do metanol tais como o pH, a concentração de bicarbonato, a concentração de substrato e a adição de micronutrientes do reator.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia e os materiais empregados nos experimentos contínuos e em batelada conduzidos para avaliar o efeito do cultivo do lodo termofílico exposto a baixo pH e a importância do cobalto para o tratamento.

3.1 Experimentos em Batelada

Neste trabalho foram realizados 2 experimentos em batelada com diferentes condições com o objetivo de:

Experimento 1: Avaliar o efeito da exposição de lodo termofílico a pH baixo.

Experimento 2: Avaliar a importância de cobalto em lodos cultivados em diferentes condições quanto à adição de micronutrientes, após os experimentos contínuos.

3.1.1 Biomassa

Para o experimento 1, o lodo granular termofílico (55°) foi cultivado continuamente em metanol e operado durante 120 dias sem adição de bicarbonato de sódio e nenhum outro agente tampão, o que resultou em pH em torno de 4.0. O lodo tinha sido armazenado a 4° C por aproximadamente 30 dias antes do experimento. Antes do início dos testes, o lodo foi lavado com meio basal pré-aquecido a 55° C e sem bicarbonato, para reduzir traços de carbono ainda remanescentes.

Para o experimento 2, foram utilizados 3 tipos de lodo granular termofílico (55° C) cultivados em reatores UASB, em metanol e na presença de bicarbonato. O lodo 1 foi proveniente de um reator onde foram adicionados todos os micronutrientes, o lodo 2 foi proveniente de um reator onde não foi adicionado cobalto e o lodo 3 foi proveniente de um reator onde não foram adicionados micronutrientes, exceto ferro.

3.1.2 Meio Basal

O meio basal do experimento 1 foi composto de (g · L⁻¹): NH₄Cl (0,28), K₂HPO₄ · 3H₂O (0,33), MgSO₄ · 7H₂O (0,1), CaCl₂ · 2H₂O (0,01), levedura (0,1) e 1

mL de solução de metais traço. Para o tratamento em que bicarbonato foi utilizado, adicionou-se 6,72 g NaHCO₃ por litro de meio basal. Para o ensaio em que se utilizou meio basal sem bicarbonato, foi adicionado fosfato como tampão (8,31 g Na₂HPO₄·2H₂O e 2,72 g KH₂PO₄). A solução de metais traço continha (mg · L⁻¹): FeCl₂·4H₂O (2000), H₃BO₃ (50), ZnCl₂ (50), CuCl₂·2H₂O (38), MnCl₂·4H₂O (500), (NH₄)₆MoO₂₄·4H₂O (50), AlCl₃·6 H₂O (90), CoCl₂·6H₂O (2000), NiCl₂·6H₂O (92), Na₂SeO₃·5H₂O (194), EDTA (1000), Resazurine (200), HCl 36% (1%).

O meio basal para os experimentos 2 e 3 continha (mM): NaHCO₃ (80), NH₄Cl (5.2), K₂HPO₄·3H₂O (1.1), MgSO₄·7H₂O (0.4), CaCl₂·2H₂O (0.1), solução de vitamina (1000 µL), solução de ferro (250 µL) e solução de metais traço (100 µL). Para assegurar estabilidade de pH, foi adicionado 6,72 g NaHCO₃, por litro de meio basal. A solução de metais traço continha (mM): H₃BO₃ (100), ZnCl₂ (54), CuCl₂·2H₂O (9), MnCl₂·4H₂O (21), Na₂MoO₄·2H₂O (37), CoCl₂·6H₂O (75), NiCl₂·6H₂O (100), Na₂SeO₃ (8). A solução de metais traço foi adicionada de acordo com o tratamento desejado. A solução de ferro continha (mM): FeCl₂·4H₂O (761).

Todas as substâncias químicas foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água desmineralizada, experimento 1 ou destilada no experimento 2.

3.1.3 Metodologia

O experimento 1 foi realizado em triplicata, utilizando-se frascos de vidro com volume de 120 mL, quando metanol foi usado como substrato e de 250 mL, quando o substrato foi H₂/CO₂. Foram utilizados frascos sem substrato como brancos. Os experimentos em batelada foram feitos adicionando-se dois tampões diferentes, para assegurar pH neutro. Os diferentes tratamentos estão descritos na Tabela 3.1. Inicialmente, 50 mL de meio basal foram adicionados a todos os frascos, que foram colocados em um banho-maria com agitador (TUV, GLF 1083, Alemanha) a 55° C.

Tabela 3.1 – Diferentes tratamentos realizados no experimento 1 em batelada

TRATAMENTO	SUBSTRATO	AGENTE TAMPÃO	GÁS ADICIONADO À
			FASE GASOSA DO FRASCO
I	MeOH	K ₂ HPO ₄	N ₂
II	MeOH	NaHCO ₃	N ₂ /CO ₂
III	H ₂ /CO ₂	NaHCO ₃	H ₂ /CO ₂

O experimento 2 foi realizado em triplicata para avaliar a atividade metanogênica em diferentes substratos com os lodos expostos a diferentes condições quanto à adição de metais. Foram utilizados frascos sem substrato como branco. Os meios basais continham diferentes soluções de metais traço, variando de acordo com as condições desejadas para os diferentes tratamentos (ver Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Condições aplicadas aos diferentes tratamentos no experimento 2 em batelada.

LODO	SUBSTRATO	MEIO		
		todos os metais	sem cobalto	sem metais
Lodo de Inóculo	MeOH	x	x	x
	Acetato	x	x	x
	H ₂ /CO ₂	x	x	x
R1 (lodo cultivado com adição de todos os metais)	MeOH	x	x	-
	Acetato	x	x	-
	H ₂ /CO ₂	x	-	-
R2 (lodo cultivado sem a adição de cobalto)	MeOH	x	x	-
	Acetato	x	x	-
	H ₂ /CO ₂	x	-	-
R3 (lodo cultivado sem a adição de metais)	MeOH	x	x	x
	H ₂ /CO ₂	x	-	-

O experimento 2 foi realizado utilizando-se frascos de 30 mL quando os substratos foram metanol e acetato. Quando o substrato foi H₂/CO₂ foram utilizados frascos de 250 mL. Inicialmente, foram adicionados em todos os frascos 12 mL de meio basal quando o substrato foi acetato e metanol. Quando o substrato foi

H₂/CO₂, adicionou-se 50 mL de meio basal. Em seguida, os frascos foram colocados em um banho-maria com agitador (TUV, GLF 1083, Alemanha), a 55° C.

Quando metanol ou acetato foram usados como substrato, os frascos foram posicionados na vertical e a velocidade do agitador foi ajustada para 50 rpm. Já quando H₂/CO₂ foi usado como substrato, o agitador do banho-maria foi regulado para uma velocidade de 100 rpm e as garrafas foram posicionadas horizontalmente, para melhorar a transferência de massa do hidrogênio gás para fase líquida. Os frascos foram então inoculados com cerca de 2 g · L⁻¹ de SSV (sólidos suspensos voláteis). O lodo foi cuidadosamente submerso no líquido através de uma pipeta automática com capacidade de 5 mL (marca Gilson, Villiers, França), com uma ponta de plástico.

Os substratos foram então adicionados a uma concentração de 2 g DQO · L⁻¹. Nas garrafas onde metanol foi utilizado como substrato, na fase gasosa do frasco foi injetada N₂/CO₂ (70:30).

Amostras de gás e líquido foram retiradas periodicamente para se analisar o consumo do substrato e a formação dos produtos. O pH e os SSV em cada garrafa foram medidos depois que o ensaio foi encerrado.

A atividade metanogênica específica (AME) foi calculada a partir da curva de crescimento linear da concentração de CH₄ medida em cada garrafa. Em seguida, dividiu-se a inclinação da reta da formação de CH₄ pelos respectivos SSV.

3.2 Experimentos Contínuos

Neste trabalho foram realizados experimentos contínuos com diferentes condições com o objetivo de estudar a importância do cobalto e micronutrientes no tratamento anaeróbio termofílico do metanol.

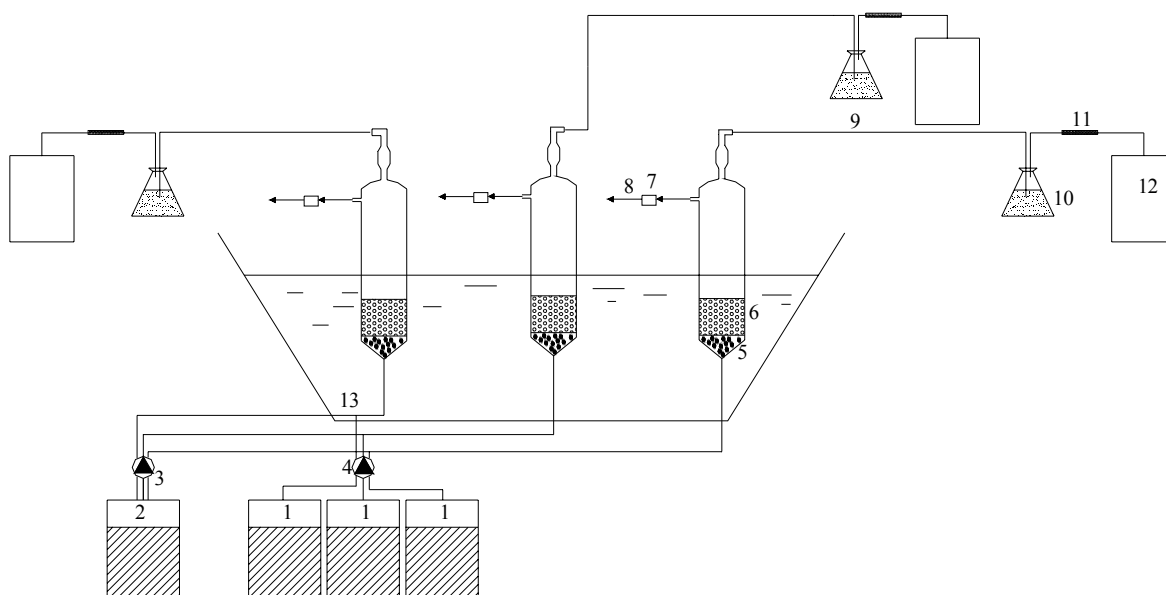
Três reatores foram operados em condições semelhantes. Porém, exceto para ferro, as soluções de micronutrientes foram distintas: no reator 1 (R1) a solução de micronutrientes continha todos os metais, no reator 2 (R2), a solução continha todos os micronutrientes exceto o cobalto e no reator 3 (R3), a solução não continha micronutrientes.

