

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**Engenharia de Processos**



**UNICAMP**

**APLICAÇÃO DAS REAÇÕES HIDROTÉRMICAS NA  
PRODUÇÃO DE FONTE DE CARBONO  
BIODEGRADÁVEL PARA REMOÇÃO BIOLÓGICA  
DE FOSFATO**

Aluna: **Lilian Hiromi Haraguchi**

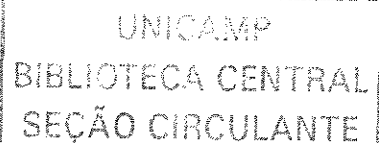
Orientador: **Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch**

Co-Orientador: **Prof. Dr. Koichi Fujie**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Fevereiro de 2005



JNIDADE BC  
Nº CHAMADA T/UNICAMP  
H212a  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BC/ 63325  
PROC 16.P.00086-05  
C \_\_\_\_\_ D \_\_\_\_\_  
PREÇO 11,00  
DATA 26/09/05  
Vº CPD \_\_\_\_\_

Biked 349744

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

H212a

Haraguchi, Lilian Hiromi

Aplicação das reações hidrotérmicas na produção de fonte de carbono biodegradável para remoção biológica de fosfato / Lilian Hiromi Haraguchi.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Theo Guenter Kieckbusch, Koichi Fujie  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fluido supercrítico. 2. Águas residuais – Purificação – Processo de lodo ativado. 3. Biodegradação. 4. Fosfatos. I. Kieckbusch, Theo Guenter. II. Fujie, Koichi. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Titulo em Inglês: Application of hydrothermal treatment in the production of biodegradable carbon source for biological phosphate removal  
Palavras-chave em Inglês: Supercritical fluids, Sewage – Purification – activated sludge process, Biodegradation e Phosphates

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Edson Aparecido Abdul Nour e Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Data da defesa: 28/02/2005

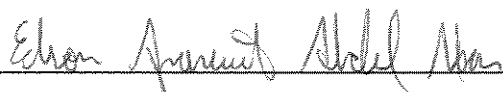
Dissertação de Mestrado defendida por Lilian Hiromi Haraguchi e aprovada em 28 de fevereiro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch (Orientador)

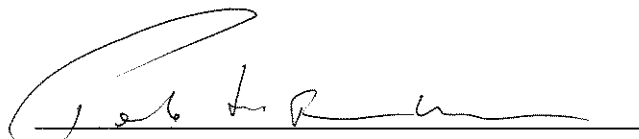
FEQ – Unicamp



---

Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour (Titular)

FEC – Unicamp



---

Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa (Titular)

FEA – Unicamp

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



---

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch (Orientador)

*“Projetistas fazem canais, arqueiros airam flechas, artífices modelam a madeira e o barro, o homem sábio modela a si mesmo.”*

*(Buda Gautama Sakyamuni)*

*“A vida está cheia de desafios que, se aproveitados de forma criativa, se transformam em oportunidades.”*

*(Maxwell Maltz)*

*Dedico este trabalho ao Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed (in memoriam), que me deu incentivo e força incondicional em todos os momentos.*

## AGRADECIMENTOS

- *Ao Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed (in memoriam), pela orientação, dedicação e, sobretudo pela amizade e confiança. Sempre o guardarei em meu coração e o terei como exemplo de pessoal e profissional em minha caminhada.*
- *Ao Prof. Dr. Koichi Fujie, do Departamento de Engenharia Ambiental da Toyohashi University of Technology, Japão, pela orientação e ensinamentos transmitidos, pelo exemplo de pessoa e profissional.*
- *Ao Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch por ter me ajudado a terminar este trabalho.*
- *Aos Dr. Hiroyuki Daimon, Masafumi Fujita e Kyoungrean Kim, pela orientação e discussões produtivas sem as quais este trabalho não teria sido realizado, mas principalmente pela amizade, paciência e todo o suporte durante minha permanência no Japão.*
- *À CAPES e ao Ministério da Educação, Cultura, Esporte, Ciência e Tecnologia do Japão pelo suporte financeiro.*
- *Aos meus amigos (e não apenas colegas de laboratório) Morikami, Akari, Minakawa, Tatsuki, Okuno, Shimada e Nana, pela imensurável ajuda e, sobretudo pela grande amizade sem a qual os meus dias no Japão não teriam sido tão inesquecíveis.*
- *Aos meus colegas de laboratório Érika, Uiram, Tashima, Érica e Álvaro pela ajuda, paciência e amizade.*
- *A todos os meus colegas do laboratório do Prof. Dr. Fujie, pela valiosa ajuda e amizade, e por terem tornado minha caminhada tão agradável.*
- *A minha amiga Tomoko pela infinita amizade, que sempre terá um espaço enorme em meu coração.*
- *Aos meus amigos Marcel, Maira, Camila, Gisela, Kátia e Daniel pela amizade sincera e que, não obstante à distância, sempre estiveram presentes nesta minha caminhada.*

- *A todas os outros colegas e professores da Toyohashi University of Technology, que contribuíram de forma valiosa no meu crescimento profissional e pessoal.*
- *A todos os professores e colegas da FEQ-Unicamp pelos ensinamentos e contribuições.*
- *A minha irmã Maiumi, pela amizade, companheirismo e suporte incondicional em todos os momentos.*
- *Aos meus pais pelo apoio, compreensão e dedicação.*

*A todas essas pessoas, meus sinceros e eternos agradecimentos.*



## RESUMO

O controle do lodo em excesso, proveniente dos processos de tratamento de águas residuais industrial e doméstica é, cada vez mais, um assunto de considerável preocupação, pois o descarte destes resíduos pode causar sérios danos ao meio ambiente. Em vista disto, o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam uma diminuição na quantidade de lodo produzido torna-se indispensável. Um outro problema encontrado no tratamento de águas residuárias é o descarte de alguns nutrientes provenientes do processo, como o fosfato, em cursos d'água, o que tem aumentado a eutrofização em rios. Um processo chamado Remoção Biológica Aprimorada de Fosfato - EBPR (*Enhanced Biological Phosphate Removal*), é, atualmente, considerado um dos meios mais econômicos para remoção de fósforo. O presente trabalho teve como objetivo investigar a viabilidade técnica de tratar o lodo em excesso em condições sub e supercríticas da água e reutilizá-lo como fonte de carbono biodegradável no processo EBPR. Lodo em excesso de uma indústria de processamento de peixes (Toyohashi - Japão) foi submetido às reações hidrotérmicas em um reator em batelada, a uma faixa de temperatura de 200 a 400°C, pressões variando de 1,8 a 30 MPa e tempo de reação de 10 min. Ensaios de liberação de fosfato foram conduzidos com o objetivo de analisar a capacidade dos microorganismos em liberar fosfato intracelular em meio anaeróbio, utilizando o lodo tratado como fonte de carbono. Os resultados obtidos demonstraram que a biodegradabilidade e a solubilização do lodo tratado aumentaram com o aumento da temperatura, em razão do aumento da fração de substratos prontamente ou lentamente biodegradáveis. Foram também detectados como produtos das reações hidrotérmicas os ácidos acético e propiônico. Os resultados obtidos demonstram que o lodo em excesso submetido ao tratamento hidrotérmico pode ser utilizado como fonte de carbono biodegradável para aumentar a eficiência dos processos EBPR.

**Palavras Chaves:** água subcrítica e supercrítica, caracterização da DQO, EBPR, lodo em excesso, reações hidrotérmicas, liberação de fosfato, substratos biodegradáveis.

## ABSTRACT

The control of excess sludge produced in the industrial and domestic wastewater treatment plants has been a matter of considerable concern. Discharge of excess sludge poses significant risks to the environment and the development of new technologies that are able to suppress the pollution have challenged many researches. On the other hand, the release of some nutrients like phosphorus in wastewater streams increases the eutrophication problem in many rivers throughout the world with the consequent growth of algae induced by high levels of phosphate. Enhanced Biological Phosphate Removal (EBPR) process has been currently considered one of the most economical ways to remove phosphate from the wastewaters. The objective of this work is to investigate the feasibility of reusing excess sludge treated by hydrothermal reactions as carbon source for EBPR. Excess sludge from a fish processing industry located in Japan was treated by hydrothermal reactions, at reaction temperature ranging from 200 to 400°C, pressure of 1.8 to 30 MPa and fixed reaction time of 10 min. Experiments on phosphorus release under anaerobic conditions were also carried out using the treated excess sludge as carbon source. For the hydrothermal conditions tested, the results showed that the solubilization and the biodegradability were improved as evidenced by its content change after hydrothermal reactions. From the results of respiration tests, readily biodegradable substrates were obtained at 350°C, with its content increasing with increase in reaction temperature. In these biodegradable substrates, the content of acetic and propionic acids increased with increasing temperature. From the phosphate release tests, it was possible to demonstrate that not only the acetic acid, but also the readily and slowly biodegradable substrates are used as potential carbon source by the phosphate-accumulating organisms. The results obtained in this study demonstrated that the excess sludge treated by hydrothermal treatment can be used as biodegradable carbon source to improve the efficiency of EBPR processes.

**Key-words:** COD<sub>Cr</sub> characterization, EBPR, excess sludge, hydrothermal reactions, phosphate release, subcritical and supercritical water, readily and slowly biodegradable substrates.

# ÍNDICE

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xvi</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xvii</b>
<b>Capítulo 1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
<b>Capítulo 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
3.1. Lodo em Excesso: Controle e Minimização	5
3.2. Água Sub e Supercrítica	10
3.2.1. Propriedades físico-químicas	10
3.2.2. Reações em água sub e supercrítica	15
3.2.3. Aplicações da água sub e supercrítica como tecnologia ambiental	16
3.3. A Eutrofização de Rios: Causas e Efeitos	27
3.3.1. Fontes de fósforo	29
3.3.2. Métodos de remoção de fósforo	30
<b>Capítulo 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>39</b>
4.1. Material	39
4.2. Aparelhagem e Metodologia para o Tratamento Hidrotérmico	40
4.3. Métodos Analíticos	43
4.4. Caracterização da DQO Total	46
4.5. Ensaio de Liberação de Fosfato	47

---

<b>Capítulo 5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>50</b>
5.1.	Avaliação do Tratamento Hidrotérmico	51
5.2.	Liberação de Fosfato em Condições Anaeróbias	59
<b>Capítulo 6</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>67</b>
6.1.	Conclusões	67
6.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros	69
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>71</b>
	<b>APÊNDICE A</b>	<b>A1</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Diagrama de fases esquemático de um composto puro	10
Figura 3.2	Variações da viscosidade e densidade da água a uma pressão constante de 25 MPa (Griffith, 1995)	12
Figura 3.3	Solubilidade de compostos orgânicos e inorgânicos na água a uma pressão constante de 25 MPa (Gloyna, 1992)	13
Figura 3.4	Constante elétrica e produto iônico da água à pressão constante de 24 MPa. Os valores de constante dielétrica de alguns solventes orgânicos à temperatura ambiente também estão indicados (Kritzer e Dinjus, 2001)	14
Figura 3.5	Reações em condições sub e supercríticas	16
Figura 3.6	Esquema da planta do processo WAO em escala industrial, localizada em Orbe, Suíça (Lendormi <i>et al.</i> , 2001)	20
Figura 3.7	Caminho de reação do ácido acético monoclorado, sob condições subcríticas da água. Abreviação AAMC: ácido acético monoclorado (Kim <i>et al.</i> , 2004b)	23
Figura 3.8	Esquema dos caminhos de reação para a produção de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, a partir do tratamento hidrotérmico de diversos resíduos orgânicos (Quitain <i>et al.</i> , 2002)	26
Figura 3.9	Precipitação físico-química para remoção de fósforo. Posições alternativas para adição de coagulante: (a) tratamento biológico convencional, (b) e (c) após tratamento secundário, (d) anterior ao decantador primário, e (e) anterior ao tanque de aeração (Callely <i>et al.</i> , 1976)	32
Figura 3.10	Principais mecanismos intracelulares sugeridos para o processo EBPR, nas condições anaeróbias e aeróbias	33

---

Figura 3.11	Diagrama do perfil de concentração de fosfato no seio do líquido em um processo EBPR	34
Figura 3.12	Perfis de variação de ácidos orgânicos voláteis, orto-fosfato solúvel (OFS) e DQO nos sistemas de reator em batelada, SBR1 e SBR2. Abreviações Ace: ácido acético; Pro: ácido propiônico (Chen <i>et al.</i> , 2004)	37
Figura 4.1	Sistema de reator em batelada: (a) banho de sal fundido e reator; (b) reator e sistema de válvulas, em comparação de tamanho com uma embalagem de cigarro	40
Figura 4.2	Diagrama do sistema de reator em batelada	41
Figura 4.3	Diagrama esquemático da composição da DQO total: as frações utilizadas neste trabalho e seus respectivos métodos analíticos	46
Figura 4.4	Figura esquemática da aparelhagem utilizada nos ensaios de liberação de fosfato em condições anaeróbias	48
Figura 4.5	Curva de calibração para determinação da concentração de fosfato	49
Figura 5.1	Variações nas concentrações de SS e SSV do lodo antes e depois do tratamento hidrotérmico. A porcentagem de sólidos remanescentes também está ilustrada	51
Figura 5.2	Efeito das condições de reação na distribuição do carbono orgânico na forma particulada, dissolvida e gaseificada. A porcentagem de solubilização do carbono orgânico também está ilustrada	52
Figura 5.3	Mudança de conteúdo da DQO total do lodo antes e após o tratamento hidrotérmico	54
Figura 5.4	Efeito das condições de reação no aumento da biodegradabilidade e redução de DQO do lodo em excesso antes e após o tratamento hidrotérmico	55
Figura 5.5	Caminho geral de reação para consumo das fontes de carbono pelos microorganismos acumuladores de fosfato (PAO)	59

---

Figura 5.6	Ensaio de liberação de fosfato sob condições anaeróbias, utilizando lodo tratado a 200, 300 e 400°C como fonte de carbono	60
Figura 5.7	Consumo de ácido acético e liberação de fosfato, utilizando lodo tratado a 400°C como fonte de carbono	62
Figura 5.8	Consumo de ácido acético e liberação de fosfato, utilizando lodo tratado a 300°C como fonte de carbono	63
Figura 5.9	Consumo de ácido acético e liberação de fosfato, utilizando lodo tratado a 200°C como fonte de carbono	64
Figura 5.10	Influência da concentração de lodo tratado a 400°C na liberação biológica de fosfato, em condições anaeróbias	65
Figura 6.1	Esquema do tratamento hidrotérmico acoplado ao processo EBPR	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Temperaturas e pressões críticas de alguns fluidos	11
Tabela 3.2	Comparação entre algumas propriedades de líquidos, gases e FSC relevantes às reações químicas	11
Tabela 4.1	Condições reacionais para o tratamento de lodo em excesso	41
Tabela 5.1	Concentração dos ácidos carboxílicos (mg/L) presentes no lodo em excesso	57
Tabela 5.2	Conteúdo do lodo em excesso utilizado como fonte de carbono nos testes de liberação de fosfato	60
Tabela 5.3	Velocidades de liberação de fosfato, correspondentes ao período de 0,5 a 3,0 horas de ensaio, para diferentes fontes de carbono	64



## NOMENCLATURA

DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg-DBO <sub>5</sub> /L)
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg/L)
EBPR	<i>Enhanced Biological Phosphate Removal</i>
FSC	Fluido supercrítico
K <sub>w</sub>	Produto iônico
m	massa (g)
P	Pressão (MPa)
SCWO	<i>Supercritical Water Oxidation</i>
(S <sub>I</sub> + X <sub>I</sub> )	Compostos não-biodegradáveis (mg/L)
S <sub>s</sub>	Substrato prontamente biodegradável (mg/L)
SS	Sólidos Suspensos (mg-SS/L)
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis (mg-SSV/L)
T	Temperatura (°C)
V	Volume (cm <sup>3</sup> )
V'	Volume específico (cm <sup>3</sup> /g)
WAO	<i>Wet Air Oxidation</i>
X <sub>I</sub>	Substrato lentamente biodegradável (mg/L)

### Letras gregas

ε	Constante dielétrica estática
ρ	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )

### Subscritos

i	após o tratamento
o	antes do tratamento

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O lodo em excesso pode ser considerado um dos subprodutos mais importantes provenientes de estações de tratamento de águas residuárias, cujo destino final deve ser administrado adequadamente de forma a garantir uma preservação sustentável e global do meio ambiente. Estima-se que a produção de lodo em excesso, até o final do ano de 2005, será superior a 10 milhões de toneladas de sólido seco anuais, enquanto que algumas práticas de descarte (por exemplo, lançamento ao mar, aterros sanitários e incineração) e de reuso (tais como aplicações na recuperação de solos) serão proibidas ou questionadas. A produção de lodo e o seu descarte final estão entrando em um período de mudanças dramáticas, conduzidas principalmente por legislações ambientais rigorosas.

Estratégias para a minimização da produção do lodo em excesso têm se tornado uma prática bastante comum e o desenvolvimento de novas tecnologias está sendo estudado por diversos grupos de pesquisa. Uma forma ideal para solucionar os problemas associados ao lodo é reduzir a produção deste nos processos de tratamento de águas residuárias ao invés de conduzi-lo a um pós-tratamento.

Com a finalidade de controlar a produção de lodo, algumas novas tecnologias têm sido investigadas sob o ponto de vista de solubilização e mineralização do lodo em excesso, tais como a ozonização, cloração, processos com moinhos de bola, ultra-sônico e tratamentos térmicos em meio alcalino. Entretanto, desvantagens como a geração de poluentes secundários, a necessidade de adição de agentes químicos e longos períodos de tratamento, têm dificultado a operação dessas técnicas.

A utilização da água em condições sub e supercríticas para a destruição de águas residuárias e lodos e para a recuperação de recursos tem atraído o interesse de muitos pesquisadores devido às características peculiares da água como meio reacional a altas temperaturas e pressões. À temperatura ambiente e pressão atmosférica, a água apresenta uma constante dielétrica de aproximadamente 80 e um produto iônico de  $10^{-14}$ . Estes valores podem ser controlados manipulando-se apenas a temperatura e a pressão e podem

exercer enorme influência sobre a reatividade e solubilidade de muitos compostos na água. Às condições supercríticas (374°C e 22,1 MPa), o valor da constante dielétrica cai para aproximadamente 6, conferindo à água a característica de solvente apolar. Além disso, o produto iônico também pode ser ajustado para controlar as reações de hidrólise. A água apresenta um valor máximo de produto iônico à temperatura de aproximadamente 250°C sob a respectiva pressão de vapor de saturação. Altos valores de produto iônico favorecem as reações de hidrólise.

No entanto, a utilização das reações em água sub e supercríticas tem sido focada no ponto de vista de solubilização e redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do lodo tratado. Avaliações em relação à formação de substratos prontamente e lentamente biodegradáveis através da mudança de conteúdo do lodo tratado ainda não foram desenvolvidas.

Um outro problema encontrado nas plantas de tratamento de águas residuárias é o descarte de alguns nutrientes provenientes do processo, tais como o fósforo e o nitrogênio, o que tem aumentado o problema da eutrofização em muitos rios em todo o mundo. Um processo conhecido como Remoção Biológica Aprimorada de Fosfato – EBPR, adaptada da expressão inglesa *Enhanced Biological Phosphate Removal* – é atualmente considerado um dos meios mais econômicos para a remoção do fosfato de águas residuárias. O processo EBPR é caracterizado por alternar as condições anaeróbias e aeróbias numa única planta. Neste processo, a remoção ocorre quando quantidade suficiente de ácidos orgânicos voláteis, tais como os ácidos acético e propiônico, está presente na água residuária. Nas condições anaeróbias, estes ácidos são utilizados como fontes de carbono pelos microorganismos acumuladores de fosfato para sintetizar ácido poli-3-hidroxi alcanóico (PHA), um composto de estocagem intracelular. Para obter energia para a síntese de PHA, os microorganismos degradam grânulos intracelulares de poli-fosfato (poli-P), os quais são liberados para o seio do líquido na forma de orto-fosfato. Nas condições aeróbias subsequentes, os microorganismos utilizam PHA estocado como fontes de carbono e energia e, então, poli-P é formado em excesso aos níveis normalmente requeridos para satisfazer a demanda metabólica. Esta síntese resulta na absorção de fosfato em níveis maiores que aqueles liberados nas condições anaeróbias. Uma remoção líquida de fosfato pode ser, então, obtida.

A quantidade de ácidos orgânicos voláteis presentes em águas residuárias é, entretanto, insuficiente para se obter uma remoção estável de fosfato. Sabe-se também que substratos prontamente biodegradáveis, que podem ser facilmente fermentados na forma de ácidos orgânicos voláteis, também estão presentes em concentrações insuficientes. Com o intuito de se obter uma remoção biológica estável de fosfato e, concomitantemente, a recuperação deste nutriente (importante composto químico amplamente utilizado em muitos processos), faz-se necessário o desenvolvimento de um novo sistema de tratamento.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho consistem em tratar o lodo em excesso, obtido de uma indústria local de processamento de peixe, nas condições sub e supercríticas da água e avaliar a viabilidade técnica de recircular o lodo tratado como fonte de carbono no reator biológico. Será investigada também a capacidade dos microorganismos em utilizar substratos prontamente e/ou lentamente biodegradáveis, produzidos pelas reações hidrotérmicas, além dos ácidos acético e propiônico, como fontes de carbono para a liberação de fosfato em condições anaeróbias. Em razão da mudança de conteúdo e conseqüente aumento da biodegradabilidade obtido através das reações hidrotérmicas, espera-se obter uma melhoria na remoção biológica da carga orgânica e de fosfato nos processos EBPR. Através deste novo sistema de tratamento de efluentes, espera-se também produzir um lodo em excesso mais fácil de ser tratado, bem como uma considerável redução no seu volume produzido.

## CAPÍTULO 3

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Lodo em Excesso: Controle e Minimização

Lodo ativado é o processo biológico mais amplamente utilizado em todo o mundo, tanto para o tratamento de efluentes domésticos bem como os industriais, devido a sua alta capacidade de conversão se comparado a outros tipos de processos. O processo de lodo ativado envolve a transformação de contaminantes orgânicos, dissolvidos e/ou suspensos, em biomassa e gases –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^+$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{CH}_4$  (este último é formado somente no caso de tratamentos anaeróbios).

Uma das desvantagens do processo convencional de lodo ativado é a alta produção de lodo em excesso, cujo coeficiente de produção apresenta valor típico de 0,5 kg-SS/kg-DQO<sub>removido</sub>. Em 1984, a quantidade de lodo em excesso produzido nos países da União Européia foi de 5,56 milhões de toneladas de sólido seco por ano, enquanto que em 1991 e 2001 atingiu valores de 6,5 e 9 milhões de toneladas, respectivamente. Estima-se que este valor, ao final do ano de 2005, poderá alcançar uma produção de 10,1 milhões de toneladas de sólido seco por ano (Liu e Tay, 2001; Wei *et al.*, 2003).

Deve-se também levar em conta que a produção de lodo em excesso representa um importante fator econômico, pois o material gerado é um lixo secundário que deve ser tratado de maneira ambiental e economicamente efetiva. Atualmente, a produção de lodo em excesso é um dos problemas mais sérios encontrados nos processos de tratamento biológico de águas residuárias. Para se ter uma idéia, uma planta de lodo ativado, pode gerar toneladas de lodo em excesso por dia, o qual precisa ser tratado antes de ser lançado ao meio ambiente. Além disso, de 25 a 65% do custo total de operação de uma planta pode ser atribuído à etapa de tratamento do lodo em excesso gerado por ela (Liu e Tay, 2001). Estima-se que este problema irá aumentar com o crescimento populacional e com as

regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas, as quais irão restringir a viabilidade de utilização de algumas técnicas de descarte de biosólidos.

Os principais métodos de descarte ou tratamento do lodo ainda muito utilizados na maioria dos países são lançamento ao mar, disposição controlada em solos, aterro sanitário e incineração.

Entretanto, devido à presença de elementos potencialmente tóxicos no lodo, tais como metais pesados, poluentes orgânicos persistentes e/ou patogênicos, práticas como lançamento ao mar e reutilização do lodo na recuperação de solos vêm sendo severamente restringido. Praticamente metade do lodo produzido na Europa é destinada à aplicação em solos, mas esta prática tem sido questionada devido aos efeitos a longo prazo que este lodo pode causar na produção da agricultura (Lendormi *et al.*, 2001).

Por outro lado, problemas como redução na área de terras disponíveis tem provocado acentuado aumento nos custos de instalação e operação de novos aterros sanitários.

Os principais problemas relacionados com a incineração são: (i) elevadas temperaturas exigidas nas fornalhas e nos queimadores secundários; (ii) rígidas exigências quanto à uniformidade e tempo de residência da mistura de ar e resíduo nas fornalhas; (iii) necessidade de altas concentrações de resíduos orgânicos para manter temperaturas adequadas de combustão; (iv) geração de cinzas com altas concentrações de metais pesados e elevada toxicidade. Geralmente, estas cinzas tendem a serem descartadas em aterros sanitários (Shanableh e Gloyna, 1991).

Neste contexto, estratégias que visam à minimização da produção de lodo em excesso têm se tornado uma prática bastante comum e o desenvolvimento de novas tecnologias tem sido intensamente estudado por muitos grupos de pesquisa. Uma forma ideal de resolver os problemas associados ao volume de lodo seria a redução de sua produção nos tratamentos de efluentes, ao invés de submetê-lo a um pós-tratamento.

Para reduzir a produção de biomassa, os processos precisam ser desenvolvidos de forma que o substrato seja desviado para a manutenção do metabolismo microbiano e não para o crescimento de novas células. Uma estratégia chamada crescimento de lise críptica é baseada neste mecanismo e tem atraído o interesse de muitos grupos de pesquisa.

Neste processo, a lise da célula é provocada e o conteúdo celular é liberado ao meio externo como substratos autoctones. Estes substratos orgânicos são reutilizados no metabolismo microbiano e uma porção de carbono é liberada como produto da respiração. Isto irá resultar em um decréscimo da produção total de biomassa. O crescimento da biomassa ocorrido através de substrato autoctones não pode ser distinguido do crescimento no qual o substrato originalmente presente no efluente é utilizado e, por esta razão, o crescimento é chamado de críptico (Low e Chase, 1999). Este processo de crescimento críptico é composto por duas etapas, lise e biodegradação, no qual a lise corresponde à etapa limitante. Vários métodos têm sido estudados com o objetivo de aumentar a eficiência da lise, tais como ozonização, ultra-som, cloração, tratamento termo-químico, entre outros.

Com o propósito de prevenir a produção de lodo em excesso em plantas de tratamento de efluentes domésticos, Yasui e colaboradores (1996) e Sakai e colaboradores (1997) investigaram um sistema no qual o processo de lodo ativado é combinado com uma unidade de tratamento por ozonização intermitente. Neste processo, parte do lodo de retorno passa através de uma unidade de ozonização e, então, este lodo tratado é recirculado ao tanque de aeração, o qual induz o crescimento críptico dos microorganismos. O processo de ozonização promove a ruptura da parede celular e o material orgânico citoplasmático é liberado ao seio do líquido, seguido por reações de oxidação do material solúvel. Existem evidências de que mais de 50% do carbono obtido a partir do processo de ozonização é prontamente biodegradável e, portanto, o produto pode ser degradado no subsequente tratamento biológico. Como resultado da ozonização, tanto a solubilização como a mineralização do lodo podem ser obtidas.

Utilizando uma dosagem de 0,034 mg-O<sub>3</sub>/mg-SS, eliminação completa do lodo em excesso pôde ser obtida. Este novo processo, no entanto, foi operado a uma carga orgânica extremamente baixa se comparada à carga usualmente encontrada nos processos convencionais. No processo proposto, foi utilizada uma taxa de Alimentação/Volume em torno de 0,06 kg-DBO/(m<sup>3</sup>.dia) e de Alimentação/ Microorganismos em torno de 0,02 kg-DBO/(kg-SS.dia), enquanto que nos processos reais estes valores estão na faixa de 0,3–0,8 kg- DBO/(m<sup>3</sup>.dia) e 0,2–0,4 kg-DBO/(kg-SS.dia), respectivamente.



Egemen *et al.* (2001) sugeriram um sistema semelhante, acoplando o reator de ozonização ao processo convencional de lodo ativado. Altas concentrações de ozônio foram necessárias – dosagem de  $0,2 \text{ mg-O}_3/(\text{mg-SS.h})$  – para tratar lodo com concentração de sólidos suspensos (SS) superior a  $3000 \text{ mg/L}$ . Os resultados indicaram que o processo proposto é capaz de reduzir a produção de lodo em 40 a 60%.

Apesar da ozonização ter se mostrado efetiva na redução de lodo em excesso, este processo ainda apresenta algumas limitações: (i) ozônio não é um oxidante seletivo, podendo reagir com outros materiais e transformá-los em compostos refratários, os quais podem provocar sérios problemas devido a sua toxicidade; (ii) os processos estudados mostraram que a taxa de consumo de ozônio inicial é extremamente alta –  $30 \text{ mg-O}_3/(\text{mg-VSS.min})$ ; (iii) a efetividade do processo de ozonização é fortemente dependente da estrutura física do lodo, dificultando, desta forma, a otimização da dosagem de ozônio; (iv) os impactos ambientais causados pelo ozônio residual também devem ser considerados (Liu, 2003; Wei *et al.*, 2003).

Como uma alternativa para reduzir os custos do processo de ozonização, gás cloro foi utilizado como substituto do ozônio (Saby *et al.*, 2002). Os resultados demonstraram que altas doses de cloro foram necessárias –  $0,133 \text{ mg-Cl}_2/(\text{mg-SS.dia})$  – para se obter uma redução na produção de lodo em excesso próximo a 65%. Estas doses, entretanto, não se mostraram adequadas para mineralizar efetivamente o lodo. Os resultados também mostraram que, ao recircular o lodo tratado ao reator biológico, este apresentava uma baixa estabilidade e uma alta concentração de DQO residual. Além destas desvantagens, o processo de cloração ainda apresenta outras, tais como formação de tri-halometanos (THM) a níveis consideráveis e liberação de gás cloro residual livre ou combinado, o qual deve ser borbulhado e neutralizado em uma solução contendo iodeto de potássio.

Tratamento térmico em meio alcalino é um outro exemplo de método baseado no crescimento críptico que tem sido investigado com o propósito de reduzir a produção de lodo em excesso. Rocher e colaboradores (2001) demonstraram que as condições ótimas para induzir a lise celular e produzir substratos biodegradáveis são pH 10 (obtido com adição de NaOH), temperatura de  $60^\circ\text{C}$  e tempo de tratamento de 20 minutos. Combinando este sistema térmico com o reator biológico, uma redução de 37% na produção de lodo em excesso pôde ser obtida. Os principais problemas deste sistema estão associados ao alto

grau de corrosão, necessitando, desta forma, a utilização de materiais de alta resistência na construção dos reatores, a liberação de odor e a necessidade de subsequente neutralização (Wei *et al.*, 2003).

Muitas outras estratégias baseadas no mecanismo de crescimento crítico e enfocadas na solubilização e mineralização do lodo em excesso vêm sendo intensamente estudadas. São exemplos o tratamento ultra-sônico (Yoon *et al.*, 2004; Chu *et al.*, 2001), irradiação  $\gamma$  (Lafitte-Trouqué e Foster, 2002), moinhos de bola (Jung *et al.*, 2001), tratamentos térmico (Neyens e Baeyens, 2003) e tratamento hidrotérmico (Shanableh, 2000). Os tratamentos utilizando ultra-som, irradiação  $\gamma$  e moinhos de bola são baseados na ruptura mecânica, nos quais moléculas de longas cadeias e flocos de lodo são desintegrados e carboidratos solúveis e outros substratos orgânicos são liberados ao meio.

O uso de água em condições sub e supercríticas para a destruição de resíduos e recuperação de materiais úteis têm atraído o interesse de muitos grupos de pesquisa devido ao seu potencial como solvente e catalisador em reações orgânicas. Controlando apenas a temperatura e a pressão, é possível conduzir reações específicas em um curto tempo reacional. Água sub e supercrítica é também chamada de água a altas temperaturas e pressões e as reações ocorridas nestas condições são também chamadas de reações hidrotérmicas.

## 3.2. Água Sub e Supercrítica

### 3.2.1. Propriedades físico-químicas

Descoberto pela primeira vez em 1821 pelo cientista francês Charles Cagniard de la Tour (Jain, 1993), um fluido é dito supercrítico quando sua temperatura e pressão excedem a temperatura ( $T_c$ ) e a pressão ( $P_c$ ) do ponto crítico. Sob estas condições, a densidade do gás torna-se idêntica à do líquido e a fronteira líquido-gás desaparece. A Figura 3.1 apresenta o esquema de um diagrama de temperatura e pressão de um composto puro.

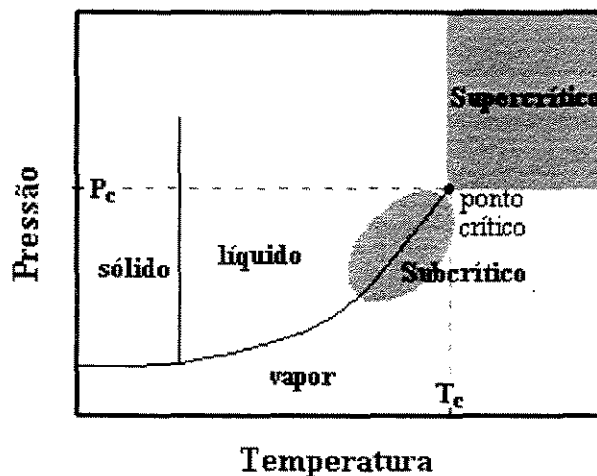


Figura 3.1. Diagrama de fases esquemático de um composto puro.

As temperaturas e pressões críticas de diversos fluidos estão apresentadas na Tabela 3.1 (Savage *et al.*, 1995).

**Tabela 3.1.** Temperaturas e pressões críticas de alguns fluidos

Fluido	T <sub>c</sub> (°C)	P <sub>c</sub> (MPa)
Etileno	9,3	5,0
Dióxido de Carbono	31,2	7,3
Etano	32,3	4,9
Amônia	132,5	11,3
Acetona	235,0	4,7
Metanol	239,5	8,1
Etanol	243,1	6,4
Água	374,2	22,1

A condição supercrítica é um meio atrativo para muitos processos devido às suas propriedades únicas. Muitas propriedades físicas e de transporte de um fluido supercrítico (FSC) são intermediárias àquelas apresentadas nos estados líquido e gasoso (Savage *et al.*, 1995). A Tabela 3.2 apresenta uma comparação entre algumas propriedades de líquidos, gases e FSC, em ordem de magnitude.

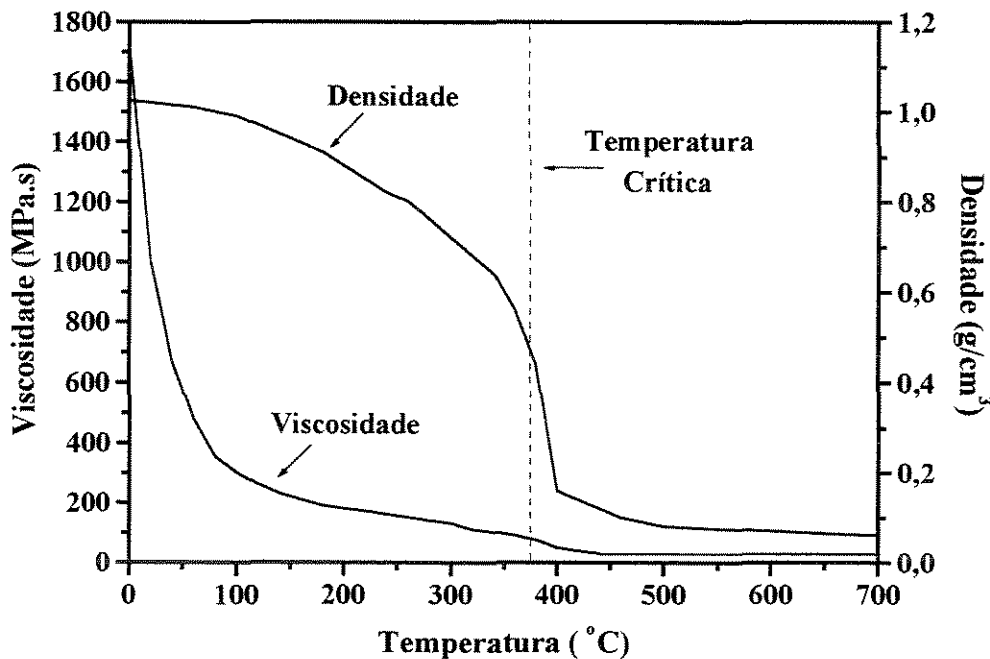
**Tabela 3.2.** Comparação entre algumas propriedades de líquidos, gases e FSC relevantes às reações químicas

Propriedade	Líquido	FSC	Gás
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1	0.1 – 0.5	10 <sup>-3</sup>
Viscosidade (Pa.s)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
Difusividade mássica (cm <sup>2</sup> /s)	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>

No caso da água, as condições supercríticas são atingidas quando a temperatura e a pressão excedem 374,2°C e 22,1 MPa. A água torna-se um interessante meio reacional não apenas na região supercrítica, mas também nas regiões próximas a ela, denominadas subcríticas. Uma vantagem potencial da água sub e supercrítica é a possibilidade de obter grandes variações nas propriedades do meio reacional mudando apenas a temperatura e a

pressão e, desta forma, conseguir otimizar a reação sem a necessidade de mudança do solvente.

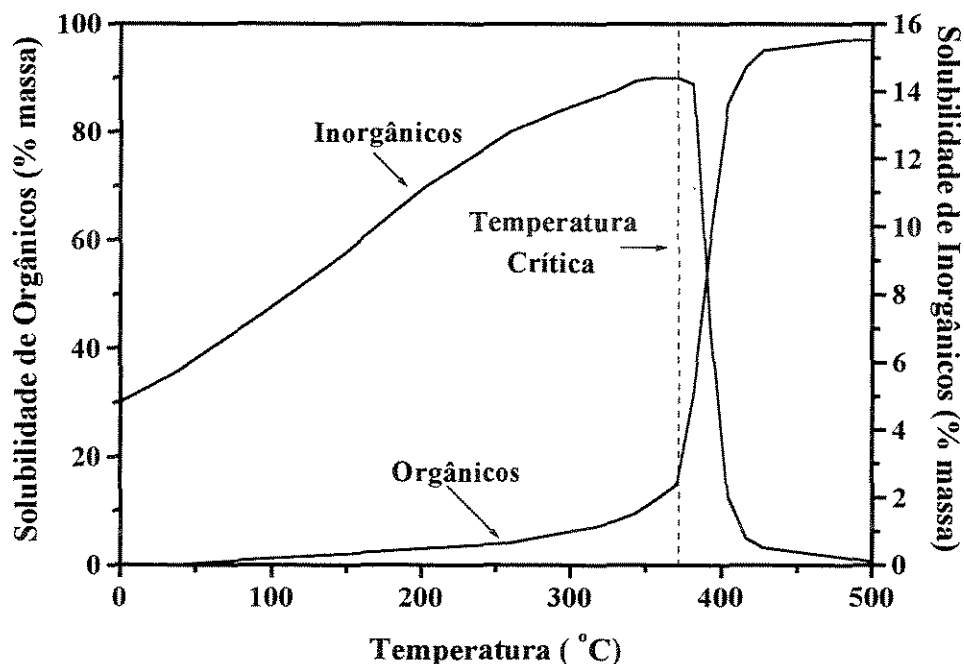
A densidade ( $\rho$ ) varia acentuadamente com pequenas variações de temperatura e pressão, mudando continuamente de valores altos (típico de líquido) para baixos (típico de gás). Por exemplo, a uma pressão constante de 25 MPa, a densidade da água cai de 1,01 g/cm<sup>3</sup> a 25°C para 0,538 g/cm<sup>3</sup> a 375°C e 0,128 g/cm<sup>3</sup> a 450°C. Comportamento similar é observado para a viscosidade, que diminui de 8,86×10<sup>-4</sup> Pa.s a 25°C para 2,98×10<sup>-5</sup> Pa.s a 450°C. Portanto, nas condições supercríticas, a difusividade e a mobilidade iônica aumentam, resultando em maior taxa de transferência de massa. Além disso, uma baixa viscosidade proporciona uma melhor mistura do meio reacional (Gloyne *et al.*, 1994; Griffith, 1995). A Figura 3.2. apresenta as variações de densidade e viscosidade da água a uma pressão constante de 25 MPa.