Os experimentos foram conduzidos com 3 reatores UASB semelhantes, operados durante 136 dias, com volume total de 0,3 L, diâmetro interno de 0,0525 m e altura de 0,2 m.

Todos os reatores foram imersos em um banho-maria (Julabo - MB-base, Alemanha) para manter a temperatura de 55° C. O biogás era coletado e conduzido para um recipiente contendo uma solução de NaOH (20 v/v). Foi usado o sistema mariotte para a quantificação do metano produzido.

O afluente foi introduzido nos reatores por uma bomba peristáltica (Watson-Marlow 505S, Falmouth Cornwall, Reino Unido). O meio basal era introduzido na linha do afluente por uma bomba peristáltica de eixo vertical (Gilson Minipuls 3, França). No fundo dos reatores, foram colocadas bolas de vidro para assegurar a distribuição uniforme do afluente.

A figura 3.1 ilustra as condições operacionais dos experimentos contínuos.



1: Solução de nutrientes, 2: Solução de substrato, 3 e 4: Bombas peristálticas, 5: Bolas de vidro, 6: Manta de lodo, 7: Porta para coleta de amostras líquidas e medição de pH, 8: Efluente, 9: Saída do biogás, 10: Solução de NaOH, 11: Carbonato de sódio, 12: Mariotte, 13: Banho-maria.

Figura 3.1 – Esquema dos reatores utilizados no experimento contínuo.

3.2.1 Biomassa

Os três reatores utilizados no experimento contínuo foram inoculados com 7 g de SSV de um lodo anaeróbio termofílico (55° C) granular previamente cultivado em metanol e com a adição de bicarbonato de sódio.

3.2.2 Meio Basal

O meio basal para os reatores continha (mM): NH₄Cl (140), K₂HPO₄ (12), MgSO₄.7H₂O (6), CaCl₂.2H₂O (2), 10 mL de solução de vitamina, 6,5 mL de solução de ferro e 4,5 mL de solução de metais traço. No reator 3 não foi adicionada solução de metais. Para assegurar o pH do reator, adicionou-se 0,33 g de bicarbonato para cada g DQO de metanol.

Para garantir a disponibilidade de metais para a biomassa, mesmo quando eventuais precipitações pudessem acontecer, os metais foram adicionados em excesso, portanto, as soluções de metais utilizadas nestes experimentos foram diferentes das utilizadas para o cultivo do lodo de inóculo. As concentrações dos metais utilizadas neste experimento, bem como as concentrações aplicadas ao reator do lodo de inóculo são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Concentrações de metais aplicadas aos reatores e as concentrações que eram utilizadas para o cultivo do lodo de inóculo.

Metal	Conc. anterior (μ M)	Conc. utilizada no experimento (μ M)
Fe	0,26	24,36
Ni	0,01	2,23
Co	0,22	1,66
Mo	0,01	0,82
Zn	0,01	1,20
Mn	0,07	0,48
Cu	0,01	0,21
B	0,02	2,22
Se	0,01	0,17

A solução de vitamina continha ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$): biotina (20), nicotinamida (200), ácido de p-aminobenzoic (100), tiamina [Vit B1] (200), ácido pantoténico (100), piridoxamina (500), riboflavina (100). Todas as soluções continham ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$): EDTA (10), Resazurina (2) e HCl 36% (1%).

Todas as substâncias químicas eram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água destilada.

Condições Operacionais

O metanol foi usado como fonte de carbono orgânica exclusiva nos reatores. A concentração no início do experimento foi de $1,36 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1}$ e variou até $2,34 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1}$. Os reatores foram iniciados aplicando-se uma carga orgânica de aproximadamente $3,5 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, e foi elevada gradativamente até $9,8 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. O TDH diminuiu de 8 para 6 h ao longo do experimento. Na solução do substrato foi adicionado $0,33 \text{ g NaHCO}_3$ por g DQO afluente, o que manteve o pH em torno de 6.5.

Frequência das Análises

O TDH foi calculado baseado na vazão medida do efluente. As amostras de afluente e efluente foram coletadas duas vezes ou três vezes por semana para analisar concentração de metanol e AGV. A composição do biogás foi medida a cada 15 dias ou quando a carga orgânica foi alterada. O pH foi medido diariamente antes da coleta da amostra líquida.

Amostras dos lodos dos 3 reatores foram retiradas ao fim do experimento e uma amostra do lodo de inóculo foi coletada para análise das concentrações de metais.

3.3 Análises

O pH foi medido diretamente nos reatores e nos frascos com pHmetro Knick 510 (van Oortmerssen, Haia, Países Baixos). Os SSV e SST foram analisados de acordo com o Standard Methods (APHA, 1995).

As amostras líquidas foram centrifugadas por 5 min. a 10.000 rpm por um centrifugador Biofuge A (Heraeus Sepatech, Osterode, FRG) e, em seguida, diluídas com uma solução de ácido fórmico 3% e analisadas por um cromatógrafo a gás (CG). Amostras de gás foram retiradas por uma seringa com trava de pressão (Alltech, E.U.A.). Os AGV foram determinados através de cromatógrafo a gás (HP 5890A, Palo Alto, E.U.A.). As temperaturas operacionais do GC foram: forno, 130°C e porta de injeção, 200°C. O MeOH foi analisado da mesma forma que o AGV, com exceção da temperatura do forno que foi 70° C.

A composição de biogás (CH₄, CO₂, e N₂) foi determinada por um GC Packard Becker, modelo 433 (Delft, Países Baixos). As temperaturas eram: coluna, 40° C, porta de injeção, 100° C. O volume de injeção era 100 µl. Hidrogênio foi determinado por GC Hewlett-Packard 5890. As temperaturas da coluna e porta de injeção eram 40 e 110° C. Volume de injeção era 100 µl. Os padrões de gás foram incubados às 55° C para evitar erros devido a variações de temperatura.

Os lodos coletados para a análise de metais foram secos à 40° C, diluídos com HCl e HNO₃ (3:1) e então digeridos com método *aqua regia*, de acordo com a norma holandesa (Destruictie van zware metalen – NEN 6465). Amostras com HCl e HNO₃, usados para diluição, foram usadas como branco. Todas as amostras foram feitas em duplicata.

As concentrações de níquel, cobalto, manganês e ferro presentes nos lodos foram analisadas por ICP-MS, Elom 6000, Perkim-Elmer, como descrito pelo Standard Methods (APHA, 1995).

Todos os materiais usados para a preparação das amostras foram previamente imersos em HNO₃ (5M) por 3 dias e em seguida lavados com água destilada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1 O Efeito da Exposição de Lodo Termofílico Cultivado em Metanol a Baixo pH (Experimento 1)

O experimento 1 em batelada foi realizado com um lodo termofílico cultivado em metanol por 120 dias com pH em torno de 4.0 que, operado nestas condições, apresentou apenas 5% de remoção de metanol (Vila, 2001). O experimento foi realizado em pH neutro, utilizando-se bicarbonato ou fosfato como tampão.

A Figura 4.1 mostra a conversão do metanol e a formação dos produtos quando fosfato foi usado como agente tampão e apenas N₂ estava presente na fase gasosa do frasco (caso I). As reações se processaram lentamente e após 10 dias praticamente não houve degradação do metanol, quando o volume da fase gasosa do frasco foi substituído por 30 % de CO₂. Após 2 dias, o metanol foi todo consumido, sendo todo transformado em acetato, não havendo produção de metano detectável.

Com o CO₂ adicionado e o metanol presente foi possível produzir 29 mg de acetato. Este valor representa cerca de 90% do valor teórico calculado de acordo com a estequiometria (Equação 3, Tabela 2.4).