**Figura 3.2.** Variações da viscosidade e densidade da água a uma pressão constante de 25 MPa (Griffith, 1995).

A constante dielétrica estática ( $\epsilon$ ) e o produto iônico ( $K_w$ ) são também importantes propriedades dependentes da temperatura e pressão, os quais apresentam um efeito decisivo na polaridade e propriedade catalítica ácido/base.

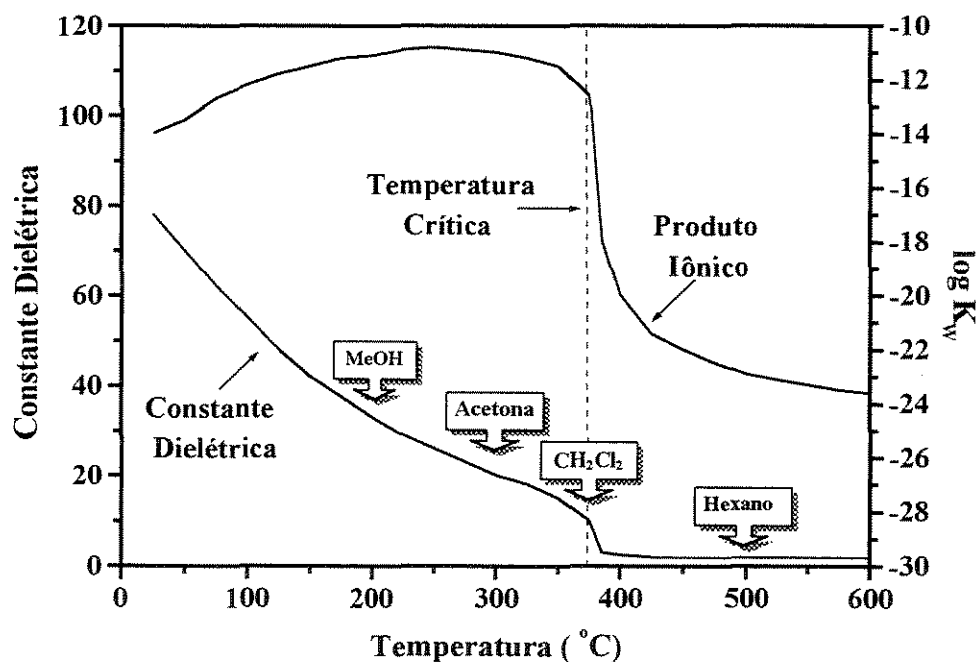
A constante dielétrica é uma medida que caracteriza a quantidade de pontes de hidrogênio presentes, refletindo sobre a polaridade do solvente (Gloyna *et al.*, 1994). As pontes de hidrogênio são forças de curto alcance que decrescem rapidamente à medida que as moléculas do solvente distanciam-se umas das outras, como conseqüência da diminuição da sua densidade (Gloyna, 1992). A água apresenta, por exemplo, uma constante dielétrica de 78,5 a 25°C e esse valor cai para aproximadamente 6 nas condições supercríticas, conferindo à água a característica de solvente apolar (Bröll *et al.*, 1999). Os compostos orgânicos que são insolúveis na água nas condições ambientais tornam-se, portanto, completamente solúveis nas condições supercríticas. Inversamente, a solubilidade de sais inorgânicos decresce para praticamente zero nas condições críticas, como mostra a Figura 3.3 (Gloyna, 1992).



**Figura 3.3.** Solubilidade de compostos orgânicos e inorgânicos na água a uma pressão constante de 25 MPa (Gloyna, 1992).

Da mesma forma, o produto iônico é fortemente dependente da densidade e da temperatura, e esta relação pode ser utilizada para otimizar as reações de catálise ácido/base (Bröll *et al.*, 1999). A dissociação das moléculas de água decresce de  $10^{-14}$  nas condições ambientais para  $10^{-21,6}$  a  $450^\circ\text{C}$  e 25 MPa (Gloyna *et al.*, 1994). Na região supercrítica, poucos íons estão presentes e a associação de eletrólitos é favorecida sobre a dissociação.

As variações da constante dielétrica e do produto iônico da água estão representadas na Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Constante elétrica e produto iônico da água à pressão constante de 24 MPa. Os valores de constante dielétrica de alguns solventes orgânicos à temperatura ambiente também estão indicados (Kritzer e Dinjus, 2001).

Uma outra característica importante é a completa miscibilidade de muitos gases que são pouco solúveis em água nas condições ambientais. É o caso do gás hidrogênio, oxigênio, hélio, entre outros, os quais tornam-se miscíveis na água, em todas as proporções, a temperaturas superiores a  $344^\circ\text{C}$  (Gloyna, 1992).

Além disso, nas condições supercríticas, a capacidade calorífica ( $C_p$ ) da água apresenta um valor muito maior que à temperatura ambiente, influenciando, desta forma, no aumento do coeficiente de transferência de calor e conferindo à água a característica de excelente condutor de energia térmica (Gloyna *et al.*, 1994; Bröll *et al.*, 1999).

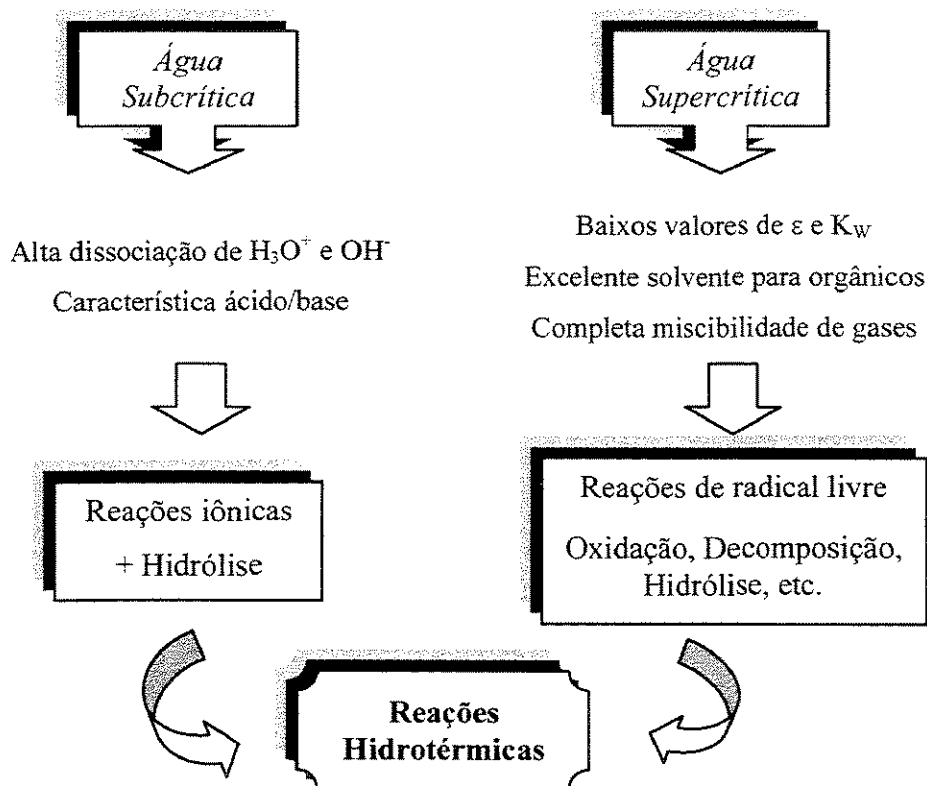
### 3.2.2. Reações na água sub e supercrítica

A Figura 3.5 esquematiza situações encontradas em reações hidrotérmicas.

Nas condições subcríticas, a dissociação dos eletrólitos  $H_3O^+$  e  $OH^-$  na água torna-se três vezes maior que nas condições ambientais. Isto causa um aumento da característica ácido/base da água e, portanto, reações iônicas ou de hidrólise são favorecidas. Nestas condições, ambas as fases líquida e gasosa podem coexistir e múltiplas reações podem ocorrer simultaneamente (Murakami *et al.*, 2002).

Nas condições supercríticas, por sua vez, os valores da constante dielétrica e do produto iônico são bastante baixos, conferindo à água a característica de excelente solvente para compostos orgânicos e, inversamente, péssimo solvente para sais inorgânicos. Gases como oxigênio tornam-se completamente miscíveis nela. Conforme já mencionado, a difusividade e a mobilidade iônica aumentam e, como resultado, ocorre um aumento da taxa de reação. Nestas condições, muitas reações podem ser produzidas, tais como combustão, oxidação, hidrólise, desidratação, redução e decomposição térmica (Kim *et al.*, 2004a). Reações de radicais livres são predominantes (Murakami *et al.*, 2002).





**Figura 3.5.** Reações em condições sub e supercríticas.

### 3.2.3. Aplicações da água sub e supercrítica como tecnologia ambiental

As aplicações tecnológicas da água sub e supercrítica são bastante amplas, incluindo catálise homo e heterogênea, conversão de carvão e biomassa em combustível, síntese de material e tratamento de resíduos. Isto é possível devido à alta reatividade da água a altas temperaturas e pressões, permitindo uma ampla variedade de reações químicas, as quais incluem hidrólise, (des)hidratação, oxidação, combustão, (des)polimerização, entre outras.

Em relação ao desenvolvimento de tecnologias preocupadas com a preservação do meio ambiente, a água sub e supercrítica vêm sendo intensamente investigadas por muitos grupos de pesquisa. Reações de oxidação em água supercrítica – SCWO, da expressão

inglesa *Supercritical Water Oxidation* – e em água subcrítica – WAO, de *Wet Air Oxidation* – têm sido intensamente empregadas com o objetivo de tratar uma grande variedade de contaminantes refratários e águas residuárias. O termo “refratário” é definido como resistência inerente do composto a qualquer grau de biodegradação, em um período de tempo extremamente longo (Kim *et al.*, 2004a). Nos processos SCWO e WAO, hidrocarbonetos são completamente – no caso de SCWO – ou parcialmente oxidados – no caso de WAO – e transformados em CO<sub>2</sub> e água. Alguns oxidantes são adicionados, tais como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, o que faz com que os custos de construção e operação destes processos aumentem em proporções consideravelmente altas.

As condições típicas do processo WAO variam de 180°C e 2 MPa a 315°C e 15 MPa. O tempo de residência varia de 15 a 120 min e a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) pode alcançar valores de 75 a 90%. Material orgânico insolúvel é convertido em compostos solúveis de estruturas mais simples. Em contraste com o processo SCWO, uma completa mineralização da água residuária é impossível de se obter por WAO, pois alguns compostos oxigenados de baixa massa molecular, especialmente ácido acético e propiônico, metanol, etanol e acetaldeído, são resistentes à oxidação. O ácido acético é encontrado como subproduto predominante devido a sua relativa estabilidade às reações hidrotérmicas, e é considerado como intermediário limitante em muitos modelos cinéticos (Luck, 1999).

Luck (1999) apresentou uma revisão dos processos WAO em escala comercial que foram desenvolvidos nas últimas décadas. A companhia Zimpro construiu nos EUA e na Europa, no início da década de 60, muitas plantas do processo WAO, para o tratamento de esgoto sanitário, com o objetivo de melhorar a retirada de umidade do lodo por condicionamento térmico. A fração orgânica foi parcialmente oxidada, provocando a ruptura da estrutura dos flocos de lodo e facilitando a liberação das partículas de água anteriormente aderidas. As condições utilizadas neste processo variaram de 250 a 270°C e 8,5 a 12 MPa, com ar como agente oxidante. Este sistema apresenta uma capacidade de tratamento de lodo com composição de 4% de sólido seco (100.000 toneladas de sólido seco por ano), resultando em um produto cujo espessamento pode chegar a até 55% de sólido seco utilizando-se um filtro-prensa.

Os processos WAO catalíticos também foram descritos por Luck (1999). A maior vantagem de se utilizar um catalisador reside no aumento da eficiência de oxidação a temperaturas e tempos de residência muito inferiores aos do processo sem catalisador. Alta eficiência de oxidação – até 98% – pode ser alcançada mesmo em condições moderadas – 90 a 130°C e 0,1 a 0,5 MPa – quando um catalisador e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante forem utilizados. As principais desvantagens, entretanto, estão relacionados com a estabilidade físico-química do catalisador heterogêneo e a reciclagem do homogêneo. Os pontos-chave a serem solucionados no catalisador heterogêneo são: (i) perda da área superficial do suporte por efeitos da lixiviação e (ii) envenenamento dos sítios ativos por deposição de compostos orgânicos e inorgânicos, o que compromete a durabilidade do catalisador. Como alternativa, catalisadores homogêneos, feitos com um metal de transição, poderiam ser empregados. Entretanto, é necessário separá-lo para poder reciclá-lo ao reator ou descartá-lo de forma adequada. Sais de cobre têm sido utilizados com sucesso, mas este catalisador é perdido na forma de carbonato ou óxido de cobre após a reação e depositado na matriz dos resíduos sólidos. Além disso, é necessário que o reator seja construído com metais resistentes à corrosão, tal como titânio.

Em pesquisas mais recentes, material orgânico hidrolisado a partir do lodo foi utilizado com sucesso, como fonte de carbono para o processo de desnitrificação nos reatores biológicos (Djafer *et al.*, 2000).

Os resultados obtidos a partir da oxidação hidrotérmica do lodo, utilizando uma planta em larga escala, com capacidade de tratamento de 3 m<sup>3</sup>/h de lodo (4% de sólidos suspensos totais) foram reportados por Djafer e colaboradores (2000). Experimentos foram conduzidos com o objetivo de investigar a possibilidade de utilizar o material sobrenadante, obtido a partir da oxidação hidrotérmica do lodo, como fonte de carbono para o processo de desnitrificação em um filtro biológico aerado. Lodo primário e em excesso, utilizados como matéria-prima nos experimentos, foram obtidos de uma estação de tratamento de esgoto municipal. A temperatura de reação variou de 195 a 285°C e a pressão de 2,5 a 7,5 MPa. Oxigênio puro, com 50% em excesso em relação a DQO do lodo, foi adicionado como agente oxidante. O tempo de reação foi de 60 min.

Testes de lixiviação da fase sólida residual indicaram que a mobilidade dos contaminantes inorgânicos era bastante baixa. Este sólido residual era constituído de um pó

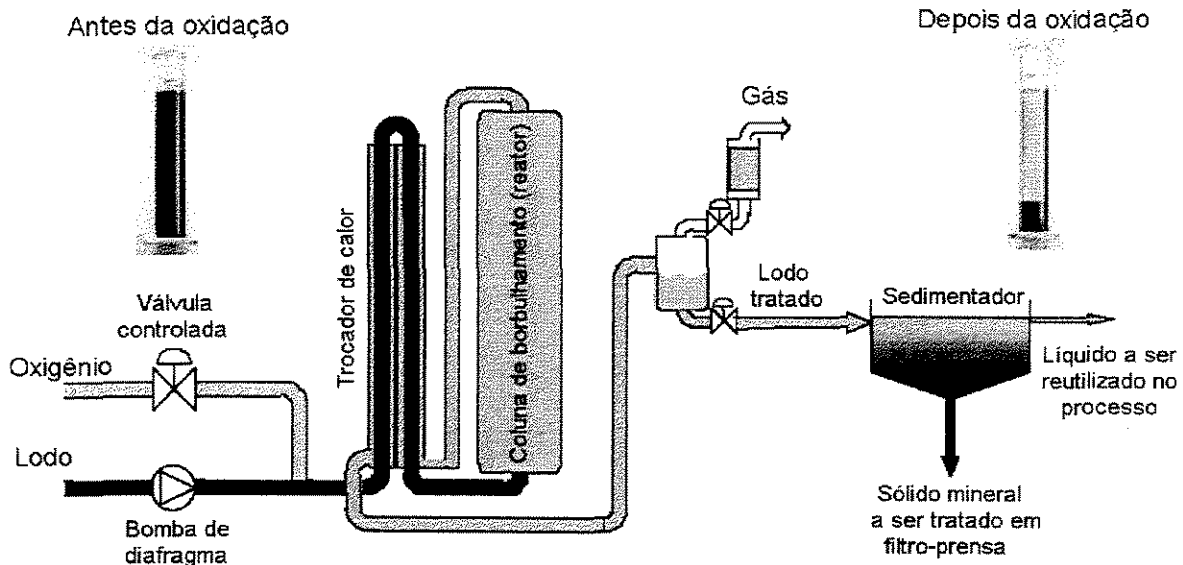
fino, composto basicamente por fosfato de alumínio, caulim, quartzo, calcita e uma fração amorfa, que imobiliza metais pesados na forma de hidróxidos, carbonatos e fosfatos, formas estas que são encontradas naturalmente nos sólidos e sedimentos.

Na fase sobrenadante, o material orgânico residual era composto principalmente por ácidos orgânicos voláteis, com dois a seis átomos de carbono. Outros produtos de oxidação, tais como metanol e acetaldeído, também foram encontrados em menor quantidade. Testes de biodegradabilidade foram conduzidos com a fase sobrenadante, os quais mostraram que apenas de 10 a 15% da DQO era refratário após 23 dias de teste.

Os resultados também indicaram que o produto sobrenadante pode ser reciclado como fonte de carbono para o processo de desnitrificação biológica. Com uma carga de  $N-NO_3$  de 1,5 kg/(m<sup>3</sup>.dia) e uma razão DQO/N de 4,8, foi possível de se obter uma eficiência de remoção de nitrato de aproximadamente 50%, equivalente à remoção de 0,7 kg/(m<sup>3</sup>.dia). Uma redução de DQO de 50% também foi obtida.

Lendormi e colaboradores (2001) mostraram os resultados obtidos em um processo WAO em escala industrial. O processo é ilustrado na Figura 3.6. O volume do reator utilizado foi de 350 L e o lodo foi bombeado ao sistema e misturado com uma quantidade de oxigênio em quantidade equivalente a DQO. Previamente à coluna de borbulhamento, o oxigênio começa a reagir com o material orgânico já no trocador de calor, onde a mistura de entrada é aquecida utilizando-se a mistura de saída. O lodo utilizado nestes experimentos foi obtido de diferentes plantas de tratamento de águas residuárias, as quais utilizam diferentes métodos de tratamento.

A redução da DQO obtida após uma hora de oxidação foi superior a 80%, a uma temperatura de reação de 300°C. A partir da análise da quantidade de ácidos orgânicos e solventes leves, os seguintes compostos foram identificados: ácido acético, propiônico, isobutílico e butílico, metanol, etanol, butanol, isopropanol, metil etil cetona e acetona. Todos estes compostos são conhecidos como fontes de carbono prontamente biodegradáveis e promovem o aumento da eficiência dos processos biológicos, principalmente desnitrificação e desfosfatação.



**Figura 3.6.** Esquema da planta do processo WAO em escala industrial, localizada em Orbe, Suíça (Lendormi *et al.*, 2001).

A corrente de gás era composta por pequenas quantidades – de 0,5 a 5% – de carbono orgânico volátil e CO, e excesso de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. A quantidade de gás residual gerada foi equivalente a um décimo daquela emitida por uma planta de incineração de mesma capacidade de tratamento. O conteúdo de umidade da fase sólida foi facilmente reduzido até 55 a 60% de sólido seco em filtro-prensa. Cada tonelada de lodo seco tratado neste processo de oxidação produziu 0,6 tonelada de sólido prensado a ser descartado.

Em relação às aplicações da água em condições supercríticas, o processo SCWO foi introduzido pela primeira vez com o objetivo de obter completa oxidação de compostos orgânicos refratários, isto é, compostos totalmente transformados em CO<sub>2</sub> e água. Compostos clorados são convertidos em íons de cloreto, compostos nitrogenados em nitratos, enxofre em sulfatos e fósforo em fosfatos. Estes ânions, na presença de cátions apropriados, formam sais. O processo é autogênico na presença de oxidante (Shanableh e Gloyna, 1991). Completa oxidação – eficiência superior a 99% – de muitos compostos pode ser obtida em apenas alguns minutos de reação (Crain *et al.*, 2000). São exemplos os hidrocarbonetos policlorados (Khonholm *et al.*, 2002), fenóis (Portela *et al.*, 2001) e fenóis policlorados (Lin *et al.*, 1998). Os mecanismos de oxidação destes compostos têm sido

utilizados como modelos para uma melhor compreensão dos processos de oxidação de misturas, tais como águas residuárias provenientes de plantas domésticas e industriais.