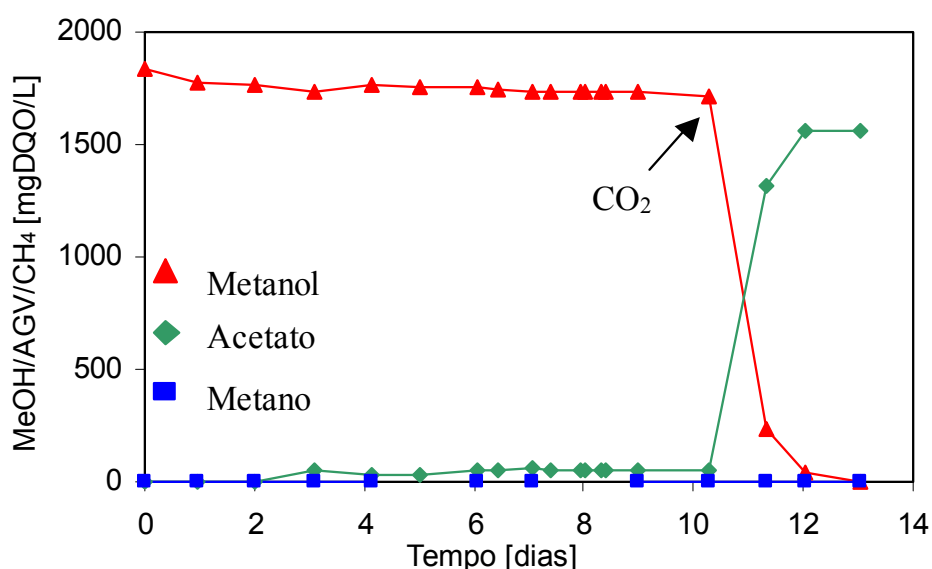


Figura 4.1 – Curso da conversão do metanol e da formação dos produtos finais no caso I

A Figura 4.2 mostra a conversão de metanol e a formação dos produtos finais quando bicarbonato de sódio foi usado como tampão e uma mistura N_2/CO_2 (70:30) foi adicionada à fase gasosa do frasco (caso II). A conversão do metanol começou após 2 dias de latência. Em 6 dias, o substrato foi quase todo convertido para acetato. Este resultado foi semelhante ao caso I, exceto pela pequena formação de metano. No dia 7 a fase gasosa do frasco foi substituída por H_2/CO_2 (80:20), equivalente a $2 \text{ g DQO} \cdot L^{-1}$. Após 1,5 dia, todo o substrato foi convertido para metano.

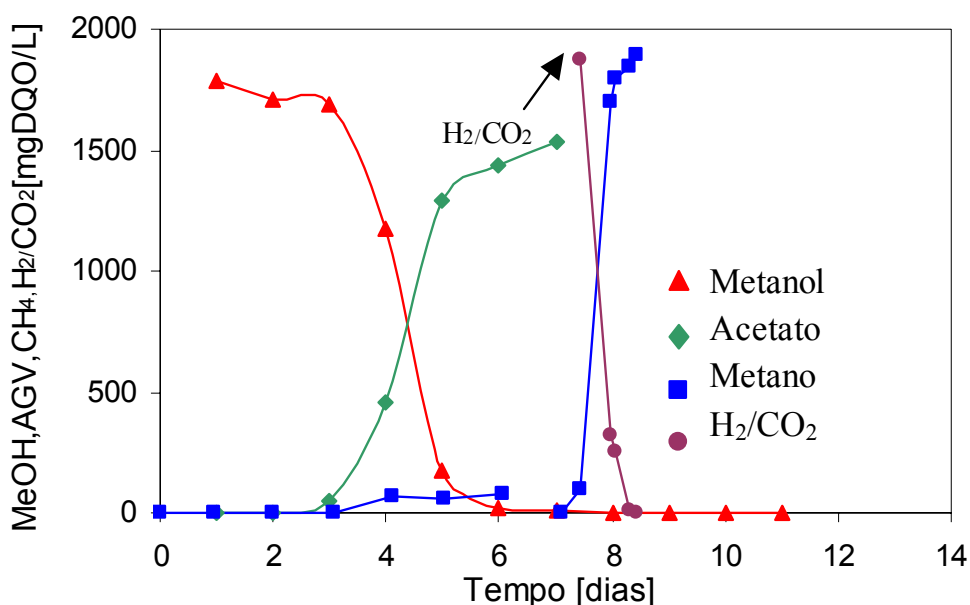


Figura 4.2 – Curso da conversão do metanol e da formação dos produtos finais para o caso II

Em ambos os casos (Figuras 4.1 e 4.2), praticamente não houve formação de metano, mesmo com o pH neutro, o que indica que as metanogênicas metilotróficas não estavam ativas no lodo. Possivelmente esses microrganismos foram inibidos devido ao pH baixo, quando cultivadas anteriormente.

Os resultados encontrados indicaram que as bactérias acetogênicas metilotróficas não foram completamente inibidas quando o lodo termofílico foi cultivado por longo período a pH baixo, pois quando CO_2 foi adicionado (no dia 10, Figura 4.1 e durante todo o período, Figura 4.2) houve produção de acetato à taxa de 883,64 e 584,34 mg-acetato/ dia, respectivamente. Como praticamente não

ocorreu a conversão de metanol para metano, a produção endógena de bicarbonato ficou comprometida.

A Figura 4.3 ilustra o caso III onde o substrato foi H_2/CO_2 e o agente tampão utilizado foi o bicarbonato de sódio. Neste caso, não houve tempo de latência e o substrato foi todo convertido para metano em apenas 2 dias. A atividade metanogênica calculada para H_2/CO_2 foi de $1,23 \text{ g DQO-CH}_4 \cdot \text{g SSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

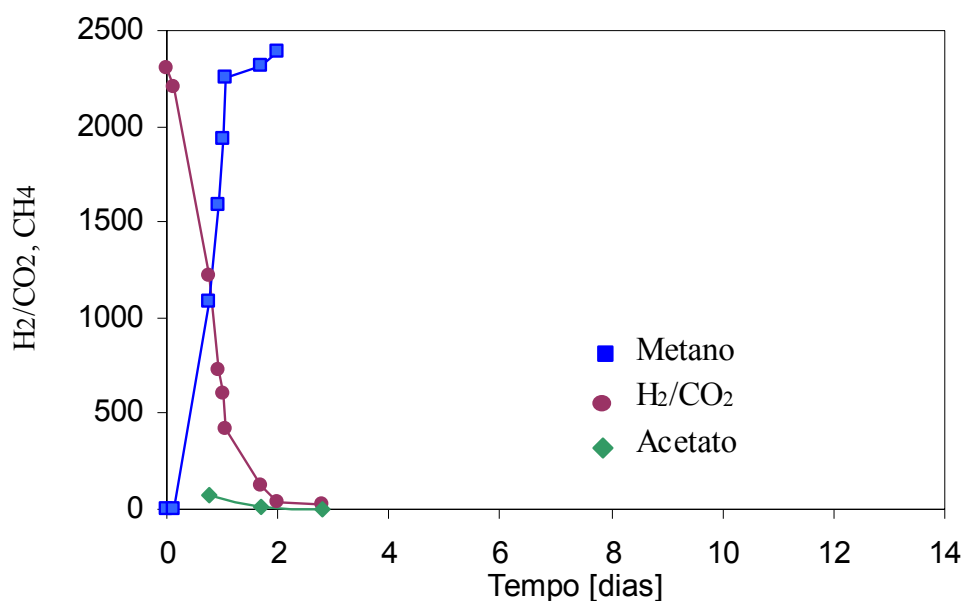


Figura 4.3 – Curso da conversão do metanol e da formação dos produtos finais para o caso III

De acordo com os resultados encontrados, pode-se afirmar que as metanogênicas hidrogenotróficas estavam presentes e ativas no lodo cultivado em pH baixo, indicando que estas bactérias são capazes de permanecer em meio ácido sem perderem suas atividades. As metanogênicas *Methanobacteriaceae* (Williams e Crawford, 1985) e *Methanobacterium espanolae* (Patel *et al*, 1990), foram isoladas em meio ácido utilizando-se H_2/CO_2 como substrato. Adicionalmente, Bhatti e colaboradores (1993) observaram que a aplicação de baixo pH não causou inibição as metanogênicas hidrogenotróficas, sendo esses os microrganismos dominantes no lodo cultivado em pH entre 5.0 e 6.0 (Bhatti *et al*, 1995).

4.2 Importância do Cobalto no Tratamento Termofílico do Metanol

4.2.1 Experimentos Contínuos

Para estudar a importância do cobalto no tratamento termofílico do metanol, foram utilizados 3 reatores UASB operados em condições semelhantes. Porém, exceto para o ferro, as soluções de micronutrientes foram distintas: no R1, a solução de nutrientes continha todos os micronutrientes, no R2, a solução continha todos os micronutrientes exceto cobalto e no R3, a solução não continha micronutrientes.

Os reatores foram operados por um período de 136 dias, dividido em fases, de acordo com a carga orgânica aplicada. As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os parâmetros operacionais dos reatores nas 4 diferentes fases.

Durante todo o experimento, foi observada uma perda ocasional de gás pelo tubo do efluente dos reatores. Na fase I (dia 0 a 15), a carga orgânica não foi constante, devido à variação da vazão do afluente ($\pm 0,21\text{mL/ min}$) causada por problemas operacionais. Este período foi considerado como adaptação dos reatores. Nesta fase, não houve diferença no desempenho dos reatores, que apresentaram eficiência média de remoção de metanol de cerca de 99% e não houve acúmulo significativo de AGV no efluente nos reatores.

Do dia 16 ao 72 (fase II), a carga orgânica média para todos os reatores foi de $4,4 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Durante esta fase, os reatores não apresentaram diferenças na eficiência de remoção de metanol, sendo em média 99,5%. O metano foi o principal produto final da conversão do metanol, em média 90% e as concentrações de AGV no efluente foram baixas, menores que $0,1 \text{ g DQO/ L}$.

Na fase III (dia 73 a 93), a carga orgânica aplicada foi elevada de $4,4$ até $6,2 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, exceto para R3 que, devido a problemas operacionais, a carga foi elevada para $7,4 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

No dia 94, a carga orgânica foi elevada até $9,2 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, em média. Nesta fase, as diferenças no desempenho dos reatores foram mais expressivas. Os reatores operados sem adição de cobalto, apresentaram uma queda no desempenho, principalmente o R3 (sem adição de micronutrientes).

O pH dos reatores esteve em torno de 6.5 durante todo o experimento. A Tabela 4.1 apresenta a composição do biogás dos reatores que continha, em média, 82% de metano, 15% de dióxido de carbono e 3% de nitrogênio.

Tabela 4.1 – Composição do biogás dos reatores

Reator	O ₂ (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
R1	0,25 (0,11)	2,62 (0,23)	15,52 (1,61)	81,76 (2,08)
R2	0,17 (0,11)	2,48 (0,35)	14,90 (1,33)	82,04 (1,45)
R3	0,29 (0,11)	2,73 (0,33)	15,09 (1,29)	81,70 (1,61)

O desvio padrão é dado entre parênteses

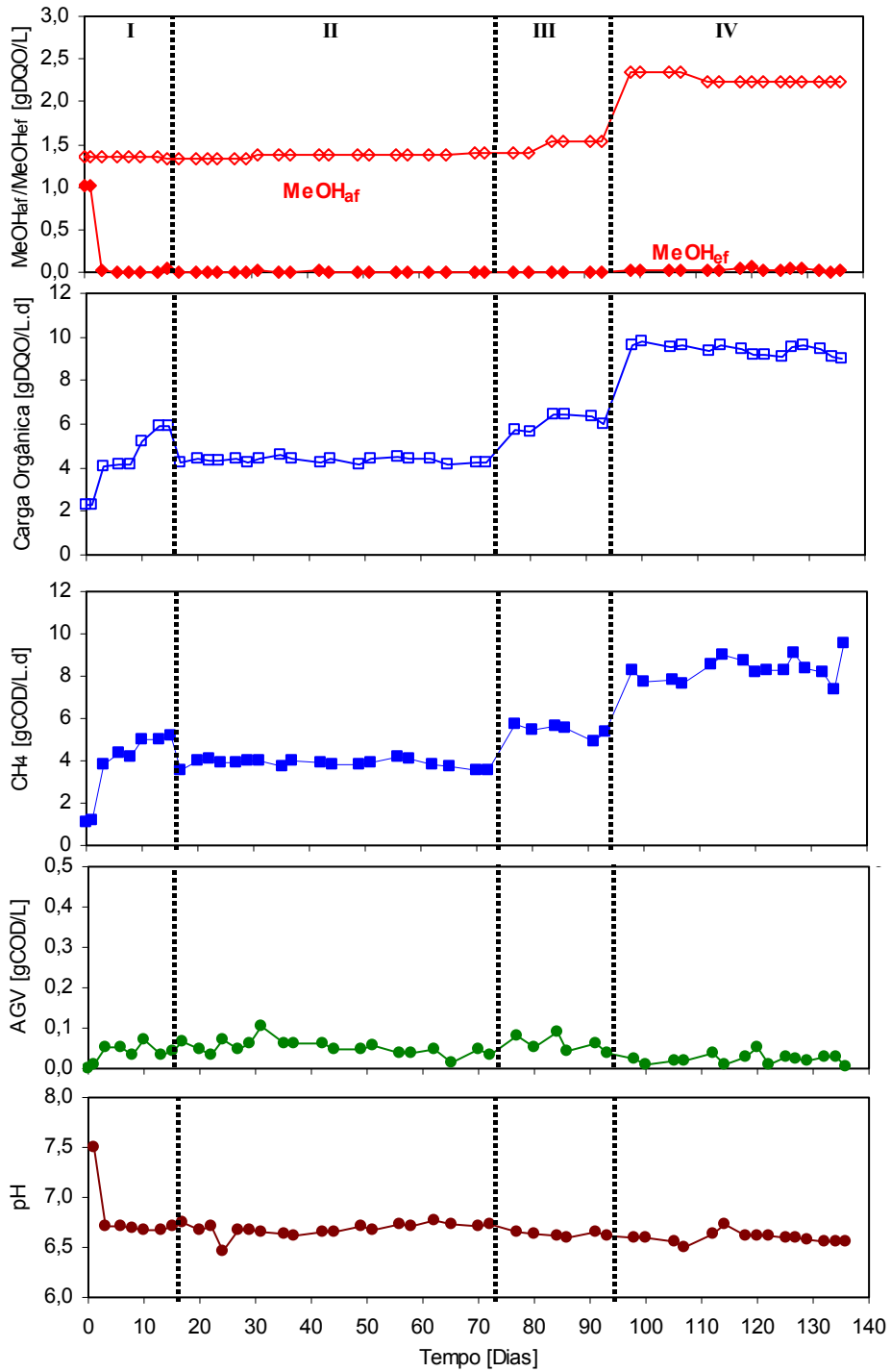


Figura 4.4 – Parâmetros operacionais do R1, reator alimentado com todos os micronutrientes

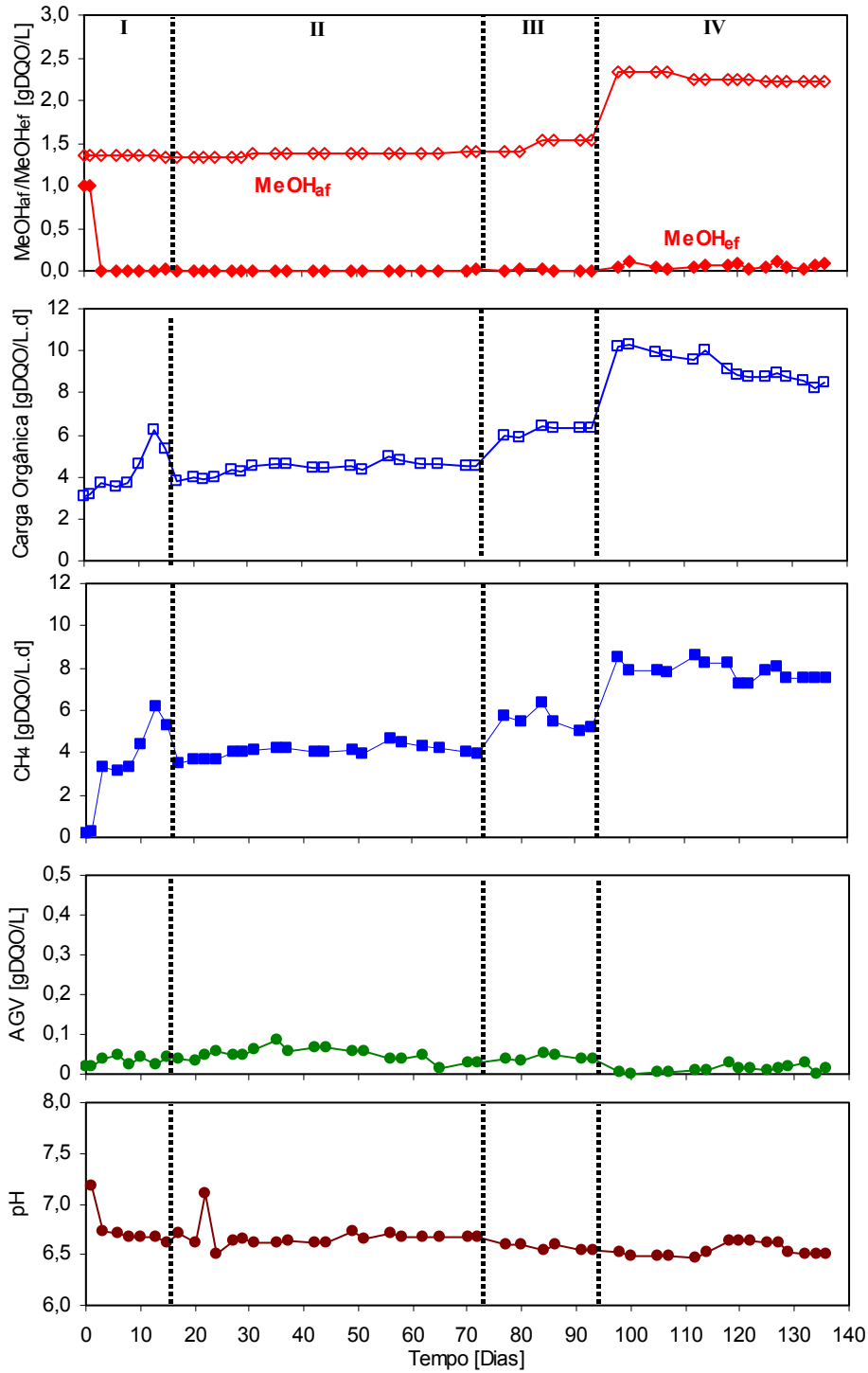


Figura 4.5 – Parâmetros operacionais do R2, reator alimentado sem cobalto.