Diversos equipamentos adaptáveis a todos os tipos de processo SCWO foram desenvolvidos: reatores de fluxo contínuo vertical e horizontal, em escala laboratorial e piloto, e microreatores em batelada. Os resultados obtidos foram similares para todos os tipos de efluentes domésticos e industriais e lodos em excesso testados (Shanableh e Gloyna, 1991; Gulyas *et al.*, 1995; Crain *et al.*, 2000; Shanableh, 2000).

Os resultados obtidos por Shanableh e Gloyna (1991) mostraram que a destruição do lodo obtido de uma estação de tratamento industrial (5% de sólidos totais e DQO total de 46.500 mg/L), utilizando oxigênio puro como agente oxidante, aumentou de aproximadamente 84%, a 300°C, para valores superiores a 99,8%, a 425°C, ambos a um tempo de residência de 20 min. A destruição da fase sólida também foi investigada. Nas condições supercríticas, a DQO correspondente aos sólidos atingiu um valor de equilíbrio em torno de 1200 mg/L, resíduo este que sedimentou rapidamente.

A decomposição de lodo em excesso de uma estação de tratamento de esgoto municipal e efluente de melaço de uma destilaria de álcool através de SCWO foi investigada (Goto *et al.*, 1997 e 1998). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi utilizado como agente oxidante. Além da destruição do carbono orgânico total, a formação de ácidos orgânicos também foi investigada. Os autores mostraram que o ácido acético era principalmente formado a temperaturas superiores a 385°C e quantidade de oxidante 80% superior a demanda estequiométrica. No tratamento de efluente de melaço de destilaria de álcool, a quantidade de ácido propiônico foi maior do que aquela obtida com lodo municipal.

Mizuno e colaboradores (2000) aplicaram as reações hidrotérmicas, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, no tratamento de ração de cães como modelo de lixo sólido municipal. Esta simplificação foi adotada, pois a ração apresenta uma composição constante, enquanto que o lixo municipal pode variar seu conteúdo a cada batelada, dificultando a análise dos resultados. A ração é composta por proteínas, gorduras, vitaminas, fibras e minerais inorgânicos. Os autores encontraram a mesma tendência de destruição de carbono orgânico total e formação de ácidos orgânicos, que aquela encontrada nos trabalhos descritos anteriormente, para lodos e águas residuárias.

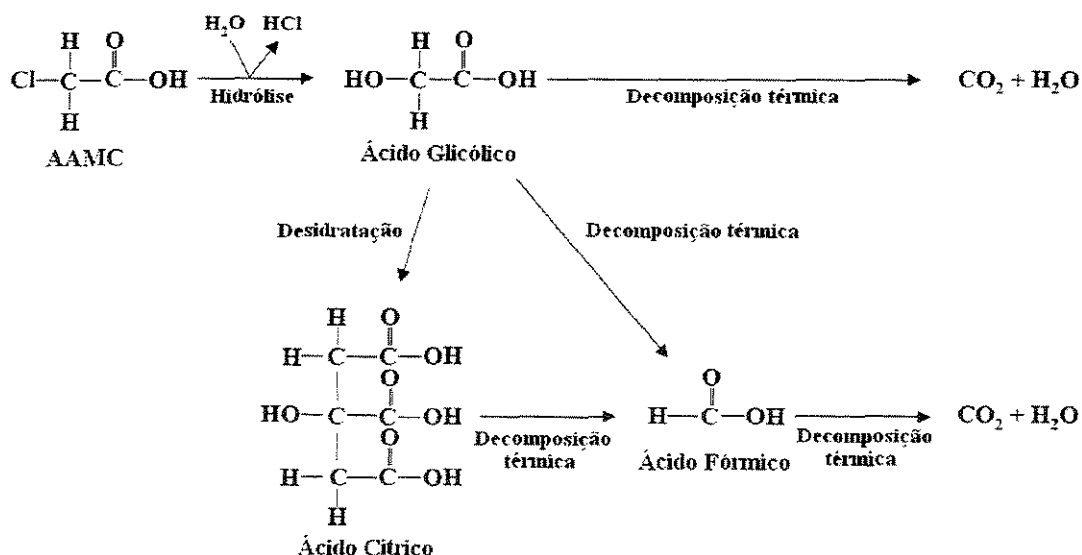
Cinética global e caminhos de reação de oxidação de resíduos alimentícios foram reportados por Jin e colaboradores (2001). Os autores selecionaram, como matéria-prima, cenoura e gordura de carne de vaca para representar o grupo dos vegetais e de carnes gordas, respectivamente. Os resultados mostraram que ambas as matérias-primas sofreram decomposição em duas etapas, a primeira rápida e a segunda, lenta. Ácido acético, que representa um produto razoavelmente estável da primeira etapa, é decomposto na segunda. A decomposição oxidativa do ácido acético representa a reação limitante do processo. Dentre outros produtos intermediários da oxidação de cenoura, glicose foi detectado a 10 segundos de reação como produto da hidrólise de polissacarídeos. A oxidação de glicose produziu ácidos mono e poli-carboxílicos, tais como ácidos oxálico e succínico. A gordura de carne de vaca sofreu decomposição por hidrólise, formando glicerol e os ácidos carboxílicos correspondentes. A reação de hidrólise mostrou-se bastante rápida. Conforme as reações progrediam, ácidos de pesos moleculares maiores foram decompostos em ácidos menores, como, por exemplo, ácido acético.

A partir dos resultados apresentados, tornou-se claro que reações em água sub e supercrítica são efetivas no tratamento de uma grande variedade de efluentes industriais e domésticos e lodos em excesso. Em relação ao tratamento do lodo em excesso, no entanto, foram focados apenas sob o ponto de vista de solubilização e redução da DQO. Sabe-se que ácidos orgânicos voláteis são formados sob condições subcríticas, mas a formação de substratos prontamente e lentamente biodegradáveis através da mudança de conteúdo do lodo tratado ainda não foi investigada. Como tratamento de final de linha, a completa destruição da DQO ou de carbono orgânico total, além da formação de nenhum ácido volátil, torna-se indispensável. Por outro lado, no caso de considerar a reutilização dos produtos do tratamento hidrotérmico como fonte de carbono para remoção biológica de fosfato (ou nitrato), condições ótimas de redução de DQO com formação de substratos prontamente biodegradáveis são necessárias.

Além disso, em todos os processos descritos anteriormente, agentes oxidantes foram adicionados, o que provoca um aumento considerável dos custos de processo e uma maior emissão de gases, se comparados com tratamentos hidrotérmicos na ausência de oxigênio. São poucas as publicações em que foram considerados tratamentos hidrotérmicos de lodo em excesso sem oxidantes.

No caso de recuperação de recursos, muitos trabalhos demonstraram que as reações devem ser conduzidas sob condições subcríticas para prevenir a completa degradação dos compostos desejados.

A conversão estrutural do ácido acético monoclorado em ácidos orgânicos biodegradáveis, sob condições subcríticas, foi investigada (Kim *et al.*, 2004b). O ácido acético monoclorado induz efeitos tóxicos a plantas e animais e apresenta alta solubilidade em água e baixa volatilidade. Os resultados demonstraram que a redução de carbono orgânico total variou de 1 a 78%, à temperatura de reação 300 e 350°C e tempos de residência de 7,4 e 57,4 min, respectivamente. Isto implica que os produtos de reação foram convertidos em estruturas moleculares mais simples e de maior degradabilidade com a separação do íon cloro da molécula orgânica, conforme o aumento da temperatura e do tempo de reação. A temperaturas inferiores, o ácido acético monoclorado foi hidrolisado em ácido glicólico. A temperaturas superiores a 300°C, o ácido cítrico foi produzido a partir da desidratação do ácido glicólico e o ácido fórmico a partir da decomposição térmica dos ácidos glicólico e cítrico. A Figura 3.7 apresenta os caminhos de reação.



**Figura 3.7.** Caminho de reação do ácido acético monoclorado, sob condições subcríticas da água. Abreviação AAMC: ácido acético monoclorado (Kim *et al.*, 2004b).



Outros grupos de pesquisa (Kang *et al.*, 2001; Quitain *et al.*, 2001) investigaram a aplicação das reações em água em condições sub e supercríticas como meio de recuperação de aminoácidos, a partir de resíduos de vísceras de peixe e cascas de camarão. Os aminoácidos apresentam uma variedade de aplicações nas indústrias farmacêutica e alimentícia, na nutrição animal e em cosméticos. Como remédio, eles são utilizados no tratamento de muitas doenças, tais como doenças renais, gastrintestinais e dérmicas. Na indústria alimentícia, os aminoácidos são utilizados como enriquecedores de sabor (Quitain *et al.*, 2001).

Os resultados demonstraram que a máxima produtividade foi obtida nas condições de reação de 250°C e respectiva pressão de vapor de saturação (4 MPa). A temperaturas maiores, a produtividade decresce como resultado da rápida taxa de decomposição, comparada com a taxa de produção dos aminoácidos por hidrólise das proteínas. A explicação para a maior produtividade dos aminoácidos a uma temperatura de reação de 250°C encontra-se no fato da água apresentar, nestas condições, o maior valor de produto iônico, favorecendo as reações de hidrólise. Os resultados de balanço de carbono orgânico indicaram a presença de ácidos orgânicos e outros intermediários de reação, tais como peptídeos e lipídeos. Além disso, a máxima produtividade foi obtida a um tempo de reação de 60 min, quando o equilíbrio foi atingido. Em períodos de reação mais longos, a decomposição dos aminoácidos torna-se mais rápida que a sua formação (Kang *et al.*, 2001).

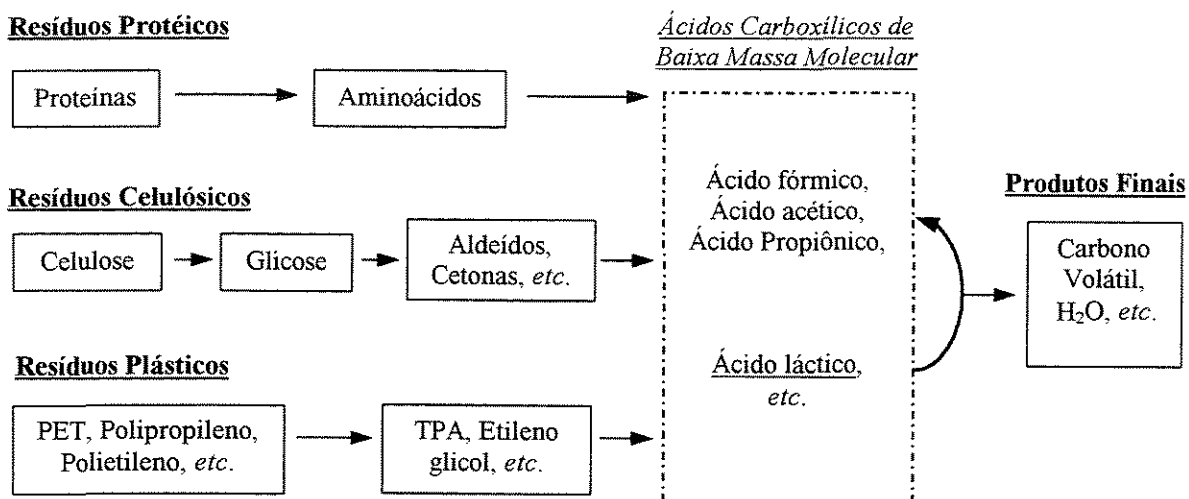
Quitain e colaboradores (2002) reportaram a produção de ácidos carboxílicos de baixa massa molecular a partir do tratamento hidrotérmico de resíduos orgânicos representativos e compostos puros, com e sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Estes ácidos carboxílicos têm sido encontrados como materiais refratários no processo de oxidação de muitos resíduos orgânicos (Luck, 1999) e utilizados como modelos para uma melhor compreensão dos processos de oxidação em água supercrítica (Savage *et al.*, 1995). Os autores utilizaram restos de vísceras de peixe e lodo da estação de tratamento de esgoto doméstico para representar resíduos protéicos. Glicose foi utilizada como modelo para resíduos celulósicos. Ácido tereftálico, monômero utilizado na produção de poli(tereftalato de etileno) (PET), foi escolhido para representar resíduos plásticos.

Os experimentos foram conduzidos a uma faixa de temperatura de 250 a 350°C e respectiva pressão de vapor de saturação. O tempo de reação foi de 30 min para todas as condições de reação.

Os resultados indicaram que o ácido acético era dominante entre diversos ácidos carboxílicos obtidos, os quais incluem o ácido fórmico, propiônico, succínico e láctico. A produção de ácido acético foi favorecida pelo aumento da temperatura de reação, atingindo maior produtividade na presença de oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Além disso, maior quantidade de ácidos orgânicos foram produzidos a partir do esgoto doméstico, se comparados aos resíduos de vísceras de peixe. Os compostos facilmente degradáveis encontrados no esgoto doméstico apresentaram maior contribuição na produtividade de ácidos orgânicos do que as proteínas presentes nas vísceras de peixe.

Os autores também investigaram, do ponto de vista de recuperação de recursos, a produção de ácido láctico a partir do tratamento de diversos resíduos orgânicos (Quitain *et al.*, 2002). O ácido láctico é um dos ácidos orgânicos de maior interesse econômico; é amplamente utilizado nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos. É também considerado como matéria-prima na produção de plásticos biodegradáveis. A máxima produtividade foi obtida a 300°C, sofrendo um decréscimo acentuado quando a temperatura foi aumentada para 350°C, como resultado da rápida degradação em ácidos carboxílicos mais simples, como o ácido acético.

A Figura 3.8 ilustra um esquema geral dos caminhos de reação para a formação de ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, a partir de diversos resíduos orgânicos, baseada nos resultados experimentais e literatura relacionada (Quitain *et al.*, 2002).



**Figura 3.8.** Esquema dos caminhos de reação para a produção de ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, a partir do tratamento hidrotérmico de diversos resíduos orgânicos (Quitain *et al.*, 2002).

### 3.3. A Eutrofização de Rios: Causas e Efeitos

Um ecossistema é formado por populações interdependentes e uma complexa cadeia alimentar, onde materiais são reciclados dentro do sistema. Devido a esta interdependência, o ecossistema exhibe propriedades auto-reguladoras ou homeostáticas que o possibilitam reajustar-se às mudanças naturais ou aquelas provocadas pelo homem. Existem, entretanto, limites para estas propriedades, que devem ser levados em consideração quando efluentes provenientes de processos de tratamento são descartados nos corpos de água. O descarte de pequenas quantidades de efluentes, provido de um fator de diluição apropriado, pode ser considerado como ganho de material, o qual poderia causar nenhum efeito sério e, em alguns casos, pode ser benéfico. Por outro lado, o descarte de grandes quantidades, que excedam os limites de fator de diluição, poderia resultar em quebras no balanço do ecossistema, isto é, um colapso da homeostase da comunidade (Callely *et al.*, 1976).

Os efeitos adversos da descarga excessiva de compostos orgânicos são conhecidos como poluição orgânica. Métodos eficientes de tratamento têm sido aplicados na oxidação da maioria dos resíduos orgânicos e considerados tecnologicamente praticável e economicamente aceitável. Os efluentes, entretanto, ainda contêm nutrientes inorgânicos residuais, tais como nitrogênio (N) e fósforo (P), os quais estão relacionados com a poluição inorgânica, processo também conhecido como eutrofização.

O aumento de nutrientes inorgânicos no ecossistema aquático irá desencadear toda uma cadeia de eventos indesejáveis, que se inicia com um crescimento acelerado de plantas e a florescência de cianobactérias e algas eucarióticas. Um aumento na turbidez da água, resultado de altas concentrações de fitoplâncton, provoca uma redução na penetração da luz até o fundo dos lagos e rios, causando a morte de algumas plantas. A geração fotossintética de oxigênio diminui e a atividade de decomposição das bactérias aumenta, resultando em baixa quantidade de oxigênio dissolvido na água e, conseqüentemente, na morte de peixes, invertebrados e outros animais aquáticos (Seviour *et al.*, 2003).

O consumo de água afetada pela eutrofização provoca sérios problemas médicos, pois algumas cianobactérias são tóxicas. Os sintomas podem ser triviais, tais como distúrbios intestinais e reações alérgicas, mas em alguns casos podem ser bastante sérios, levando até a morte (Seviour *et al.*, 2003; Codd, 1995).

Teoricamente, diferentes circunstâncias podem limitar o crescimento de fitoplânctons, mas, na prática, o controle é principalmente obtido limitando-se a concentração de nutrientes-chaves presentes nos efluentes descartados nas correntes de água. Dentre estes nutrientes, nitrogênio e fósforo são considerados como as principais nutrientes-chaves da eutrofização e ambos devem ser removidos dos efluentes (Callely *et al.*, 1976; Seviour *et al.*, 2003; Converte *et al.*, 1993; Jeon e Park, 2000).

Os fitoplânctons podem utilizar uma ampla variedade de compostos nitrogenados, tanto orgânicos como inorgânicos, como fonte de nitrogênio na síntese de aminoácidos. O fósforo, utilizado nos processos celulares relacionados com a transferência de energia (síntese de ATP) e síntese de ácidos nucleicos, é obtido preferencialmente de fosfatos inorgânicos, na forma de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  (Martínez *et al.*, 1999).

A manutenção de nitrogênio sob concentrações limites tem se mostrado bastante difícil, pois algumas cianobactérias são diazotróficas, isto é, elas são capazes de satisfazer suas necessidades de nitrogênio fixando-o da atmosfera, quando submetidas às condições de baixa concentração de nitrogênio mineral presente na água (Callely *et al.*, 1976; Seviour *et al.*, 2003).

Portanto, o despejo de fósforo nos corpos d'água tem sido considerado mais crítico. Além disso, mesmo pequenos aumentos na concentração de P pode, sob certas condições, resultar na produção de grandes quantidades de material orgânico. Por exemplo, 1 mg de P pode provocar o aumento de 100 mg de material orgânico (Callely *et al.*, 1976).

É necessário reduzir P a níveis muito mais baixos que aqueles requeridos para N e, em alguns casos, estas concentrações em águas naturais são difíceis de serem estabelecidas. Alguns estudos têm demonstrado que as concentrações limite de N e P inorgânicos em rios são de 0,30 mg-N/L e 0,015 mg-P/L, respectivamente. Em reservatórios, estes valores variam para 525  $\mu\text{g-N/L}$  de nitrato e 9  $\mu\text{g-P/L}$  de fosfato. É provável que a concentração

limite de P seja diferente para cada tipo de alga, pois algumas delas tornam-se adaptadas a viver em águas eutrofizadas e apresentam maior necessidade de P (Callely *et al.*, 1976).

### 3.3.1. Fontes de fósforo

Existem muitas fontes de fósforo, tanto naturais como sintéticas, tais como solo e rochas, lixiviação de terras fertilizadas e de áreas de criação de animais, sistemas sépticos e plantas de tratamento de água e efluentes.

Muitas evidências apontam as plantas de tratamento de efluentes industriais e domésticos como as principais fontes de P (Callely *et al.*, 1976; Seviour *et al.*, 2003, Arvin, 1985).

No caso de esgoto doméstico, P é originário de detergentes e excrementos humanos, onde mais de 50% é encontrado solubilizado na urina. Em detergentes, ambos orto-fosfatos e fosfatos condensados são utilizados como construtores para aumentar sua detergência (Callely *et al.*, 1976). Com o objetivo de reduzir a concentração de P nos detergentes e assim, tentar reduzir a contribuição que estes têm na eutrofização, alguns substitutos destes construtores foram investigados. No entanto, dificuldades surgiram em assegurar que estes materiais substitutos fossem inofensivos à saúde e ambientalmente aceitáveis. Além disso, uma máxima redução da concentração de P em detergentes de 2,5% para 1,0% resultaria em uma redução de 8 para apenas 10% da quantidade total de P descartados nos corpos d'água. Isto não seria efetivo para reduzir a eutrofização, uma vez que a maior influência provém dos excrementos fisiológicos do homem e, dependendo das circunstâncias, pode ser suficiente para manter as condições eutróficas (Callely *et al.*, 1976; Converti *et al.*, 1993).

No caso de efluentes industriais, P tem acesso a rios diretamente ou via tratamento de lodo. P é amplamente utilizado nas indústrias. Poli fosfatos são adicionados na água de trocadores de calor, aquecedores e circuitos de resfriamento. A maioria dos efluentes de

indústrias de processamento de materiais biológicos, tais como indústrias alimentícias, têxteis, madeireiras e de couro, contém N e P (Callely *et al.*, 1976).