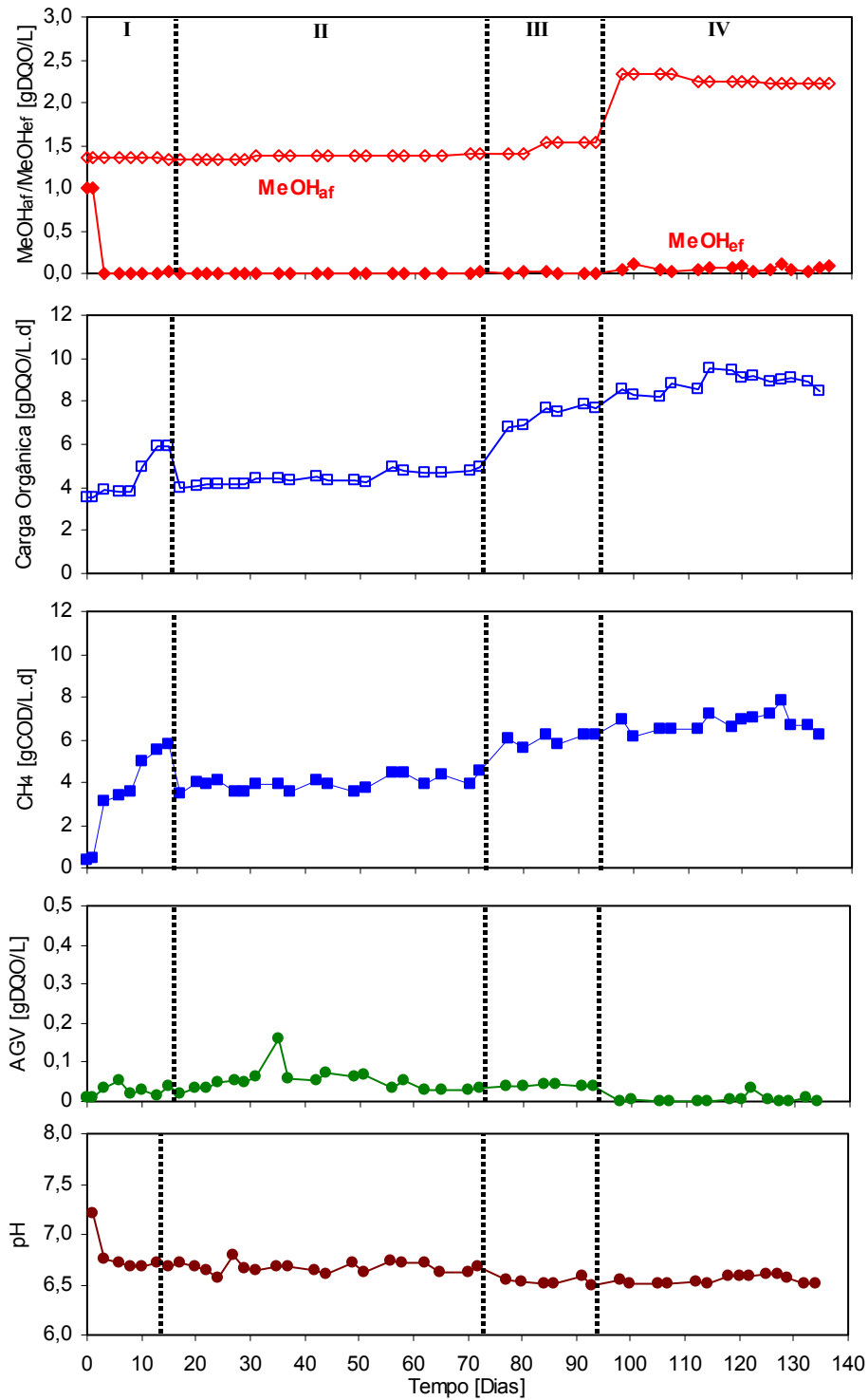


Figura 4.6 – Parâmetros operacionais do R3, reator alimentado sem a adição de micronutrientes

A Tabela 4.2 apresenta um resumo dos principais parâmetros operacionais dos 3 reatores nas 3 últimas fases. Na fase II, os reatores não apresentaram diferenças no desempenho. Na fase III, foi observado que houve uma queda na eficiência de remoção de metanol do R3 (sem adição de micronutrientes), a produção de metano diminuiu em relação à fase anterior, sendo menor que nos outros reatores. Além disso, nos reatores onde o cobalto e micronutrientes não foram adicionados (R2 e R3), houve um decréscimo na produção de AGV, indicando que a limitação de cobalto afetou a acetogênese do reator. Na última fase do experimento, a eficiência de remoção de metanol diminuiu 7% e 15% nos reatores R2 e R3, respectivamente. Além disso, houve uma queda na produção de metano nestes reatores. Nesta fase, também foi observado que a acumulação de acetato diminuiu em todos os reatores, não sendo detectado AGV no efluente dos reatores R2 e R3 em alguns dias do experimento.

Tabela 4.2 – Resumo dos principais parâmetros operacionais durante as fases de operação dos reatores.

Período (Dias)	Unidade	FASE II			FASE III			FASE IV		
		16 - 72			73 - 93			94 - 136		
		R1 (TM)	R2 (NC)	R3 (NM)	R1 (TM)	R2 (NC)	R3 (NM)	R1 (TM)	R2 (NC)	R3 (NM)
Carga Orgânica	(gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	4,3 (0,7)	4,4 (0,3)	4,4 (0,6)	6,1 (0,3)	6,2 (0,2)	7,4 (0,5)	9,4 (0,2)	9,2 (0,7)	8,9 (0,4)
CH ₄	(%DQO total)	88,9 (3,8)	92,0 (1,7)	89,5 (5,0)	89,1 (7,7)	89,3 (7,8)	81,4 (4,3)	88,5 (7,2)	85,1 (4,5)	76,5 (4,2)
AGV	(%DQO total)	3,8 (1,3)	3,5 (1,2)	3,8 (2,2)	4,2 (1,5)	2,8 (0,3)	2,7 (0,2)	1,0 (0,6)	0,5 (0,4)	0,2 (0,4)
Remoção de Metanol	(%DQO total)	99,5 (0,2)	99,5 (0,3)	99,5 (0,2)	99,6 (0,2)	99,1 (0,8)	98,1 (1,5)	98,7 (0,8)	97,3 (1,3)	92,4 (4,4)

O desvio padrão é dado entre parênteses

No final do experimento, foram feitas análises de metais nas amostras dos lodos dos 3 reatores bem como no lodo de inóculo. As concentrações de níquel, cobalto, manganês e ferro presentes nos lodos são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Concentrações de metais nos lodos de inóculo e dos reatores 1, 2 e 3.

Amostras de Lodo	Co	Ni	Fe
	µg/gSST	µg/gSST	µg/gSST
Lodo de Inóculo	33,6 (0,8)	22,9 (0,7)	761,6 (0,5)
R1 (Todos os metais)	28,1 (1,2)	64,3 (1,0)	549,3 (14,0)
R2 (Sem cobalto)	20,3 (0,7)	38,4 (1,4)	643,7 (26,3)
R3 (Sem metais)	18,6 (0,5)	12,8 (0,6)	743,3 (6,2)

O desvio padrão é dado entre parênteses

Os resultados mostram que nos reatores onde não houve adição de cobalto e micronutrientes (R2 e R3), as concentrações de cobalto decresceram 40% e 45%, respectivamente, comparando-se com o lodo de inóculo. No R3 (sem adição de micronutrientes), também foi observado o decréscimo de 45% na concentração de níquel no lodo.

4.2.2 Atividade Metanogênica Específica

Antes do início dos experimentos contínuos citados no item anterior, foram determinadas as atividades metanogênicas específicas para o lodo de inóculo, utilizando-se metanol, acetato e H_2/CO_2 com meios basais contendo todos os micronutrientes, sem cobalto na solução e sem micronutrientes, exceto o ferro, que foi adicionado em todos os meios.

Lodo de inóculo

A Figura 4.7 mostra as atividades metanogênicas do lodo de inóculo para diferentes substratos e meios, onde pode ser observado que a adição de cobalto ou de micronutrientes no meio basal não aumentou significativamente as atividades metanogênicas em nenhum dos substratos testados para o lodo de inóculo. Provavelmente isto ocorreu por ainda haver micronutrientes em concentração suficiente no lodo, como mostra a Tabela 4.3.

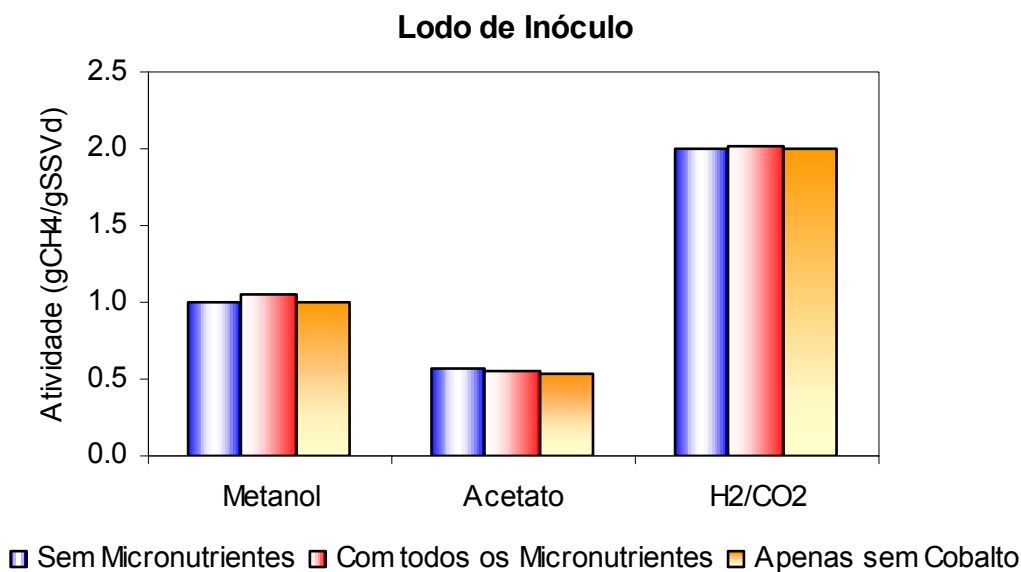


Figura 4.7 – Atividades Metanogênicas do lodo de inóculo.

Lodos dos reatores

Ao final dos experimentos contínuos, foram determinadas as atividades metanogênicas específicas utilizando-se os lodos retirados dos três reatores. Os substratos e os meios basais utilizados para o experimento foram os mesmos do experimento do lodo de inóculo.

A Figura 4.8 ilustra as atividades metanogênicas dos lodos dos reatores após 136 dias de operação. Quando o substrato utilizado no teste foi o metanol e o meio basal continha todos os micronutrientes, as atividades metanogênicas dos lodos dos reatores R1, R2 e R3 foram 1,69, 1,27 e 0,94 g CH₄/ g SSV · d, respectivamente. Como era esperado, o lodo do R1, cultivado com todos os micronutrientes, apresentou a maior atividade metanogênica específica. O cultivo do lodo sem cobalto (R2) reduziu sua atividade em 25%. Quando o lodo foi cultivado sem micronutrientes (R3), a atividade foi ainda menor, com uma redução de 45% em relação a R1. O mesmo perfil de decréscimo de atividade é notado quando o meio basal não tem cobalto. Adicionalmente, os valores das atividades encontrados são inferiores em cerca de 10% aos resultados quando o meio basal continha todos os micronutrientes (1,53, 1,15 e 1,13 g CH₄/ g SSV · d). Como não havia biomassa suficiente para determinar a atividade dos lodos de R1 e R2 em meio basal não

contendo micronutrientes, esse ensaio ficou limitado ao lodo do reator R3. Para esse lodo, que foi cultivado sem micronutrientes, a adição de micronutrientes e de cobalto estimulou a atividade metanogênica em 28% e 34% em comparação ao meio basal que não continha micronutrientes.

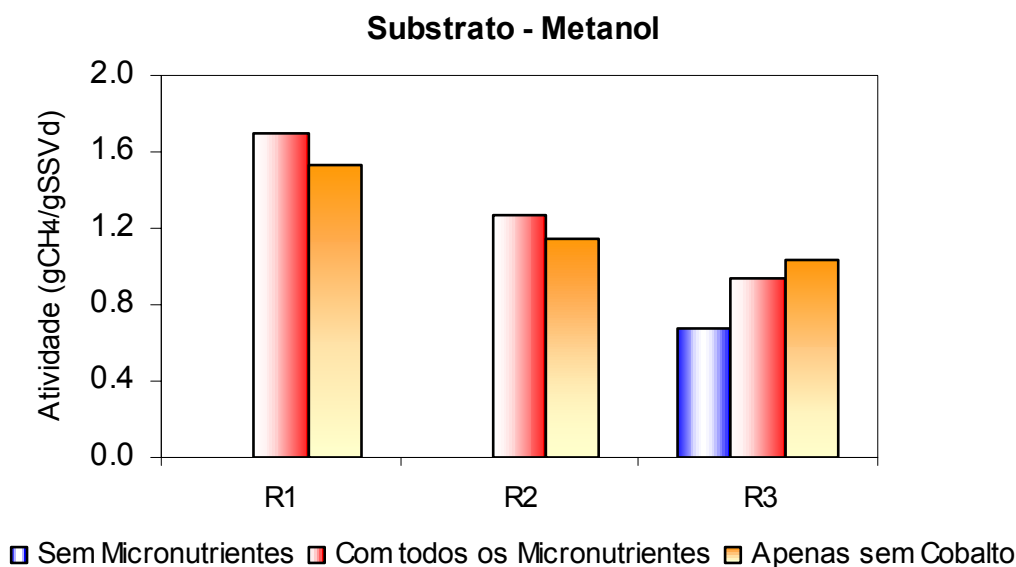


Figura 4.8 – Atividades metanogênicas dos lodos em metanol.

A Figura 4.9 ilustra as atividades metanogênicas dos reatores quando o substrato utilizado foi H₂/CO₂. Neste caso, o meio basal utilizado continha todos os micronutrientes e, devido ao pouco lodo disponível, não foram testados outros meios basais. As atividades metanogênicas encontradas para os lodos do R1, R2 e R3 foram 4,65, 4,5 e 4,33 g CH₄/ g SSV · d, respectivamente. O cultivo do lodo em meio sem cobalto ou sem micronutrientes reduziu a atividade metanogênica específica em 3% e 7%, respectivamente, indicando que a limitação de metais praticamente não reduziu a atividade da bactéria metanogênica hidrogenotrófica.

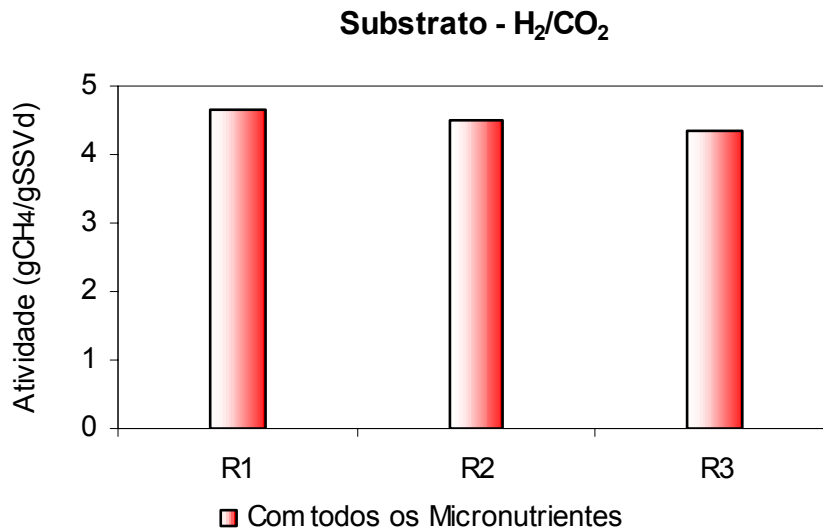


Figura 4.9 – Atividades metanogênicas dos lodos em H₂/CO₂.

A atividade metanogênica em acetato foi a mais afetada pela não adição de cobalto no meio, como mostra a Figura 4.10. As atividades metanogênicas dos lodos dos reatores R1 e R2 para acetato com meio basal contendo todos os metais foram 0,23 e 0,02 g CH₄/ g SSV · d. Este resultado mostra que a limitação de cobalto diminuiu a atividade metanogênica para acetato em 91%. Para o meio basal que não continha cobalto, as atividades metanogênicas foram 0,19 e 0,01 g CH₄/ g SSV · d, o que representa um decréscimo da atividade de 95%. Como não houve lodo disponível, não foram realizados testes de atividade com meio basal sem micronutrientes bem como para o lodo do reator R3.

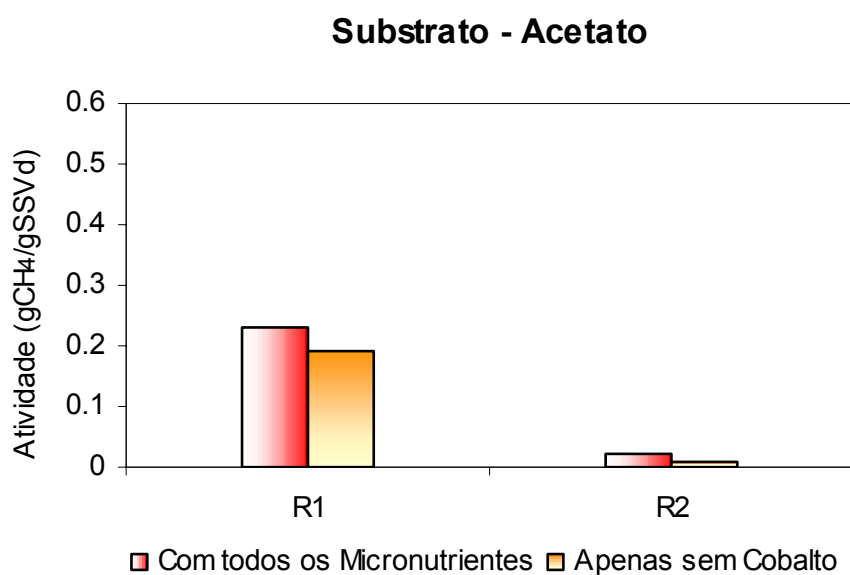


Figura 4.10 – Atividades metanogênicas dos lodos em acetato.

Os resultados obtidos nos experimentos contínuos mostraram que apenas após um longo tempo sem a adição de metais houve queda significativa na eficiência dos reatores termofílicos tratando metanol. Apenas o reator R3 (sem adição de metais) apresentou instabilidade no final do experimento. A Tabela 4.3 mostra a presença de metais presentes nos lodos no final do experimento e que, ao longo do tempo estes metais foram consumidos, o que explica o bom desempenho dos reatores. Florencio (1994), trabalhando em condições mesofílicas, observou que a não adição de cobalto afetou a produção de metano nos primeiros 40 dias de operação do reator. Estes resultados indicam que o requerimento de cobalto é maior no lodo mesofílico do que no lodo termofílico tratando metanol. Provavelmente, o sistema termofílico depende menos das metanogênicas metilotróficas, que demandam maiores concentrações de cobalto. Estudos anteriores mostraram que as metanogênicas metilotróficas são as principais responsáveis pela conversão do metanol em condições mesofílicas (Florencio, 1994) e que, em condições termofílicas, os caminhos indiretos de conversão têm maior importância (Paulo, 2001).

A produção de acetato diminuiu com o tempo nos reatores onde o cobalto não foi adicionado, R2 e R3, como pode ser visto nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 e na Tabela 4.2. Ao final do experimento, as concentrações de AGV no efluente dos

reatores sem cobalto foram menores que no reator controle (R1). Este resultado confirma o encontrado por Florencio (1994), que observou que as metanogênicas metilotróficas são dominantes no meio onde o cobalto é limitado e que as acetogênicas têm dificuldade de obter cobalto nessas condições.

Os experimentos em batelada mostraram que a adição de ferro estimulou a atividade metanogênica dos lodos. Comparando-se a Figura 4.7 com as Figuras 4.8 e 4.9 pode-se observar que a atividade metanogênica do lodo em metanol e em H_2/CO_2 aumentou com o tempo mesmo quando o lodo foi cultivado sem adição de metais. Entretanto, quando o substrato foi acetato, a atividade do lodo diminuiu com o tempo.