Uma vez que mudanças na composição dos efluentes primários industriais e domésticos são difíceis, modificações nos processos de tratamento tornam-se necessários com a finalidade de promover uma melhoria na remoção de nutrientes na água tratada e, então, prevenir problemas de eutrofização em corpos d'água.

### ***3.3.2. Métodos de remoção de fósforo***

#### ***Tratamento biológico convencional***

No processo de tratamento biológico convencional, o fósforo insolúvel, o qual corresponde a aproximadamente 10% do total de fósforo, é normalmente removido no decantador primário. Exceto para o fósforo incorporado nas células dos microorganismos, a remoção adicional alcançada no processo é mínima e a máxima eficiência não ultrapassa os 30% (Converti *et al.*, 1993).

Nos últimos 30 anos, muitas modificações no processo convencional têm sido realizadas e estes “novos” processos são chamados de tratamento biológico avançado. Esta tecnologia é projetada para remover poluentes que não são adequadamente removidos nos tratamentos convencionais, os quais podem incluir compostos inorgânicos insolúveis, como é o exemplo de N e P, materiais orgânicos que podem contribuir com a DQO, DBO, cor, gosto e odor, bactérias, vírus, sólidos coloidais que contribuem com a turbidez, e minerais solúveis. Todos estes poluentes podem interferir na subsequente reutilização da água. Os processos de tratamento avançados devem estar focados em aliviar a poluição de corpos receptores de água e em fornecer uma água de qualidade adequada para posterior reuso (Callely *et al.*, 1976; Seviour *et al.*, 2003; Barnard, 1975).

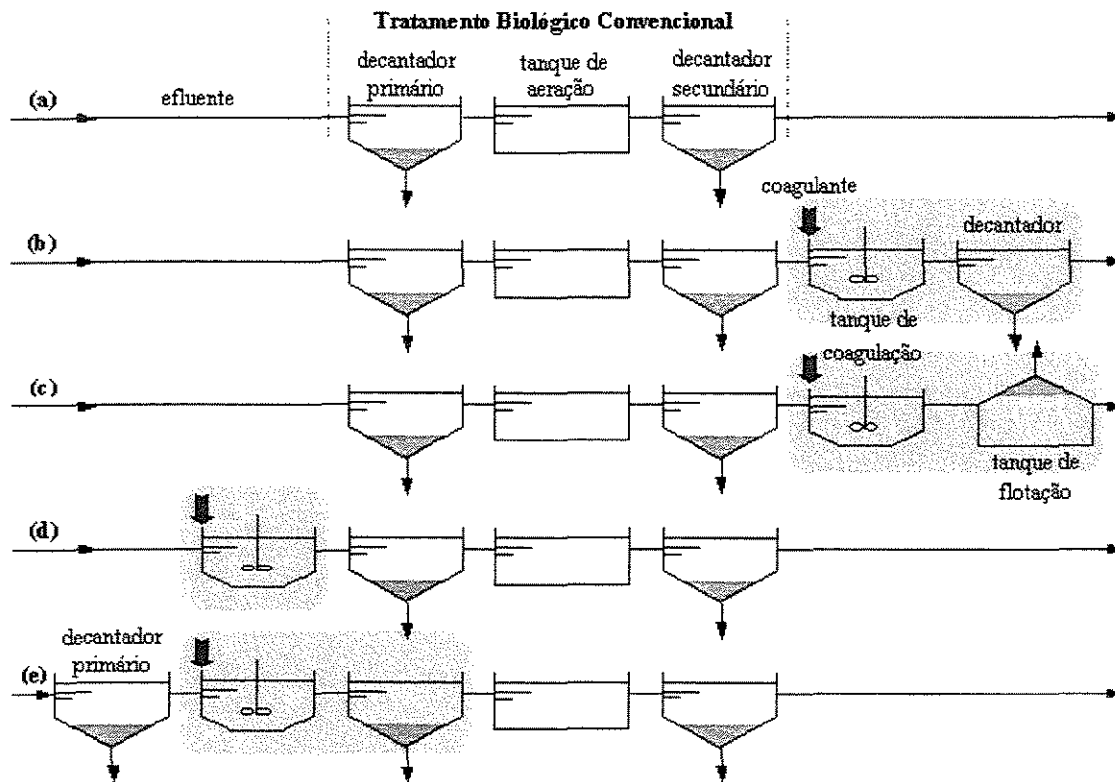
São exemplos de processos avançados de tratamento biológico, utilizados para remoção de fósforo, a precipitação físico-química e o processo conhecido como Remoção Biológica Aprimorada de Fosfato – EBPR, do inglês *Enhanced Biological Phosphate Removal*.

### ***Precipitação físico-química***

Fósforo pode ser precipitado como fosfato insolúvel através da adição de coagulantes, tais como limo (hidrato de cálcio), sulfato de alumínio ou cloreto férrico. Os coagulantes podem ser adicionados em diferentes estágios do processo biológico. O procedimento mais adotado é a adição na água decantada, após o estágio secundário, como mostra a Figura 3.9, esquemas b e c. O fósforo precipitado é removido por subsequente sedimentação ou flotação. A etapa de separação, no entanto, é lenta e, para garantir remoção com concentração final menor que 0,5 mg-P/L, uma etapa adicional de filtração é necessária. Uma alternativa seria adicionar o coagulante antes do decantador primário (Figura 3.9d) ou do tanque de aeração (Figura 3.9e).

Apesar deste processo ser amplamente utilizado e efetivo – remoção de fósforo superior a 90% pode ser atingida adicionando-se 29 mg/L de cloreto férrico (Callely *et al.*, 1976) –, este método apresenta muitas desvantagens, tais como produção de lodo químico com altas concentrações de metais pesados e altos custos para suprimento de coagulantes e posterior descarte do lodo gerado (Converti *et al.*, 1993).





**Figura 3.9.** Precipitação físico-química para remoção de fósforo. Posições alternativas para adição de coagulante: (a) tratamento biológico convencional, (b) e (c) após tratamento secundário, (d) anterior ao decantador primário, e (e) anterior ao tanque de aeração (Callely *et al.*, 1976).

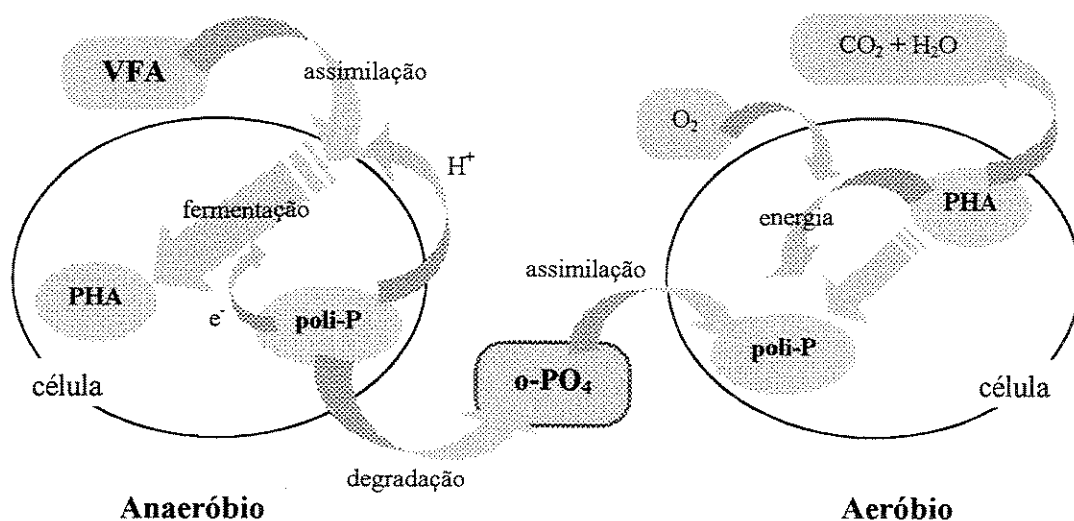
### *Processo de Remoção Biológica Aprimorada de Fosfato*

O processo conhecido como Remoção Biológica Aprimorada de Fosfato (EBPR), é atualmente considerado como um dos meios mais econômicos de se obter os níveis de concentração de fosfato requeridos (Seviour *et al.*, 2003; Converti *et al.*, 1993; Jeon e Park, 2000).

Desde a primeira publicação a respeito da remoção biológica de fosfato, em 1959, inúmeros estudos têm sido desenvolvidos para melhor compreensão dos mecanismos do processo EBPR e obtenção de uma remoção estável e eficiente de fosfato.

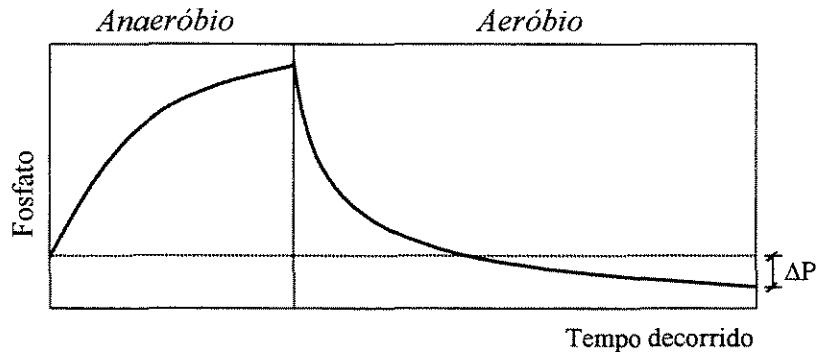
Muitos modelos empíricos têm sido propostos na tentativa de explicar as reações químicas que ocorrem nas células dos microorganismos (Mino *et al.*, 1998; Seviour *et al.*, 2003). Apesar dos modelos diferirem em certos aspectos, existe uma concordância geral de que a remoção de fosfato é obtida com sucesso quando as condições anaeróbias e aeróbias são alternadas no processo biológico. Além disso, os modelos mais aceitos descrevem que, para induzir a remoção biológica de fosfato, é necessária a presença de alguns ácidos orgânicos voláteis, principalmente o ácido acético e propiônico, os quais são utilizados como fontes de carbono (Comeau *et al.*, 1986; Arun *et al.*, 1988; Hood e Randall, 2001).

Nas condições anaeróbias, alguns microorganismos heterotróficos, conhecidos como organismos acumuladores de fosfato, degradam os grânulos intracelulares de polifosfato (poli-P) na forma de orto-fosfato ( $\text{o-PO}_4$ ) e liberam-no no seio do líquido (Figura 3.10). Este processo de degradação gera trifosfato de adenosina (ATP), utilizado pelos microorganismos como fonte de energia para rápida assimilação dos ácidos orgânicos voláteis (Mino *et al.*, 1998). Estes ácidos não são utilizados no crescimento das células, mas são fermentados para sintetizar ácido poli-3-hidroxi alcanóico (PHA). PHA é um composto de estocagem intracelular que apresenta diferentes composições químicas, dependendo do tipo de ácido orgânico volátil assimilado (Seviour *et al.*, 2003).



**Figura 3.10.** Principais mecanismos intracelulares sugeridos para o processo EBPR, nas condições anaeróbias e aeróbias.

No estágio anaeróbio, então, os níveis de PHA na biomassa aumentam, em paralelo com a diminuição da concentração de poli-P intracelular e aumento dos níveis de fosfato no seio do líquido, como mostra a Figura 3.11.



**Figura 3.11.** Diagrama do perfil de concentração de fosfato no seio do líquido em um processo EBPR.

Uma vez que PHA é um polímero reduzido, sua síntese requer uma força redutora. Existem dois possíveis modelos bioquímicos que explicam a origem da força redutora, o modelo de Comeau-Wentzel e o de Mino. O modelo de Comeau-Wentzel (Comeau *et al.*, 1986; Wentzel *et al.*, 1986) sugere que, sob condições anaeróbias, o ácido acético é consumido pela célula e parcialmente oxidado na forma de acetil-CoA, cuja energia para esta conversão vem da hidrólise de poli-P. Acetil-CoA é então convertido em PHA. A força redutora requerida, na forma de NADH, é obtida circulando-se parte do acetil-CoA através do ciclo do ácido tri-carbônico (ciclo TCA). Por outro lado, o modelo de Mino (Arun *et al.*, 1988; Mino *et al.*, 1994) sugere que glicogênio, um composto de estocagem intracelular sintetizado aerobiamente, é catabolizado anaerobiamente através do caminho de Embden-Meyerhof-Parnas (EMP), para gerar elétrons utilizados na síntese de PHA.

Nas condições aeróbias subsequente, onde fontes de carbono externo estão escassas, os microorganismos utilizam os compostos de estocagem PHA como fontes de carbono e energia, necessárias para conduzir o crescimento e a manutenção celulares. Além disso, poli-P é sintetizado em excesso aos níveis normalmente requeridos para satisfazer a demanda metabólica (Figura 3.10). Esta síntese resulta no consumo de fósforo presente no

seio do líquido em quantidades maiores que aqueles liberados nas condições anaeróbias. Uma remoção líquida de fosfato é então obtida (Figura 3.11)

Os organismos acumuladores de fosfato apresentam uma vantagem seletiva sobre outras populações de bactérias, na competição de substratos orgânicos, sob condições anaeróbias (Seviour *et al.*, 2003; Satoh *et al.*, 1996). Os organismos acumuladores de fosfatos são dominantes, pois são os únicos capazes de crescer aerobiamente na ausência de fontes externas de carbono e energia, utilizando apenas PHA acumulado anaerobiamente. Além disso, estes microorganismos apresentam capacidade de assimilar substratos e estocar energia e carbono a uma taxa maior que a sua taxa de crescimento (van Loosdrecht *et al.*, 1997; Majone *et al.*, 1999).

Comeau e colaboradores (1986) e Jardin e Pöpel (1996) demonstraram que a síntese de poli-P e o consumo de fosfato é acompanhado pelo consumo simultâneo dos cátions metálicos  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  em razões molares em torno de 0,3 M- $Mg^{2+}$ /M-P, 0,26 M- $K^+$ /M-P e 0,06 M- $Ca^{2+}$ /M-P. A função destes cátions nas células das bactérias é neutralizar cargas negativas do poli-P e ativar enzimas sintetizadores do mesmo.

A maioria dos pesquisadores tem investigado os mecanismos do processo EBPR induzidos por acetato. No entanto, a importância de outros tipos de substratos, além dos ácidos orgânicos voláteis, na proliferação de organismos acumuladores de fosfato ainda não é clara.

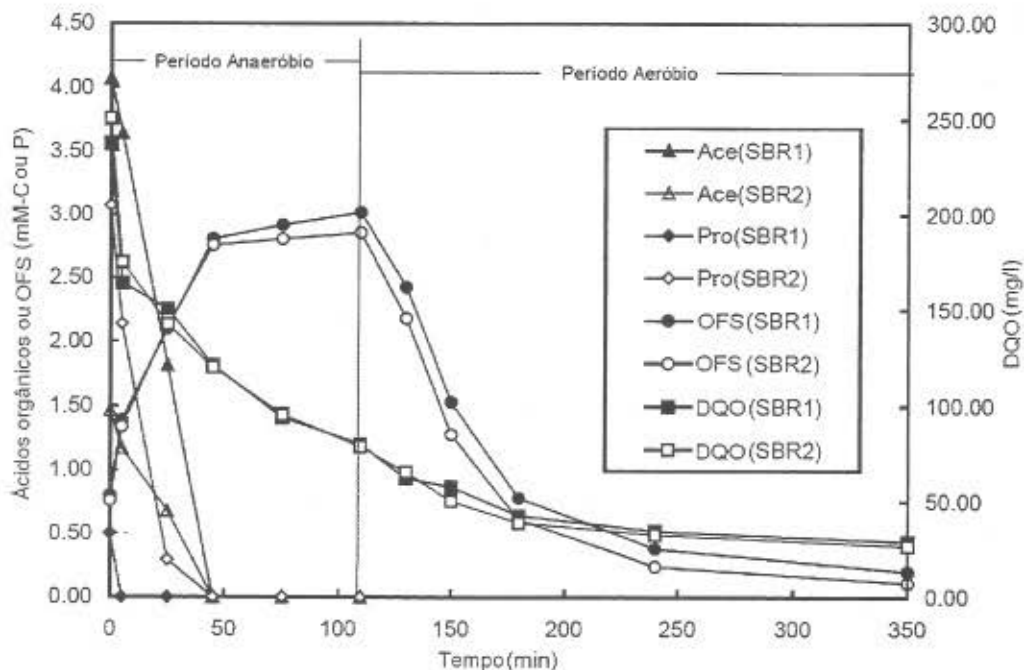
Dentre todos os substratos orgânicos, glicose é um dos que podem ser metabolizados pela maioria dos microorganismos, para obtenção de energia. Alguns pesquisadores, no entanto, acreditam que a glicose causa efeitos negativos no processo EBPR. Cech e Hartman (1993) demonstraram que a remoção de fosfato é deteriorada quando o reator biológico é alimentado com uma mistura de ácido acético e glicose. Os autores atribuíram o colapso do processo à predominância de outros tipos de bactérias, as “bactérias-G”, induzidas pela presença de glicose no efluente. As bactérias-G são capazes de utilizar glicose sem a necessidade de liberar fosfato, sob condições anaeróbias, e, conseqüentemente, não acumulam poli-P sob condições aeróbias. Estas bactérias podem dominar sobre as acumuladoras de fosfato na competição por alimento, uma vez que não é necessário sintetizar poli-P.

Por outro lado, os resultados obtidos por Jeon e Park (2000) indicaram que um sistema de reatores em batelada em série, em operação a longo prazo e suprido com glicose como única fonte de carbono, alcançou eficiência de remoção próxima de 100%. Os autores mostraram que o sistema EBPR era composto por dois tipos de microorganismos, os produtores de ácido láctico e os acumuladores de poli-P. Na primeira etapa, os microorganismos produtores de ácido láctico acumulam rapidamente, dentro de suas células, glicose na forma de glicogênio. O ATP necessário para a estocagem de glicogênio é rapidamente suprido pela formação de lactose através do processo de glicólise, e não através do consumo de poli-P. As bactérias acumuladoras de ácido láctico são facultativas e podem competir com outras bactérias acidogênicas, uma vez que o acúmulo de glicogênio é mais rápido que o processo de fermentação de glicose para formação de ácidos orgânicos voláteis. Na subsequente etapa, as bactérias acumuladoras de poli-P convertem lentamente o ácido láctico produzido em PHA e consomem fosfato do meio. Uma remoção biológica de fosfato é, então, obtida.

Procedimentos operacionais específicos para manter uma boa performance dos processos EBPR, quando glicose é utilizada como substrato dominante foram estabelecidos (Wang *et al.*, 2002). Os autores demonstraram que longos períodos anaeróbios, altas concentrações de glicose na alimentação e curtos períodos aeróbios com baixa concentração de oxigênio dissolvido são essenciais para manter a estabilidade do processo EBPR.

Os efeitos de alguns substratos de baixa massa molecular sobre a liberação de fosfato em condições anaeróbias foram investigados (Satoh *et al.*, 1996). Experimentos em batelada foram conduzidos, utilizando lodo ativado da parte final da região aeróbia de uma planta piloto da universidade. Os substratos testados foram acetato, propionato, malato, lactato, piruvato e succinato. Os resultados mostraram que succinato, piruvato e lactato desapareceram do sobrenadante nos primeiros cinco minutos após a injeção do substrato, enquanto que a maior parte do acetato e propionato foram consumidos após uma hora de injeção. Em comparação com outros substratos, o consumo de malato foi o mais lento. A máxima liberação de fosfato foi obtida com acetato e propionato, seguido de lactato, succinato, malato e piruvato.

Os efeitos de diferentes proporções de ácido acético e propiônico na eficiência do processo EBPR foram investigados (Chen *et al.*, 2004). Dois sistemas de reatores em batelada foram alimentados com efluente doméstico e operados com três ciclos de oito horas cada, por dia. Cada ciclo consistia de um período anaeróbio de duas horas, um aeróbio de quatro horas e o tempo restante foi utilizado para manutenção, decantação e descanso. Em um dos sistemas (SBR1), o efluente foi enriquecido com ácido propiônico e acético a uma proporção molar de carbono de 0,16 e, no outro sistema (SBR2), a uma proporção de 2,06. Os resultados indicaram que ambos os ácidos foram completamente consumidos dentro dos primeiros 45 min do estágio anaeróbio (Figura 3.12). Durante o estágio anaeróbio, orto-fosfato solúvel foi liberado, onde 90 e 95% do total ocorreu nos primeiros 45 min do primeiro e segundo sistema, respectivamente. Após este período de tempo, todo o substrato já havia sido consumido e a liberação de fosfato se deu lentamente, provavelmente através de um caminho alternativo àquele por consumo de ácidos orgânicos e biossíntese de PHA.



**Figura 3.12.** Perfis de variação de ácidos orgânicos voláteis, orto-fosfato solúvel (OFS) e DQO nos sistemas de reator em batelada, SBR1 e SBR2. Abreviações Ace: ácido acético; Pro: ácido propiônico (Chen *et al.*, 2004).

No subsequente estágio aeróbio, orto-fosfato solúvel foi rapidamente consumido nos primeiros 30 min. Aproximadamente 55 e 60% do orto-fosfato foi consumido neste período de tempo, nos sistemas SBR1 e SBR2, respectivamente. A razão média entre o consumo de orto-fosfato e sua liberação foi de 1,29 nos sistema SBR1 e 1,36 no SBR2. A partir destes resultados, torna-se claro que, para o cultivo de biomassa em longo prazo, quanto maior for a liberação de orto-fosfato no estágio anaeróbio, maior será o consumo deste no estágio aeróbio. Além disso, o sistema enriquecido com ácido propiônico mostrou maior eficiência – 87,3% de remoção de fosfato no SBR2 e 76,9% no SBR1.

A partir destes resultados, torna-se claro a importância dos ácidos orgânicos voláteis na eficiência dos processos EBPR. Estes ácidos, porém, estão presentes em concentrações insuficientes nos efluentes industriais e domésticos, para se obter uma remoção estável de fosfato. Além disso, a concentração de substrato prontamente biodegradável, os quais podem ser facilmente fermentados em ácido acético sob condições anaeróbias, também é bastante baixa. Com o objetivo de obter uma remoção biológica de fosfato estável, o desenvolvimento de um novo sistema de tratamento faz-se necessário.

# CAPÍTULO 4

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1. Material

Lodo em excesso, obtido de uma indústria de processamento de peixe, localizado na Província de Aichi (Japão), foi utilizado como matéria-prima. Nesta indústria, um tradicional alimento japonês é feito a partir de mariscos e peixes, tais como sardinha. Nenhum tipo de condimento químico é adicionado no processamento. O lodo é caracterizado pelo seu alto conteúdo orgânico. Além disso, o efluente tratado na indústria não inclui o esgoto sanitário produzido nela, o qual é levado à estação de tratamento de esgoto municipal. Dez toneladas por mês de lodo em excesso (82% de umidade) são produzidas, no qual a concentração de sólidos suspensos (SS) varia de 16000 a 24000 mg-SS/L.

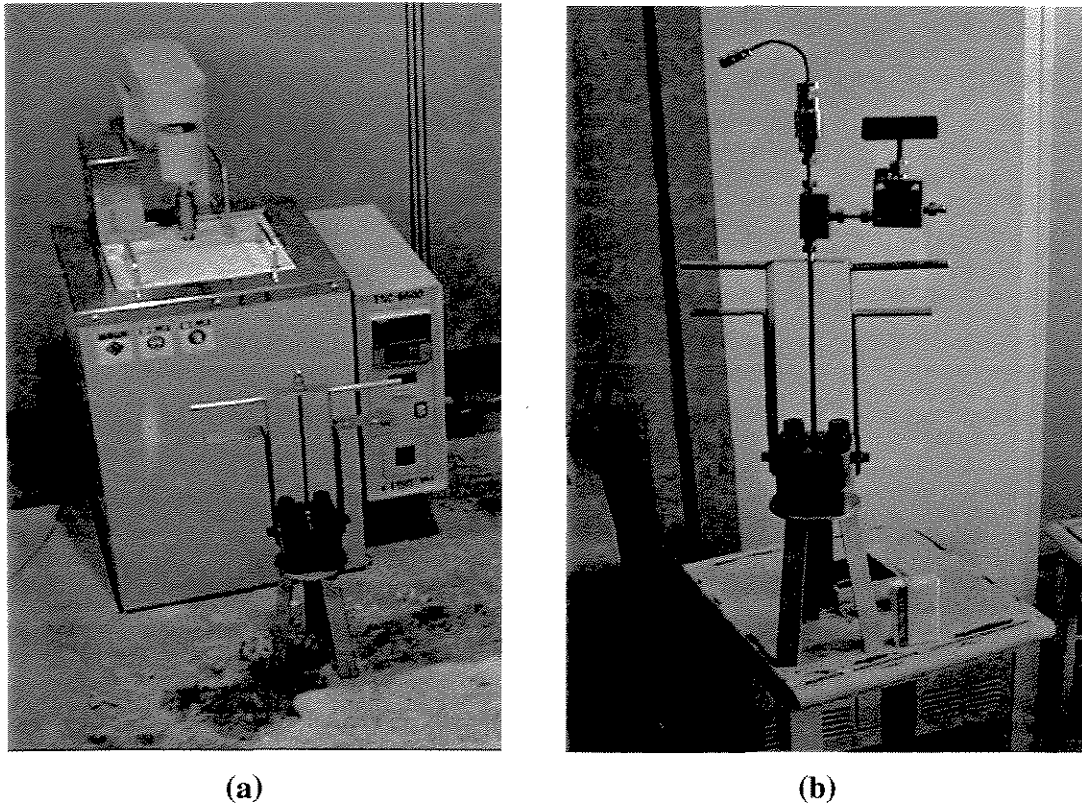
Lodo ativado de um reator aeróbio de um processo EBPR foi utilizado como inóculo nas análises de qualidade da água e nos testes de liberação de fosfato. As concentrações de SS, SSV e fósforos totais foram de 2100 mg-SS/L, 1850 mg-SSV/L e 54 mg-P/L, respectivamente. O lodo ativado foi obtido da estação de tratamento de esgoto da cidade de Toyohashi.

Todos os solventes utilizados nas análises dos produtos foram adquiridos da Wako Pure Chemical Industry, Ltd. (Osaka, Japão), com grau mínimo de pureza de 95%.



## 4.2. Aparelhagem e Metodologia para o Tratamento Hidrotérmico

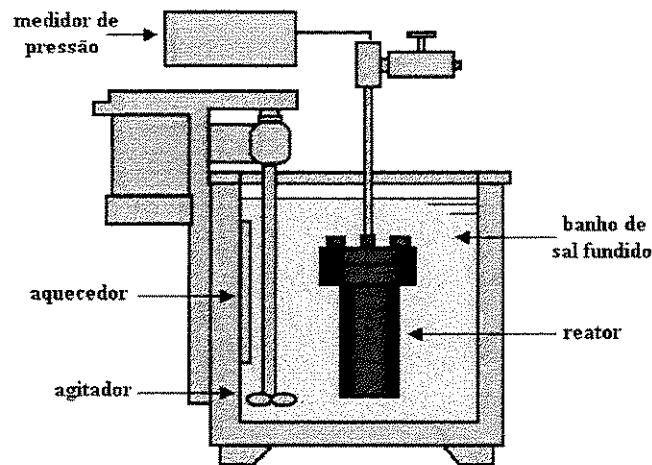
As reações hidrotérmicas foram realizadas em um sistema de reator em batelada (TSC-006, Taiatsu Glass Corp.), ilustrado na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Sistema de reator em batelada: (a) banho de sal fundido e reator; (b) reator e sistema de válvulas, em comparação de tamanho com uma embalagem de cigarro.

A Figura 4.2 mostra um esquema do sistema utilizado, o qual consiste basicamente de um reator, agitador, aquecedor, medidor de pressão e banho de sal fundido. O banho de sal fundido contém uma mistura de nitrato de potássio e nitrato de sódio. O vaso do reator é feito de Hastelloy C22, uma liga metálica de Ni, Cr, Mo e outros, e apresenta um volume interno total de 66 cm<sup>3</sup>. As condições máximas de operação do reator são de 450°C e 45 MPa (Quitain *et al.*, 2001). Leva-se aproximadamente sete minutos para elevar a

temperatura, no interior do reator, de 20 a 400°C, o qual varia de acordo com a temperatura de reação desejada (Kim *et al.*, 2003).



**Figura 4.2.** Diagrama do sistema de reator em batelada.

Previamente às reações, o lodo em excesso foi lavado com água de torneira sem cloro, por duas vezes, para se obter lodo puro. Uma centrífuga refrigerada de alta velocidade (RS-206, Tomy Corp.) foi utilizada neste pré-tratamento, sob condições operacionais de 5000 rpm e 5 min. A concentração de sólidos suspensos foi, então, ajustada para 22.000 mg-SS/L.

O lodo em excesso foi tratado nas condições de reação listadas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Condições reacionais para o tratamento de lodo em excesso

T (°C)	P (MPa)
200	1.8
250	4.0
300	9.0
350	17.0
400	30.0

Nas condições abaixo do ponto crítico (374,0°C e 22,1 MPa), pressões de vapor de saturação da água, na temperatura específica, foram selecionadas para reações na fase líquida. A quantidade de amostra inicial foi calculada a partir das condições de reação desejadas, seguindo a Equação 4.1.

$$m_{amostra} = \frac{V_{reator}}{V'} \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde  $m_{amostra}$  é a quantidade da amostra inicial utilizada em cada corrida,  $V_{reator}$ , o volume do reator (66 cm<sup>3</sup>) e  $V'$ , o volume específico da água à temperatura e pressão desejadas, obtido de tabelas de vapor. Os valores de  $m_{amostra}$  e  $V'$  utilizados neste trabalho estão listados no Apêndice A, Tabela A1.

Em cada ensaio, a amostra foi colocada no reator, o qual foi selado e o ar residual foi purgado utilizando gás nitrogênio puro. O reator foi, então, imerso no banho de sal pré-aquecido na temperatura desejada, durante um tempo de reação pré-determinado. Decorrido o tempo de reação, o reator foi imediatamente mergulhado em um banho de água fria para trazê-lo rapidamente à temperatura ambiente e, assim, efetivamente cessar qualquer reação em andamento. O tempo de reação foi definido como o tempo decorrido a partir do instante em que o reator foi imerso no banho de sal pré-aquecido até o instante em que foi transferido ao banho de água fria. O tempo de reação foi fixado em 10 minutos, para todas as condições de temperatura e pressão utilizadas.

### 4.3. Métodos Analíticos

Para avaliação dos produtos, as seguintes análises foram realizadas:

- ❑ *Ácidos Orgânicos* foram determinados utilizando-se um sistema composto pelos seguintes módulos: bomba de HPLC (LC-10AD, Shimadzu Corp.), duas colunas de exclusão iônica (Shim-Pack SCR-102H, Shimadzu Corp.) e um detector de eletrocondutividade (CDD-6A, Shimadzu Corp.). Os ácidos orgânicos que podem ser analisados neste sistema são aqueles que apresentam constante de dissociação (pKa) entre 2 e 5 e número de átomos de carbono menores que cinco (Quitain *et al.*, 2002). São exemplos os ácidos carboxílicos alifáticos, hidroxi-carboxílicos e ceto-carboxílicos. Neste trabalho, as concentrações dos seguintes ácidos carboxílicos foram analisadas: acético, acrílico, cítrico, fórmico, glicólico, láctico, málico, propiônico e succínico. Uma solução padrão foi utilizada para calibração dos tempos de retenção e das áreas dos picos de cada ácido. Esta solução foi preparada utilizando-se uma concentração pré-determinada de 0,1 g/L de cada ácido.
- ❑ *Carbono Orgânico Total e Carbono Orgânico Dissolvido* foram medidos através de dois analisadores de carbono orgânico total (TOC-VE, Shimadzu Corp., para o total e TOC-5000A, Shimadzu Corp., para o dissolvido).
- ❑ *Demanda Química de Oxigênio (DQO)* foi determinada através de um sistema composto por um reator de DQO (P/N 45600-00, HACH Corp.) e um espectrofotômetro (DR/3000, HACH Corp.). As medidas de DQO foram feitas com dicromato e não com permanganato, para garantir um correto balanço de massa nos cálculos de fracionamento de DQO, tal como sugerido por Henze *et al.* (1995).
- ❑ *Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>)* foi determinada utilizando-se incubadoras de DBO (BOD Tester 200F, Taitec Corp.), segundo o método padrão (American Public Health Association, 1995).

- ❑ *Testes de respirometria* foi realizado de acordo com o método descrito por Kappeler e Gujer (1992).
- ❑ *Sólidos Suspensos (SS)* e *Sólidos Voláteis Suspensos (SSV)* foram analisados segundo o método padrão (American Public Health Association, 1995).

Todas as análises foram realizadas em triplicatas. Os valores experimentais e seus respectivos desvios padrões encontram-se listadas no Apêndice A.

Previamente às análises de ácidos orgânicos e carbono orgânico dissolvido, todas as amostras foram filtradas e as partes sólidas descartadas, utilizando-se seringas e papéis de filtro com tamanho de poro de 0,45 µm.

Carbono orgânico particulado e gaseificado foram calculados a partir dos valores de carbono orgânico total e dissolvido medidos, conforme Equações 4.2 e 4.3.

$$\textit{Particulado} = \textit{Total} - \textit{Dissolvido} \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$\textit{Gaseificado} = [\textit{Total}]_o - [\textit{Total}]_i \quad (\text{Equação 4.3})$$

O subscrito *o* é referente ao lodo antes do tratamento e *i* ao lodo após o tratamento hidrotérmico.

Para avaliação dos resultados, algumas definições foram adotadas.

A porcentagem de sólidos remanescentes foi definida como a razão entre SSV do lodo após o tratamento hidrotérmico e SSV do lodo antes do tratamento (Equação 4.4). Esta razão foi utilizada para avaliar a porcentagem de material orgânico remanescente na fase sólida após o tratamento.

$$\% \textit{Sólidos Remanescentes} = \frac{[\textit{SSV}]_i}{[\textit{SSV}]_o} \times 100 \quad (\text{Equação 4.4})$$

A solubilização foi definida conforme a Equação 4.5. Esta razão foi utilizada para avaliar a porcentagem de carbono orgânico sólido presente na matéria-prima que é transferida para a fase líquida após o tratamento hidrotérmico.

$$\% \text{Solubilização} = \frac{[\text{Dissolvido}]_i - [\text{Dissolvido}]_o}{[\text{Particulado}]_o} \times 100 \quad (\text{Equação 4.5})$$

A biodegradabilidade foi definida como a razão entre a DBO e a DQO da amostra (Equação 4.6). Esta razão foi utilizada para avaliar o grau de formação de substratos prontamente e lentamente biodegradáveis em relação à decomposição de compostos não biodegradáveis.

$$\text{Biodegradabilidade} = \frac{[\text{DBO}_5]_i}{[\text{DQO}]_i} \quad (\text{Equação 4.6})$$

A redução da DQO total foi definida conforme a Equação 4.7. Esta equação foi utilizada para avaliar porcentagem da DQO da matéria-prima que é removida após o tratamento hidrotérmico.

$$\text{Redução da DQO} = 1 - \frac{[\text{DQO}]_i}{[\text{DQO}]_o} \quad (\text{Equação 4.7})$$

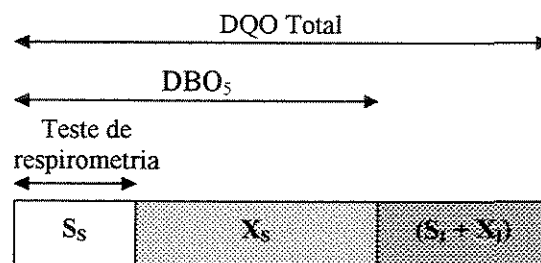
#### 4.4. Caracterização da DQO Total

A caracterização da DQO total foi obtida a partir das seguintes frações, definidas por Gujer *et al.* (1995) e Henze *et al.* (1995):

- *Substratos prontamente biodegradáveis* ( $S_S$ ): esta fração representa a somatória da DQO solúvel que é diretamente fermentada pelos microorganismos heterotróficos e os produtos deste processo de biodegradação, como, por exemplo, o ácido acético. A fração de  $S_S$  é obtida através dos testes de respirometria.
- *Substratos lentamente biodegradáveis* ( $X_S$ ): esta fração é formada por moléculas de alto peso molecular, substratos orgânicos coloidais e particulados, os quais precisam sofrer hidrólise extracelular antes de serem degradados pelos microorganismos. Os produtos da hidrólise são fermentados pelos microorganismos heterotróficos. A fração de  $X_S$  é calculada pela diferença entre os valores da  $DBO_5$  e de  $S_S$ .
- *Compostos não biodegradáveis* ( $S_I + X_I$ ): esta fração inclui os materiais orgânicos inertes solúveis ( $S_I$ ) e particulados ( $X_I$ ). Estes compostos não podem ser degradados no tratamento biológico e são encontrados na água tratada – no caso do  $S_I$  – ou junto com o lodo – no caso do  $X_I$ . A fração ( $S_I + X_I$ ) é obtida a partir da Equação 4.7.

$$DQO\ Total = S_S + X_S + (S_I + X_I) \quad (\text{Equação 4.7})$$

Esta caracterização pode ser melhor visualizada na Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Diagrama esquemático da composição da DQO total: as frações utilizadas neste trabalho e seus respectivos métodos analíticos.

#### 4.5. Ensaio de Liberação de Fosfato

Para os ensaios de liberação de fosfato em condições anaeróbias, lodo em excesso submetido ao tratamento hidrotérmico foi utilizado como fonte de carbono.

Previamente aos ensaios, foi determinada a quantidade de fosfato total nas células dos inóculos, segundo o método padrão (American Public Health Association, 1995). A determinação de fosfato total é necessária para se realizar os testes de liberação de fosfato, pois sua concentração deve ser maior que o valor mínimo (0,02 mg-P/mg-SSV), um indicativo de que os microorganismos possuem fósforo excedente em suas células.

O lodo em excesso tratado foi, então, diluído. Esta diluição é necessária, pois a alta concentração dos ácidos acético e propiônico no lodo tratado causaria uma rápida exaustão do poli-P intracelular e a habilidade de utilizar outros substratos prontamente e lentamente biodegradáveis não poderia ser investigada. Estes substratos foram previamente determinados através dos testes de respirometria e DBO<sub>5</sub>, conforme descrito na Seção 4.4. O fator de diluição foi calculado de forma a obter uma concentração final de 100 mg-DBO<sub>5</sub>/L de lodo tratado. Neste caso, a concentração de ácidos acético e propiônico seria suficiente para liberar apenas 5% do fósforo total contido nos inóculos. Estas concentrações foram calculadas a partir da relação de que 1,0 mg-DQO é consumido para liberar 0,4 mg-P (Arun *et al.*, 1988).

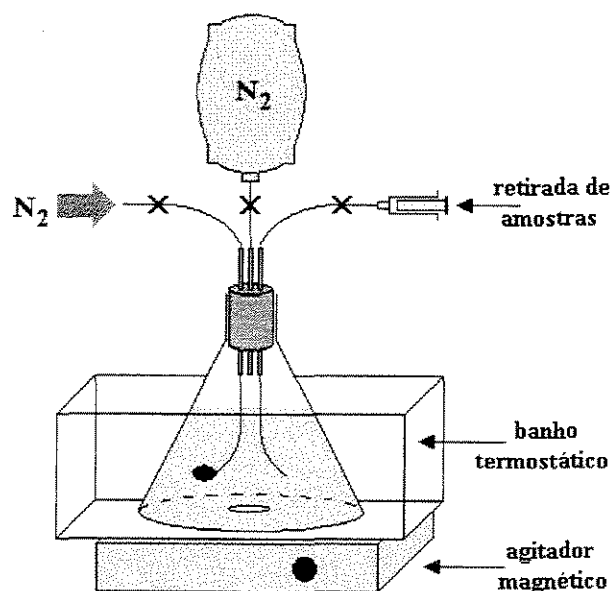
Um ensaio de controle também foi realizado, utilizando-se acetato de sódio como única fonte de carbono, com a finalidade de verificar a atividade do lodo ativado. Neste teste, o acetato de sódio foi diluído na mesma concentração dos testes com as outras amostras, ou seja, 100 mg-DBO<sub>5</sub>/L. Para o cálculo, foi considerado que o valor da DBO representa 90% do valor da Demanda Teórica de Oxigênio, cujo valor para o acetato é de 0,78 g-O<sub>2</sub>/g-acetato de sódio.