Como pode ser visto na Figura 4.10, a atividade metanogênica para acetato do lodo cultivado sem cobalto (R2) é apenas 10% da atividade do lodo cultivado com todos os metais (R1). Trabalhos anteriores mostraram que o cobalto não afeta significativamente a atividade metanogênica em acetato (Florencio, 1994). Entretanto, foi encontrado na literatura que a adição de cobalto e níquel acelerou a produção de metano a partir de acetato em uma cultura mista (Kida *et al*, 2001). Porém, este estímulo poderia ter sido devido à adição de níquel, um componente da coenzima F_{430} , que catalisa a formação de metano nas metanogênicas acetoclásticas. Por isso, a baixa atividade do lodo em acetato pode ter sido devida à perda de bactérias metanogênicas acetoclásticas causada pela baixa produção de acetato do reator e não pela ausência de cobalto.

A limitação de cobalto não afetou as metanogênicas hidrogenotróficas, como pode ser observado na Figura 4.9. Este resultado é semelhante ao obtido por Florencio (1994). O lodo do R3 (sem adição de micronutrientes) teve a atividade metanogênica mais afetada quando o substrato foi H_2/CO_2 , provavelmente devido à limitação de níquel, pois a metanogênica hidrogenotrófica termofílica *Methanobacterium thermoautotrophicum* tem um requerimento de níquel maior que de cobalto para crescimento, quando foi usado H_2/CO_2 como fonte única de energia e carbono (Schönheit *et al*, 1979).

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho objetivou avaliar alguns dos fatores ambientais que influenciam no tratamento termofílico do metanol. A partir dos resultados encontrados foi possível concluir que:

- Quando o lodo anaeróbico termofílico é exposto a pH 4.0 por longo período, as bactérias acetogênicas metilotróficas poderão ser predominantes, caso bicarbonato esteja presente.
- As metanogênicas metilotróficas são mais sensíveis a exposição a pH baixo, sendo inibidas e, possivelmente, eliminadas do reator.
- As bactérias metanogênicas hidrogenotróficas não perdem suas atividades quando expostas a pH baixo.
- Quando o sistema está bem tamponado a metanogênese do metanol predomina, não havendo acumulação de acetato.
- Os requerimentos das bactérias metanogênicas por micronutrientes é maior quando o substrato é metanol do que para H_2/CO_2 . A deficiência de cobalto reduz a metanogênese de acetato em condições termofílicas.

Os reatores anaeróbios operados em escala de laboratório apresentaram alta eficiência na remoção de DQO e baixas concentrações de AGV no efluente. Os experimentos apresentados neste trabalho demonstraram que para garantir o bom desempenho dos reatores, é necessário que o pH seja neutro, uma fonte exógena de bicarbonato e a adição de micronutrientes.

6. RECOMENDAÇÕES

Como algumas questões permaneceram sem resposta após o final dos experimentos, mais trabalhos devem ser realizados para avaliar os fatores ambientais que influenciam no tratamento termofílico do metanol, tais como:

- Realizar testes de atividade utilizando inibidores específicos para estudar a importância dos micronutrientes nos caminhos de degradação do metanol.
- Trabalhar com reatores maiores no cultivo de lodo sem micronutrientes para posterior utilização do lodo em maiores quantidades em experimentos em batelada.
- Realização de experimentos contínuos e em batelada para avaliar a importância de outros micronutrientes como níquel e ferro no tratamento termofílico do metanol.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA/AWWA/WEF (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, 19th ed. Washington, DC, U.S.A.
- ANGELIDAKI, I. e AHRING, B. K. (1994). *Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature*. *Wat. Res*, **28**, 727-731.
- AOKI, N. e KAWASE, M. (1991). *Development of high-performance thermophilic two-phase digestion process*. *Wat Sci Technol*, **23 (7)**, 1147-1156.
- BENDIXEN, H. J. (1994). *Safeguards against pathogens in danish biogas plants*. *Wat Sci Technol*, **30 (12)**, 171-180.
- BHATTI, Z. I.; FURUKAWA K. e FUJITA M. (1996). *Feasibility of methanolic waste treatment in UASB reactors*. *Water Res*. **30**, 2559-2568.
- BHATTI, Z. I.; FURUKAWA K. e FUJITA M. (1995). *Industrial waste treatment in UASB reactor without temperature and pH control and its applicability to developing countries*. In: 3rd Intl. Conf. On Appropriate Waste Management Technologies for Developing Countries, 26-28 Fev., Nagpur, India.
- BHATTI, Z. I., FURUKAWA K. e FUJITA M. (1993). *Treatment performance and microbial structure of a granular consortium handling methanolic waste*. *J. Fermen. Bioeng*. **76**, 218-223.
- CHERNICHARO, C. A. L. e MACHADO, R. M. G. (1998). *Feasibility of the UASB/AF system for domestic sewage treatment in developing countries*. *Water Science Technology*, 38 (8-9), 325-332.
- CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios*. Minas Gerais. SEBRAC, 1997, 246p. ISBN (85-7041-130-8).
- CONRAD, R.; KLOSE, M. e CLAUS, P. (2000). *Phosphate inhibits acetotrophic methanogenesis on rice roots*. *Appl. Environ. Microbiol*. **66 (2)**, 828-831.

- CORD-RUWISCH, R. e OLLIVIER, B. (1986), *Interspecific hydrogen transfer during methanol degradation by Sporomusa acidovorans and hydrogenophilic anaerobes*. Arch. Microbiol. **144**, 163-165.
- DRAKE, H. L. (1992) *Acetogenesis and acetogenic bacteria*. p. 1-15 In: J. Ledenberg (ed). Encyclopedia of Microbiology. Academic Press, San Diego, USA.
- FATHEPURE, B. Z. (1987). *Factors affecting the methanogenic activity of Methanothrix soehngenii VNBF*. Appl. Environ. Microbiol. **53**, 2978-2982.
- FLORENCIO L. (1994). *The fate of methanol in anaerobic bioreactors*. Tese de Doutorado. Agricultural University of Wageningen. Wageningen, The Netherlands.
- FLORENCIO, L.; KATO, M. T. e MORAIS, J. C. (2001). *Domestic sewage treatment in a full-scale UASBB plant at Mangueira, Recife, Pernambuco*. Water Science and Technology, **44**, 71-77.
- FRIEDMAN, H. C.; KLEIN, A. e THAUER, R. K. (1990). *Structure and function of the nickel porphyrinoid, coenzyme F₄₃₀, and its enzyme, Methyl Coenzyme M, Reductase*. FEMS Microbiol. **87** 339-348.
- FUKUZAKI, S. e NISHIO N. (1997). *Methanogenic fermentation and growth of the granular methanogenic sludge on a methanol-propionate mixture*. J. Ferment. Bioeng. **84**, 382-385.
- GARBER, W. F. (1977). *Certain aspects of anaerobic digestion of wastewater solids in the thermophilic range at the hyperion treatment plant*. Prog Wat Technol, **8**, 401-406.
- GARBER, W. F. (1982). *Operating experience with thermophilic anaerobic digestion*. J Wat Poll Contr Fed, **54**, 1170-1175.
- GONZALEZ-GIL G. (2000). *Conversion of methanotrophic substrates in anaerobic reactors*. Tese de Doutorado. Agricultural University of Wageningen. Wageningen, The Netherlands.

- HARRIS, W. L. e DAGUE, R. R. (1993). *Comparative performance of anaerobic filters at mesophilic and thermophilic temperature*. Water Environ. Microbiol. **65**, 746-771.
- JARREL, K. F. e KALMOKOFF M. L. (1988). *Nutritional requirement of the methanogenic archaebacteria*. Can. J. Microbiol. **34** 557-576.
- JERIS, W. J. (1983). *Industrial wastewater treatment using anaerobic fluidized bed reactors*. Wat. Sci. Technol., **15** (8-9), 169-175.
- JIANG, B. (1999). *The start-up of a thermophilic UASB reactor treating methanol wastewater, with emphasis on sludge characterisation*. Tese de Mestrado. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- KALYUZHNYI, S. V.; GLADCHENCO, M. A.; SKLYAR, V. I., KURAKOVA, O. V. e SHCHERBAKOV, S. S. (2000). *The UASB treatment of winery wastewater under submesophilic and psychrophilic conditions*. Environmental Technology, **21**, 919-925.
- KIDA, K.; SHIGEMATSU, T.; KIJIMA, J.; NUMAGUSHI, M.; MOCHINAGA, Y.; ABE, N. e MORIMURA, S. (2001). *Influence of Ni²⁺ and Co²⁺ on methanogenic activity and the amounts of coenzymes involved in methanogenesis*. J. Bioscience and Bioengineering **91** (6), 590-596.
- LETTINGA, G. e van HAANDEL A. (1994). *Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente*. Campina Grande - PB. Ed. Epgraf.
- LETTINGA, G. e van HAANDEL A. (1993). *Anaerobic digestion for energy production and environmental protection*. In: Renewable Energy, cap. 19, pp. 817-839.
- LETTINGA, G.; de ZEEUW W. e OUBORG E. (1981). *Anaerobic treatment of wastes containing methanol*. Water Res. **13** 171-182.
- LETTINGA, G.; van VELSEN A. F. M.; HOBMA S. W.; de ZEEUW W. e KLAPWIJK A. (1980). *Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological waste water treatment especially for anaerobic treatment*. Biotechnol..Bioeng. **22** 699-734.