Um volume total de 300 mL da mistura de lodo em excesso tratado e inóculo foi transferido para o frasco do sistema apresentado na Figura 4.4. O ar no interior do frasco foi substituído por gás nitrogênio puro e o frasco selado. Neste instante, o teste de liberação de fosfato foi iniciado e as amostras foram retiradas em intervalos de tempos prescritos. As



amostras foram retiradas durante um período total de três horas, pois em um processo EBPR as condições anaeróbias são mantidas por 2 a 3 horas e as subseqüentes condições aeróbias por 6 a 8 horas.

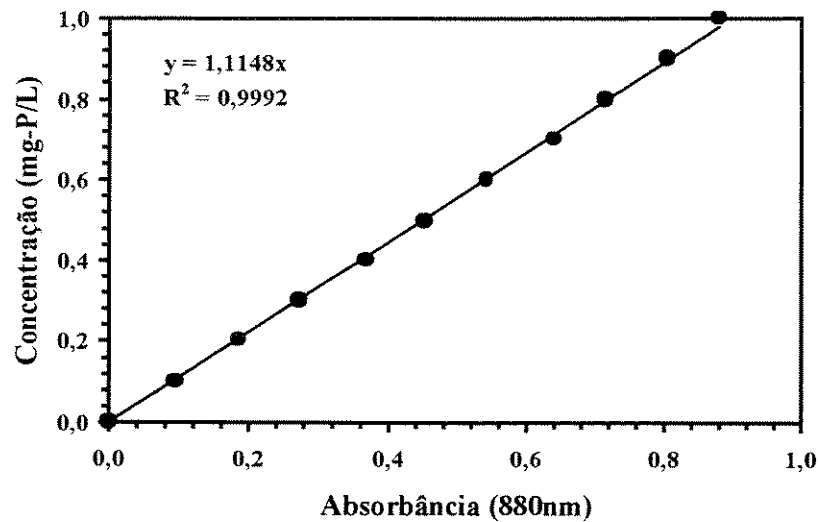
A solução foi misturada por um agitador magnético e mantida em temperatura constante de 20°C durante todo o experimento.



**Figura 4.4.** Figura esquemática da aparelhagem utilizada nos ensaios de liberação de fosfato em condições anaeróbias.

As amostras foram, então, filtradas utilizando-se seringas e papéis de filtro com tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . As concentrações de fosfato solúvel e ácido acético foram determinadas. A concentração de fosfato solúvel foi determinada segundo o protocolo de *American Public Health Association* (1995).

A Figura 4.5 representa a curva de calibração utilizada para a determinação da concentração de fosfato total e solúvel.



**Figura 4.5.** Curva de calibração para determinação da concentração de fosfato.

A curva foi obtida utilizando-se uma solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , a uma concentração de 2 mg-P/L, e medidas através de um espectrofotômetro (DR/3000, HACH Corp.), a um comprimento de onda de 880 nm. Previamente à preparação da solução, o composto foi mantido em um estufa a  $110^\circ\text{C}$ , durante 5 horas.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Avaliação do Tratamento Hidrotérmico

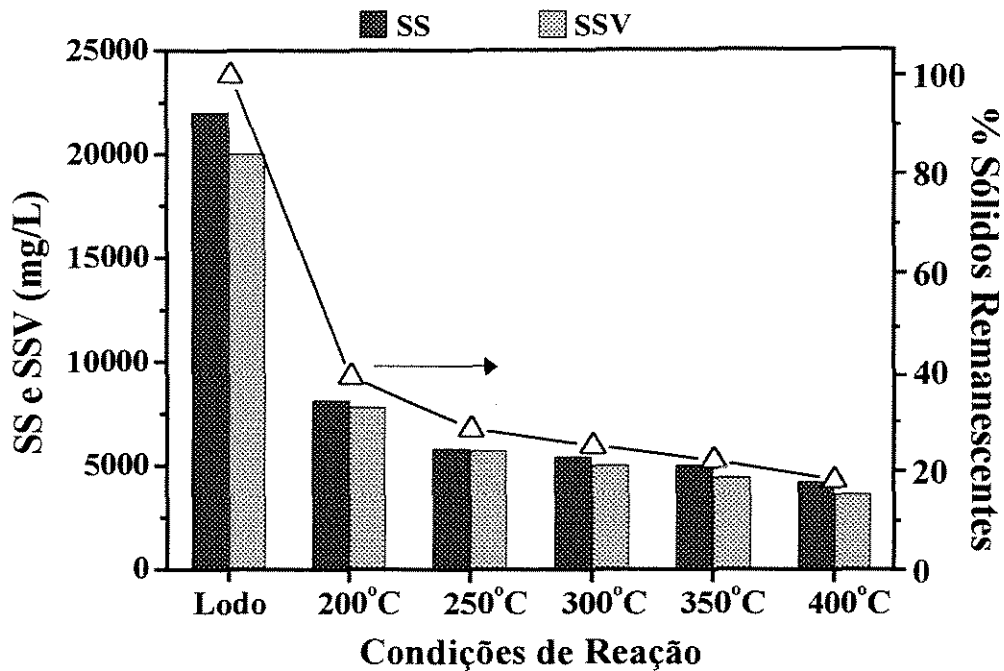
Nesta seção, a discussão é focada nos seguintes aspectos do lodo em excesso tratado por reações hidrotérmicas: (1) solubilização do carbono orgânico particulado; (2) aumento da biodegradabilidade; (3) mudança no conteúdo da DQO total; e (4) produção de ácidos orgânicos voláteis, importantes fontes de carbono para o processo EBPR.

A faixa de temperatura de reação utilizada nos experimentos foi de 200 a 400°C e a pressão foi a pressão de vapor de saturação correspondente (1,8 a 30,0 MPa). O tempo de reação foi mantido a 10 min para todas as condições.

A Figura 5.1 mostra as variações nas concentrações dos sólidos suspensos (SS) e sólidos suspensos voláteis (SSV) do lodo em excesso antes e depois do tratamento. A porcentagem de sólidos remanescentes também está ilustrada.

A concentração de SS do lodo antes do tratamento foi ajustada para 22.000 mg-SS/L. Deste total, 91% é representada por SSV (= 20.000 mg-SSV/L), o que implica que o lodo é composto por altas concentrações de compostos orgânicos, como já era esperado, pois se trata de lodo de uma indústria alimentícia que não utiliza condimentos químicos em seu processo, resultando em baixas concentrações de compostos inorgânicos.

A uma temperatura de reação de 200°C, as concentrações de SS e SSV sofreram uma substancial redução para 8150 e 7800 mg/L, respectivamente, e os sólidos remanescentes somaram apenas 39% do valor inicial. Em outras palavras, mesmo a temperaturas de reação moderadas, o lodo sofreu uma grande solubilização através de reações de hidrólise e/ou despolimerização.



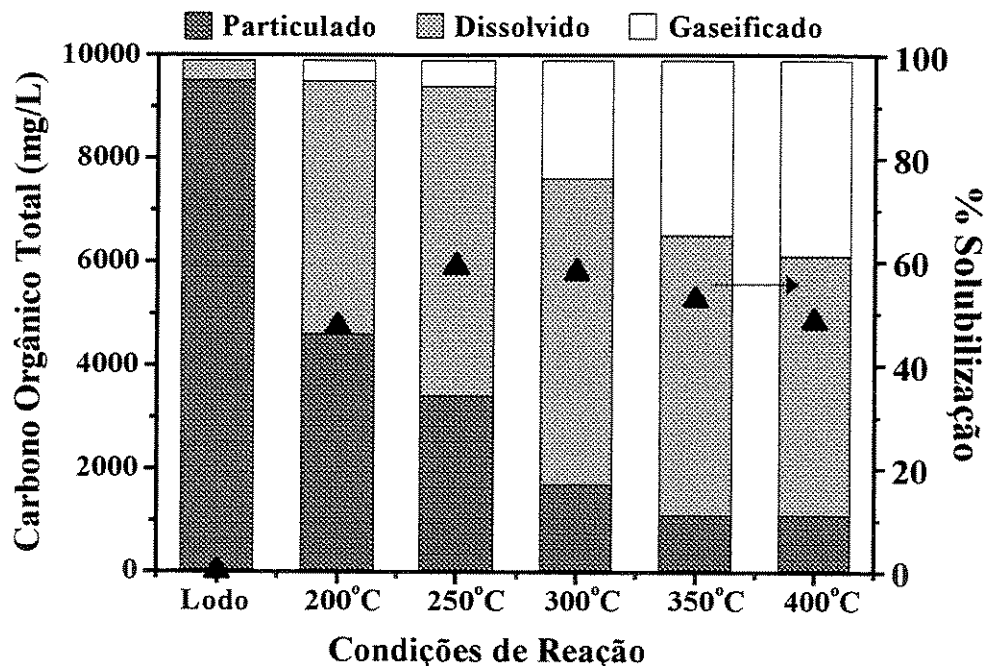
**Figura 5.1.** Variações nas concentrações de SS e SSV do lodo antes e depois do tratamento hidrotérmico. A porcentagem de sólidos remanescentes também está ilustrada.

Conforme a temperatura foi aumentada para 250°C, as concentrações de SS e SSV sofreram um decréscimo para 5800 e 5700 mg/L, respectivamente, com 28,5% de sólidos remanescentes. A temperaturas de reação superiores a 300°C, estas concentrações continuaram a diminuir, embora em proporção menor, como resultado do progresso das reações hidrotérmicas. SS variou de 5400 a 4200 mg-SS/L e SSV de 5000 a 3600 mg-VSS/L, na faixa de temperatura de 300 a 400°C. A quantidade de sólidos remanescentes chegou a 18% a 400°C, o que indica que 82% dos sólidos presentes no lodo antes do tratamento foram solubilizados. Com estes resultados, pode-se concluir que o lodo não sofre completa solubilização, mesmo a temperaturas elevadas.

A proporção entre SS e SSV não sofreu mudanças significativas, mantendo-se em um valor médio de 92%, mantendo sempre um valor alto do teor de compostos orgânicos no lodo tratado. Por outro lado, a concentração de sólidos suspensos inorgânicos sofreu uma grande diminuição quando o lodo foi tratado a 200°C, diminuindo de 2000 para 350

mg/L. Nesta temperatura, parte dos sólidos inorgânicos pode ter sido solubilizado ou transferido para a fase gasosa. Aumentando a temperatura de reação, esta concentração não sofreu mudanças significativas.

As variações nas concentrações de carbono orgânico, na forma particulada, dissolvida e gaseificada, presentes no lodo em excesso antes e depois do tratamento hidrotérmico, são mostradas na Figura 5.2. A porcentagem de solubilização do carbono orgânico também é mostrada nesta figura.



**Figura 5.2.** Efeito das condições de reação na distribuição do carbono orgânico na forma particulada, dissolvida e gaseificada. A porcentagem de solubilização do carbono orgânico também está ilustrada.

A concentração do carbono orgânico total no lodo antes do tratamento foi de 9900 mg/L, sendo que 9510 mg/L estão na forma particulada e apenas 390 mg/L na forma dissolvida, ou seja, apenas 4% do total de carbono orgânico apresentam-se na forma dissolvida.

A uma temperatura de reação de 200°C, a fração particulada sofreu um significativo decréscimo para 4600 mg/L, enquanto que a concentração de carbono orgânico dissolvido aumentou para 4900 mg/L. Parte do carbono orgânico foi transferida para a fase gasosa, mas em quantidades insignificantes (= 400mg/L). A fase gasosa formada pode ser formada por materiais orgânicos voláteis, como o metano, ou na forma mineralizada, isto é, CO<sub>2</sub> ou CO.

A porção de carbono orgânico particulado na matéria-prima é composta por microorganismos e carbono orgânico não-biodegradável que não é consumido no reator biológico. A temperaturas de reação moderadas, a parede celular é hidrolizada e, como consequência, o conteúdo citoplasmático é liberado e solubilizado no seio do líquido, enquanto que os compostos não-biodegradáveis sofrem hidrólise e/ou despolimerização, formando estruturas menores, solúveis na água. Parte do carbono orgânico particulado do lodo é, portanto, dissolvido, resultando em uma solubilização de 47,4%.

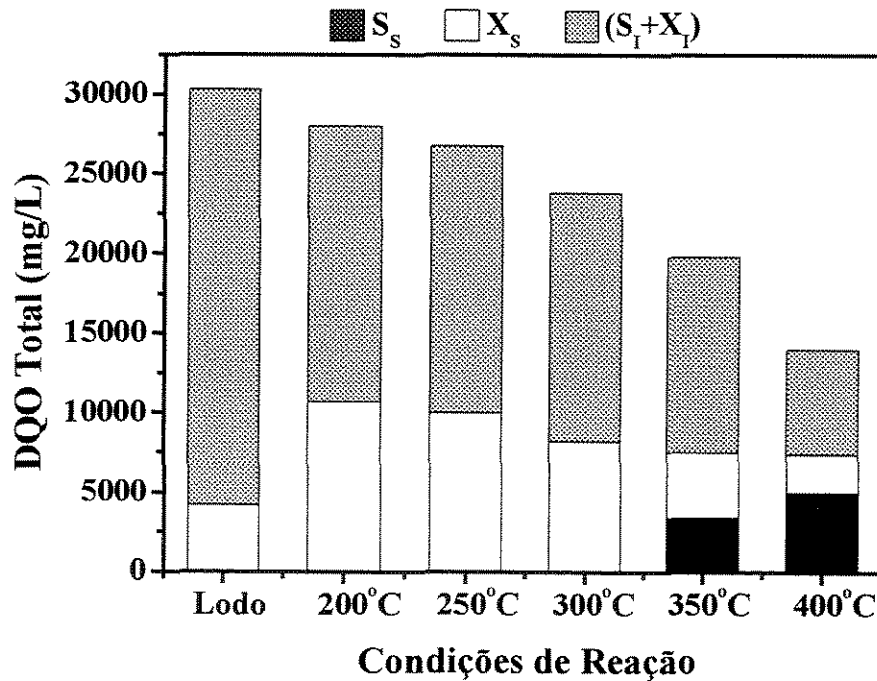
Aumentando a temperatura para 250°C, uma solubilização máxima de 59% foi obtida, com um decréscimo na concentração do carbono particulado para 3400 mg/L e um aumento na concentração do carbono dissolvido para 6000 mg/L. Nenhuma mudança significativa foi observada na concentração de carbono gaseificado.

Conforme a temperatura foi aumentada para valores superiores a 300°C, a concentração de carbono dissolvido aumentou continuamente, chegando a 82% do valor do carbono orgânico total medido, a 400°C. O carbono particulado, no entanto, não sofreu completa hidrólise, permanecendo uma concentração residual de 1100 mg/L. Este resultado está em concordância com aquele apresentado na Figura 5.1, onde sólidos remanescentes foram encontrados, mesmo submetendo-o ao tratamento à temperatura de 400°C.

Além disso, a porção de carbono gaseificado sofreu um aumento significativo de 2300 a 3800 mg/L quando a temperatura de reação foi aumentada de 300 a 400°C. Em outras palavras, o carbono orgânico foi transferido da fase líquida para a gasosa a uma taxa maior que aquela obtida em temperaturas menores, resultando, portanto, em uma pequena diminuição na porcentagem de solubilização. Entretanto, a solubilização obtida foi sempre superior a 52,7%, nesta faixa de temperatura. Altas taxas de solubilização devem favorecer

o aumento da biodegradabilidade do lodo em excesso tratado e facilitar a ação dos microorganismos na digestão de substratos.

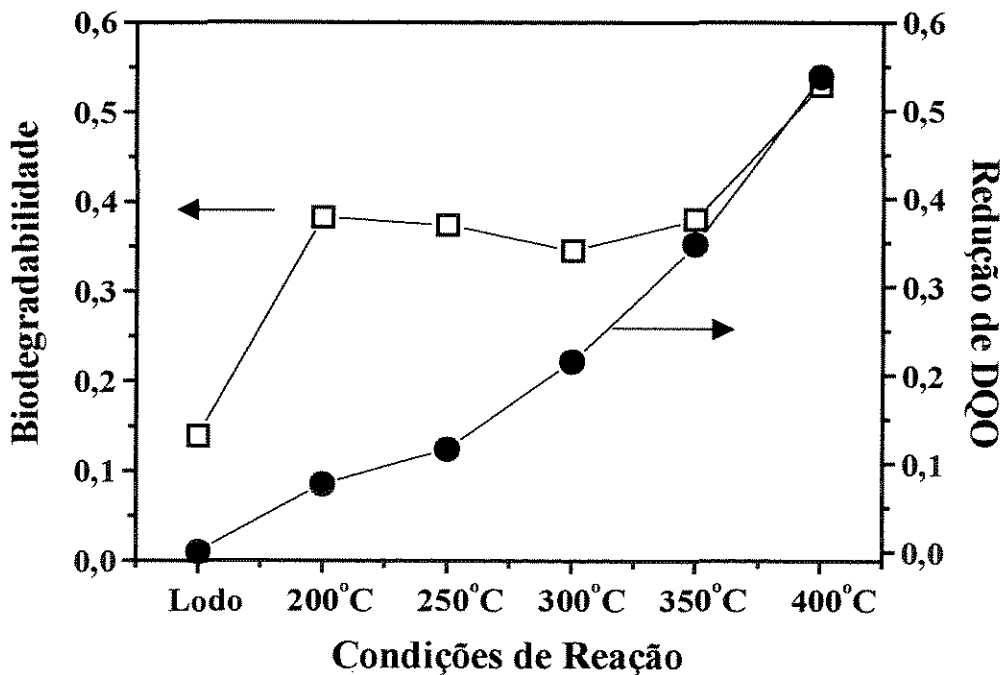
A Figura 5.3 mostra a caracterização da demanda química de oxigênio (DQO) total do lodo antes e após o tratamento hidrotérmico. Esta caracterização expressa a mudança de conteúdo do lodo após o tratamento. A DQO total foi classificada em três categorias: substrato prontamente biodegradável ( $S_s$ ), lentamente biodegradável ( $X_s$ ) e substâncias não-biodegradáveis ( $S_I + X_I$ ).



**Figura 5.3.** Mudança de conteúdo da DQO total do lodo antes e após o tratamento hidrotérmico.

No lodo antes do tratamento hidrotérmico, 86% da DQO total era composta pela fração ( $S_I + X_I$ ) e apenas 14% por  $X_s$ , resultando em uma biodegradabilidade extremamente baixa de 0,14, como mostra a Figura 5.4.

A uma temperatura de reação de 200°C, a fração não-biodegradável foi hidrolisada em substratos biodegradáveis, resultando em um aumento na concentração da fração  $X_S$  para 10700 mg/L e um decréscimo na concentração de  $(S_I + X_I)$  para 17300 mg/L (no lodo antes do tratamento, as concentrações de  $X_S$  e  $(S_I + X_I)$  eram de 4200 e 26100 mg/L, respectivamente). Nestas condições, a biodegradabilidade do lodo tratado sofreu um considerável aumento para 0,38, enquanto que a DQO sofreu um decréscimo de 7,6% em relação a DQO do lodo antes do tratamento. Em outras palavras, carbono biodegradável foi formado através da hidrólise de substâncias não-biodegradáveis, com gaseificação de apenas uma quantidade muito pequena de carbono.



**Figura 5.4.** Efeito das condições de reação no aumento da biodegradabilidade e redução de DQO do lodo em excesso antes e após o tratamento hidrotérmico.

Quando a temperatura de reação foi aumentada para 250°C, a fração  $X_S$  manteve-se praticamente constante ( $X_S = 10.000$  mg/L), ao mesmo tempo que ocorreu um pequeno



aumento na gaseificação, resultando na diminuição de DQO de 11,6% em relação a DQO do lodo antes do tratamento.

Com o aumento da temperatura para valores superiores a 300°C, a concentração de  $X_S$  sofreu uma pequena diminuição, enquanto que a DQO do lodo continuou diminuindo. Este resultado indica que a taxa de transferência do material para a fase gasosa torna-se mais rápida que a taxa de formação de carbono biodegradável. Esta gaseificação pode ter sido favorecida pela reação de oxidação devido à presença de oxigênio dissolvido no lodo. Apesar do ar no interior do reator ter sido purgada com gás nitrogênio, parte do oxigênio dissolvido no lodo pode ter permanecido. Como resultado, em temperaturas de reação elevadas, podem ter ocorrido reações de oxidação com este oxigênio residual. Para uma melhor análise dos produtos gerados pelo tratamento hidrotérmico, uma avaliação do conteúdo da fase gasosa deverá ser realizada.