- LETTINGA, G.; van GEEST A. T.; HOBMA S. e Vd LAAN J. (1979). *Anaerobic treatment of methanolic wastes*. *Wat. Res.* **13**, 725-737.
- LJUNGDAHL, L. G. (1986). *The autotrophic pathway of acetate synthesis in acetogenic bacteria*. *Ann. Rev. Microbiol.* **40**, 415-450.
- METCALF & EDDY (1991). *Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse*. 3^a ed. Tata McGraw-Hill, 1333 p., ISBN (0-07-462247-1).
- MINAMI, K.; OKAMURA K.; OGAWA S. e NARITOMI T. (1991). *Continuous anaerobic treatment of wastewater from kraft pulp mill*. *J. Ferment. Technol.* **75**, 309-313.
- MOHR, D. H. e King J. (1985). *Identification of polar organic compounds in coal-gasification condensate water by gas chromatography-mass spectrometry analysis of high-performance liquid chromatography fractions*. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 929-935.
- NIES, D. H. (1999). *Microbial heavy metals resistance*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **51**, 730-750.
- NISHIO, N. e SILVEIRA, R. G.; HAMATO, K. e NAGAI, S. (1993). *High rate methane production in a UASB reactor fed with methanol and acetate*. *J. Ferment. Technol.* **75**, 309-313.
- NISHIO, N.; KAKIZONO T.; SILVEIRA R. G.; TAKEMOTO S. e NAGAI S. (1992). *Nutrient control by the gas evolution in methanogenesis of methanol by *Methanosarcina barkeri**. *J. Ferment. Technol.* **75**, 309-313.
- NÚÑES, L. A. e MARTINEZ, B. (1999). *Anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater in an expanded granular sludge bed (EGSB) reactor*. *Water Science Technology*, **40** (8), 99-106.
- OLSEN, J. E.; JORGENSEN, J. B. e NANSEN, P. (1985). *Reduction of *Mycobacterium paratuberculosis* in bovine slurry subjected to batch mesophilic or thermophilic anaerobic digestion*. *Agr Wast*, **13**, 273-280.

- OLSEN, J. E. e LARSEN, J. E. (1987). *Bacterial decimation times in anaerobic digestions of animal slurries*. Biol Wast, **21**, 153-168.
- PATEL, G. B.; SPOTT, G. D. e FEIN, J. E. (1990). *Isolation and characterization of Methanobacterium espanolae sp. nov., a mesophilic, moderately acidophilic methanogen*. Int. J. Syst. Bacteriol. **40**, 12-18.
- PAULO, P. L.; JIANG, B.; REBAC, S.; HULSHOFF POL, L. e LETTINGA, G. (2001). *Thermophilic anaerobic digestion of methanol in UASB reactor*. Water Science and Technology **44**, 129-136.
- PAVAN, P.; MUSACCO, A.; CECCHI, F.; BASSETTI, A. e MATA-ALVAREZ, J. (1994). *Thermophilic semi-dry anaerobic digestion process of the organic fraction of municipal Solid waste during transient conditions*. Environ Technol, **15**, 1173-1182.
- RAM, M. S.; SINGH, L.; SURYANARAYANA, M. V. S. e ALAM, S. I. (2000). *Effect of iron, nickel and cobalt on bacterial activity and dynamics during anaerobic oxidation of organic matter*. Water, Air and Soil Pollution **117**, 305-312.
- RINTALA, J. A. (1992). *Thermophilic and mesophilic anaerobic treatment of pulp and paper industry wastewaters*. Tese de Doutorado. Tampere University of Technology, Tampere, Finland.
- RINTALA, J. A. e AHRING, B. K. (1994). *Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted household solid waste: the effects of enzyme additions*. Appl Microbiol Biotechnol, **40**, 916-919.
- SÄRNER, E. (1988). *Anaerobic treatment of a mixture of condensate and caustic extraction liquor from dissolving pulp mill*. Wat. Sci. Tech. **20**, 279-281.
- SCHÖNHEIT, P.; MOLL, J. e THAUER, R. K. (1979) *Nickel, cobalt and molybdenium requirement for growth of Methanobacterium Thermoautotrophicum*. Arch. Microbiol. **123**, 105-107.
- SILLEN L. G. e MARTELL, A. E. (1964). *Stability constants of metal ion complexes*. London: The Chemical Society, Burlington House, W1, London, Great Britain.

- SOTO, M.; MÉNDEZ, R. e Lema, J. M. (1992). *Characterization and comparison of biomass from mesophilic and thermophilic fixed bed anaerobic digesters*. *Wat Sci Technol*, **25** (7), 203-212.
- SPEECE, R. E. (1983). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. *Environ. Sci. Tech.* **17**, 416A-427A.
- STUPPERICH, E.; EISINGER H. e Schurr S. (1990). *Corrinoids in anaerobic bacteria*. *FEMS Microbiol. Rev.* **87**, 355-360.
- TAKASHIMA, M. e SPEECE, R. E. (1990). *Mineral requirements for methane fermentation*. *Crit. Rev. Environ. Control* **19**, 465-479.
- TEN BRUMMELER E. (1993). *Dry anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste*. Tese de Doutorado. Agricultural University of Wageningen. Wageningen, The Netherlands.
- TEN BRUMMELER E.; POL, L. W. H.; DOLFING J.; LETTINGA, G. e ZEHNDER, A. J. B. (1985). *Methanogenesis in an upflow anaerobic sludge blanket reactor at pH 6.0 on an acetate-propionate mixture*. *Appl. Environ. Microbiol.* **49**, 1472-1477.
- TORPEY, W. N.; ANDREWS, J. e BASILICO, J. V. (1984). *Effects of multiple digestion on sludge*. *J Wat Poll Contr Fed*, **56**, 62-68.
- VALLINI, G.; CECCHI, F.; PAVAN, P.; PERA A.; MATA-ALVAREZ, J. e BASSETTI, A. (1993). *Recovery and disposal of the organic fraction of municipal solid waste (Msw) by means of combined anaerobic and aerobic biotreatment*. *Wat Sci Technol*, **27** (2), 121-132.
- van der MEIJDEN, P.; van der DRIFT C. e Vogels G. D. (1984). *Methanol conversion in Eubacterium limosum*. *Arch. Microbiol.* **138**, 360-364.
- van der MEIJDEN, P.; HEYTHUYSEN, H. J.; SLIEPENBEEK, H.; HOUWEN, F. P.; van der DRIFT, C. e VOGELS, G. D. (1984). *Activatuion and inactivation of methanol: 2-Mercaptoethanesulfonic acid methyltransferase from Methanosarcina Barkeri*. *J Bacteriol.* **153**, 6-11.

- Van LIER, J. (1995). *Thermophilic anaerobic wastewater treatment: Temperature aspects and process stability*. Tese de doutorado, Agricultural University of Wageningen. Wageningen, The Netherlands.
- VILA, C. G. (2001). *The effect of pH and bicarbonate on the anaerobic conversion of methanol under thermophilic conditions (55 C)*. Tese de Mestrado, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- VOGELS, G. D.; KELTJENS J. T. e van der DRIFT C. (1988). *Biochemistry of methane production*. p. 707-770. In: A. J. B. Zehnder (ed.). *Biology of anaerobic bacteria*. John Wiley, New York USA.
- WEAST R. C. (1976). *Handbook of chemistry and physics*. 57th edition, CRC press Boca Raton, Florida, USA.
- WEIJMA, J. (2000). *Methanol as electron donor for thermophilic biological sulfate and sulfite reduction*. Tese de Doutorado, Agricultural University of Wageningen, Wageningen, The Netherlands.
- WHITMANN, W.; ANKWANDA E. e WOLFE R. S. (1982). *Nutrition and carbon metabolism of Methanococcus voltae*. *J. Bacteriol.* **149**, 852-863.
- WIEGANT, W. M. e LETTINGA, G. (1985). *Thermophilic anaerobic digestion of sugars in upflow anaerobic sludge blanket reactors*. *Biotechnol Bioeng*, **27** 1603-1607.
- WIEGANT, W. M. (1986). *Thermophilic anaerobic digestion of waste and wastewater treatment*. Tese de Doutorado. Department of Environment Technology, Agricultural University, Wageningen., The Netherlands.
- WIEGANT, W. M.; CLAASSEN, J. A. e LETTINGA, G. (1985). *Thermophilic anaerobic digestion of high strength wastewaters*. *Biotechnol Bioeng*, **27**, 1374-1381.
- WILLIAMS, R. T. e CRAWFORD, R. L. (1985). *Methanogenic bacteria, including an acid-tolerant strain, from petlands*. *Appl. Environ. Microbiol.*, **50**, 1542-1544.

YOUNG, J. C. e McCARTY, P. L. (1969). *The anaerobic filter for waste treatment*. J. water Poll. Control Fed. **41** (5), R160-R170.

ZINDER S. H. (1990). *Conversion of acetic acid to methane by thermophiles*. FEMS Microbial Rev, **75**, 125-138.

ZINDER, S. H. (1986). *Thermophilic wastewater treatment systems*. In: Brock TD (ed) *Thermophiles: general, molecular and applied biology*. Wiley-Interscience, New York, pp. 257-277.

ZINDER, S. H. ANGUISH T. e CARDWELL S. C. (1984). *Effects of temperature on methanogenesis in a thermophilic (58°C) anaerobic digester*. Appl. Environ. Microbiol. **47**, 808-813.

8. CURRICULUM VITAE

A autora desta dissertação, nascida em 26 de outubro de 1976 em Recife – Pernambuco, Brasil, concluiu seus estudos de segundo grau na cidade de João Pessoa – Paraíba, Brasil. Obteve seu diploma em Engenharia Civil da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em outubro de 1999. Iniciou o curso de mestrado em Recursos Hídricos e Tecnologia Ambiental no ano de 2001, no departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco. Realizou um estágio de pesquisa em 2002 no Departamento de Tecnologia Ambiental da Universidade de Wageningen, Países Baixos, onde desenvolveu a parte experimental de sua dissertação de mestrado.