Nos ensaios com temperaturas de reação superiores, uma fração de substrato prontamente biodegradável ( $S_S$ ) foi formada, obtendo uma concentração de 3400 e 5000 mg/L a 350 e 400°C, respectivamente. Esta fração de  $S_S$  não havia sido formada em temperaturas de reação inferiores a 300°C. Como consequência desta mudança de conteúdo, a biodegradabilidade do lodo tratado aumentou, chegando a 0,53 na temperatura de 400°C, ao mesmo tempo em que se obteve uma redução de DQO de 54%. Valores de razão DBO/DQO superiores a 0,50 correspondem a efluentes prontamente biodegradáveis (Luck, 1999).

Os resultados apresentados demonstraram a efetividade das reações hidrotérmicas na produção de  $S_S$  e  $X_S$ , mesmo em tempos de reação bastante curtos, formando substratos que podem ser reciclados e utilizados como fontes de carbono no tratamento biológico. Como sugestão para trabalhos futuros, a influência do tempo de reação poderia ser investigada. Estima-se que as fontes de carbono biodegradável sejam formadas em maior quantidade e em temperaturas menores se o tempo de reação for aumentada para 30 ou 60 min, tempos estes preferencialmente utilizados por outros autores (Shanableh, 2000; Goto *et al.*, 1998). Entretanto, tempos de reação superiores a 60 min poderiam resultar em uma total mineralização do carbono orgânico e, conseqüentemente, dificultaria a reutilização deste lodo como fonte de carbono para os processos EBPR.

Conforme definida no Capítulo 4, a fração não-biodegradável é composta por compostos solúveis ( $S_I$ ) e particulados ( $X_I$ ). Neste trabalho, entretanto, estas frações não foram quantificadas separadamente. Sabe-se que a presença de  $S_I$  na água residual é indesejável, pois esta fração não pode ser separada da água, no tanque de sedimentação, e seria despejada no meio ambiente. Além da contaminação dos corpos d'água, alguns  $S_I$  podem ser tóxicos para o ser humano ou precursores de compostos cancerígenos. Se a concentração de  $S_I$  aumentar após o tratamento hidrotérmico, seria necessário acoplar um estágio adicional ao tratamento biológico, com a finalidade de separar esta fração da água tratada. Uma análise mais profunda na mudança de conteúdo da DQO é, portanto, necessária.

Na fração de  $S_S$ , ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, tais como o ácido acético e propiônico, estão incluídos. Estes ácidos orgânicos são importantes fontes de carbono para os microorganismos acumuladores de fosfato, presentes nos processos EBPR. As concentrações de alguns ácidos orgânicos, presentes no lodo em excesso antes e após o tratamento hidrotérmico, estão listadas na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1.** Concentração dos ácidos carboxílicos (mg/L) presentes no lodo em excesso

Ácido	Lodo	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
Cítrico	0	10	9	0	0	0
Málico	0	5	36	3	0	0
Succínico	0	7	27	32	23	19
Glicólico	0	9	60	78	73	20
Láctico	0	11	66	103	70	18
Fórmico	0	64	272	45	16	33
Acético	0	55	305	412	550	623
Propiônico	0	53	265	371	180	70
Acrílico	0	0	0	26	43	21
<i>Total</i>	<i>0</i>	<i>215</i>	<i>1041</i>	<i>1071</i>	<i>955</i>	<i>805</i>

No lodo antes do tratamento hidrotérmico, não foi detectada a presença de nenhum dos ácidos carboxílicos analisados. A uma temperatura de reação de 200°C, no entanto, todos os ácidos analisados foram formados, exceto o ácido acrílico, sendo que as maiores concentrações foram obtidas para os ácidos fórmico, acético e propiônico. Este resultado é uma indicativa de que, em moderadas temperaturas de reação, ácidos carboxílicos saturados e sem o radical hidroxila são preferencialmente formados.

A máxima concentração, para a maioria dos ácidos, foi obtida a 250 e 300°C. Altas concentrações nesta faixa de temperatura são resultados do alto valor do produto iônico da água, o qual favorece reações de hidrólise. Este comportamento também foi descrito por Kang *et al.* (2001), onde a máxima produtividade na formação de aminoácidos foi obtida a 250°C.

Aumentando a temperatura para 350 e 400°C, a concentração de todos os ácidos analisados diminuiu, exceto do ácido acético. Esta diminuição é resultado da degradação dos ácidos carboxílicos em ácido acético, que é um ácido de estrutura molecular simples e que apresenta relativa estabilidade às reações hidrotérmicas. Conseqüentemente, a concentração de ácido acético aumentou continuamente conforme a temperatura de reação foi aumentada.

Este resultado está em concordância com os resultados obtidos por outros autores. Luck (1999) reportou a predominância do ácido acético como subproduto dos processos de oxidação subcrítica. Quitain e colaboradores (2002) investigaram a produção de ácidos carboxílicos de baixa massa molecular a partir do tratamento hidrotérmico de resíduos orgânicos, com ou sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Os resultados indicaram que o ácido acético era dominante dentre todos os ácidos analisados e sua produção foi favorecida pelo aumento da temperatura de reação. Os resultados também indicaram que a máxima produtividade dos ácidos láctico e fórmico foi obtida a 300 e 250°C, respectivamente, com contínuo decréscimo nas suas concentrações conforme a temperatura foi aumentada. A mesma tendência foi obtida no presente trabalho.

A partir destes resultados, pôde-se demonstrar que as reações hidrotérmicas podem, com sucesso, produzir ácidos orgânicos voláteis, como ácido acético, essenciais fontes de carbono nos processos EBPR.

## 5.2. Liberação de Fosfato em Condições Anaeróbias

Nesta seção, a discussão é focada na atividade biológica de liberação de fosfato, quando substratos prontamente e lentamente biodegradáveis, produzidos pelo tratamento hidrotérmico do lodo em excesso, são utilizados como fontes de carbono. A habilidade dos microorganismos acumuladores de fosfato em utilizar fontes de carbono além dos ácidos orgânicos voláteis é discutida.

A importância destes ácidos no processo EBPR já foi exaustivamente investigada em trabalhos anteriores, conforme discutido na Seção 3.3.2. É evidente que o ácido acético é utilizado diretamente como fonte de carbono pelos microorganismos heterotróficos. Entretanto, a habilidade em utilizar  $S_S$  ou  $X_S$  para uma remoção estável de fosfato ainda não foi elucidada. Na fração de  $S_S$ , não somente o ácido acético está incluso, mas também outros substratos que podem ser prontamente fermentados e, então, consumidos pelos microorganismos. Por outro lado, a fração de  $X_S$  deve, primeiramente, sofrer hidrólise extracelular para depois ser consumida pelos microorganismos. Estas reações de hidrólise transformam  $X_S$  em  $S_S$  e estas, por sua vez, são fermentadas em ácido acético, conforme mostrado na Figura 5.5.



**Figura 5.5.** Caminho geral de reação para consumo das fontes de carbono pelos microorganismos acumuladores de fosfato (PAO).

A Figura 5.6 mostra os resultados obtidos nos testes de liberação de fosfato, sob condições anaeróbias. O lodo em excesso tratado a 200, 300 e 400°C foi utilizado como fonte de carbono. Estas amostras foram escolhidas para a execução dos testes, pois seus conteúdos diferem significativamente. As composições de cada amostra estão listadas na Tabela 5.2.

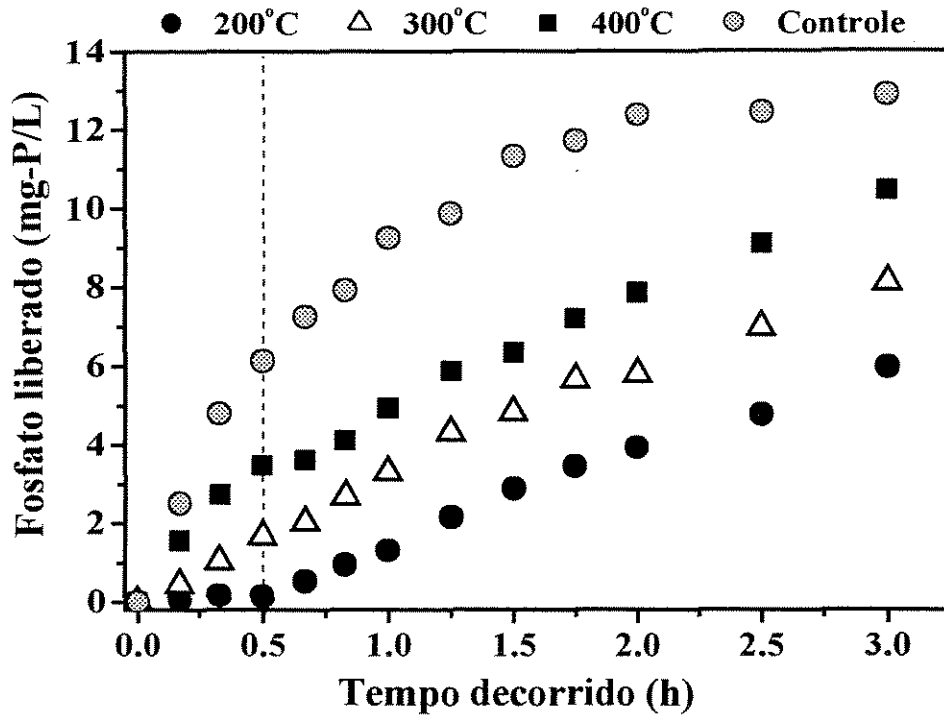


Figura 5.6. Ensaios de liberação de fosfato sob condições anaeróbias, utilizando lodo tratado a 200, 300 e 400°C como fonte de carbono.

Tabela 5.2. Conteúdo do lodo em excesso utilizado como fonte de carbono nos testes de liberação de fosfato

Condições	S <sub>s</sub>	X <sub>s</sub>	Ácido Acético
200°C	0	10700	55
300°C	0*	8200	412
400°C	4510	2400	623

Unidade: [mg/L]

(\*) Apesar da formação de alguns ácidos, a concentração de S<sub>s</sub> não foi detectada nos testes de respirometria.

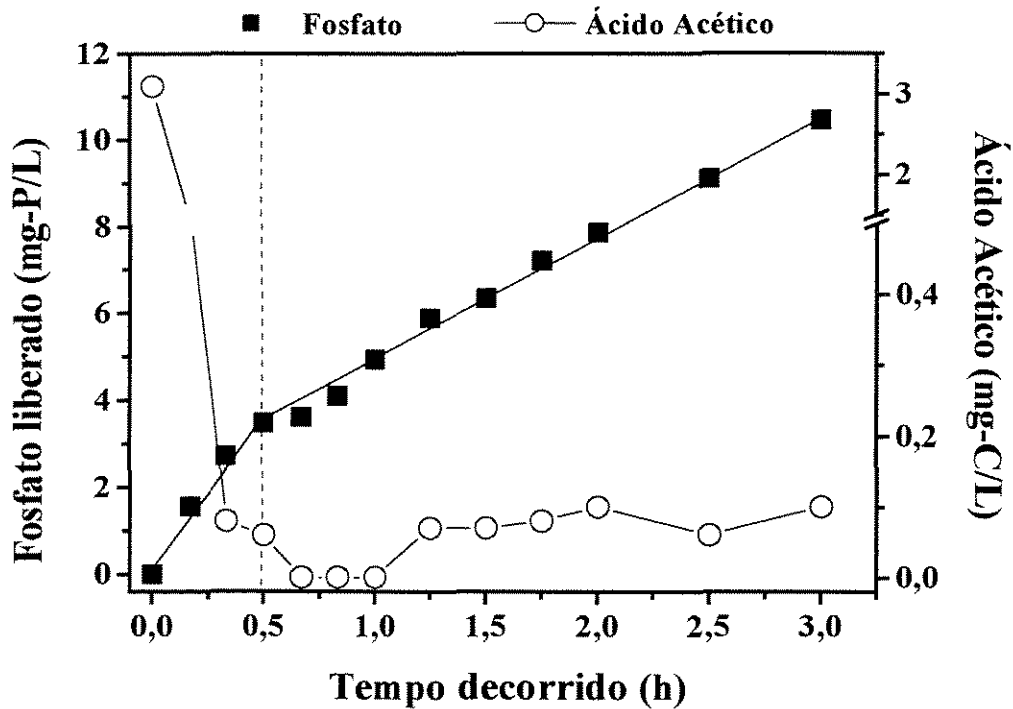
Um ensaio de controle também foi realizado, no qual acetato de sódio foi utilizado como única fonte de carbono, com a finalidade de verificar a atividade do lodo ativado. A partir dos resultados de liberação de fosfato na primeira meia hora de teste, a taxa de liberação obtida foi de 7,3 mg-P/(g-SS.h). Este resultado é uma indicativa de que o lodo apresenta uma boa atividade biológica de liberação de fosfato.

A quantidade total de fosfato liberado nos ensaios que utilizaram lodo tratado como fonte de carbono foi menor que aquela observada no teste de controle. Isto já era esperado, pois a concentração inicial de ácido carboxílico no lodo tratado é bem menor que aquela utilizada no controle e, portanto, os resultados não podem ser diretamente comparados.

A partir dos resultados experimentais, pode-se observar que a máxima liberação de fosfato ocorreu no teste com lodo tratado a 400°C. Após três horas de ensaio, a concentração de fosfato liberado, utilizando lodo tratado a 400°C, foi de 10,45 mg-P/L, sendo que a 300 e 200°C, estes valores foram menores – 8,11 e 5,96 mg-P/L, respectivamente. Esta diferença na concentração final se deve a dois fatores: (i) as inclinações das curvas na primeira meia hora de ensaio e (ii) a velocidade de liberação após este período.

Uma diferença apreciável na inclinação da curva de liberação foi obtida na primeira meia hora de ensaios. Maior inclinação foi obtida para o lodo em excesso tratado a 400°C, se comparada com aquelas obtidas nos testes com lodo tratado a 300 e 200°C, resultando em diferentes concentrações de fosfato no líquido, após este período. Utilizando lodo tratado a 400°C, 3,48 mg-P/L foram liberados, enquanto que apenas 1,67 e 0,14 mg-P/L, foram detectados no líquido quando utilizados lodos tratados a 300 e 200°C, respectivamente.

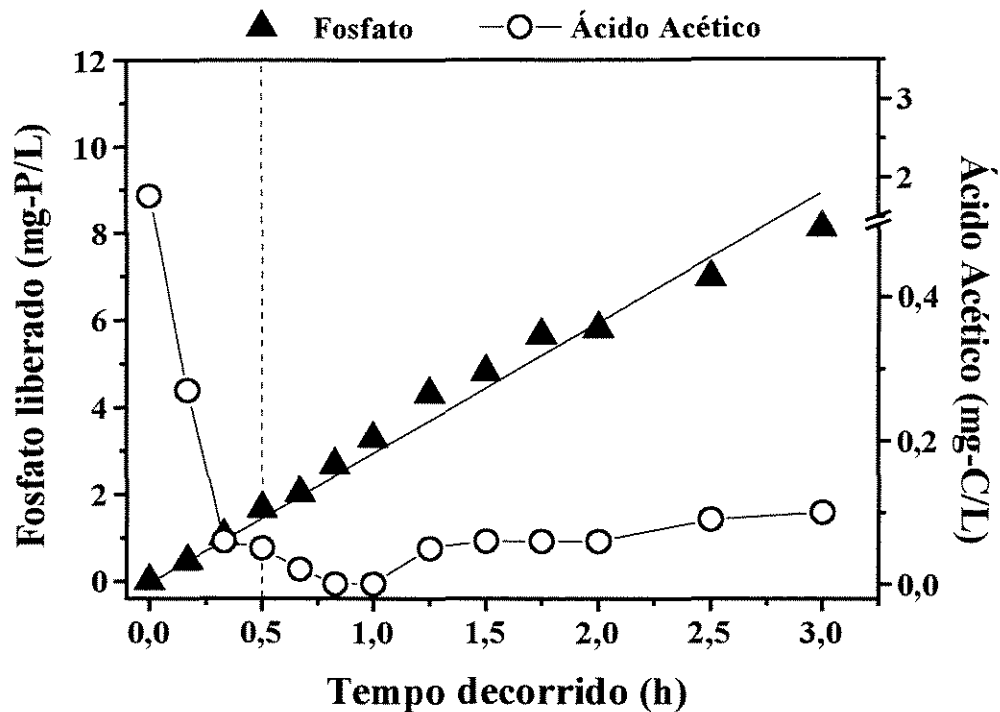
Neste período de tempo, os microorganismos consomem o ácido acético e liberam fosfato no seio do líquido. Este ácido é completamente consumido do meio, conforme pode ser observado na Figura 5.7, que mostra a variação na concentração do ácido acético, no seio do líquido, durante o teste.



**Figura 5.7.** Consumo de ácido acético e liberação de fosfato, utilizando lodo tratado a 400°C como fonte de carbono.

Na primeira meia hora, a concentração de ácido acético caiu para valores próximos a zero, como resultado do seu consumo pelos microorganismos acumuladores de fosfato. Após este período de tempo, entretanto, fosfato continuou sendo liberado através da fermentação de  $S_8$  em ácido acético. Em outras palavras, à medida que  $S_8$  era fermentado, o ácido acético produzido era utilizado como fonte de carbono. O excesso produzido foi então, liberado no seio do líquido, fazendo com que a sua concentração aumentasse ligeiramente.

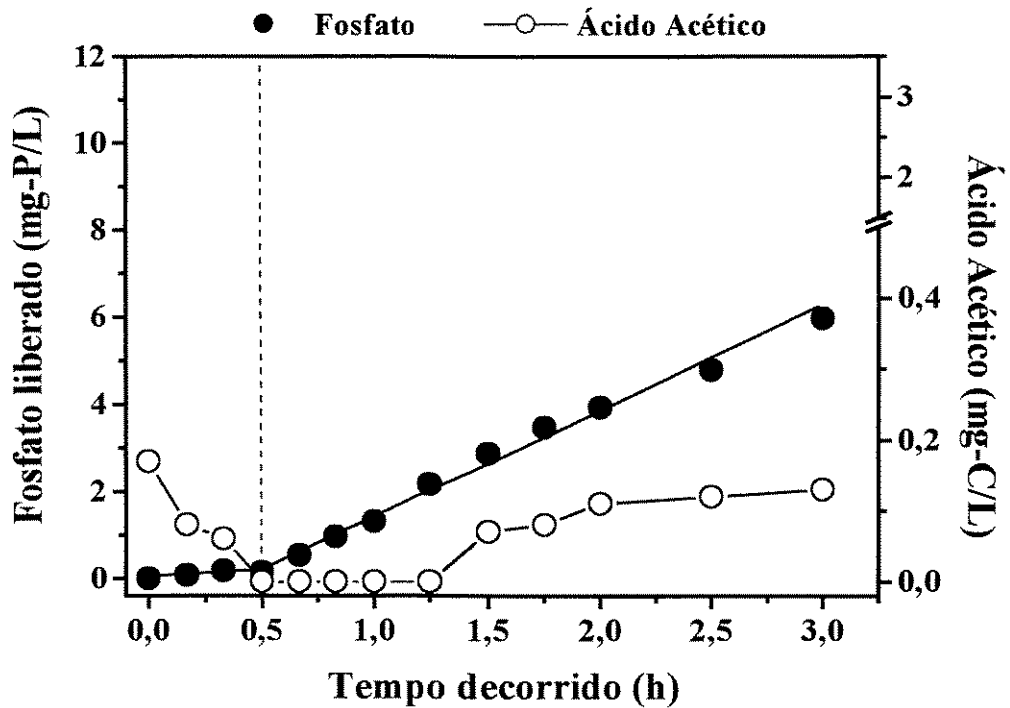
Para os ensaios em que lodo em excesso tratado a 300°C foi utilizado, apesar da fração  $S_8$  não ter sido detectada nos testes de respirometria, a concentração de ácido acético foi suficientemente alta para permitir a liberação de fosfato em concentrações intermediárias àquelas obtidas para 400 e 200°C, conforme pode ser visualizado na Figura 5.8.



**Figura 5.8.** Consumo de ácido acético e liberação de fosfato, utilizando lodo tratado a 300°C como fonte de carbono.

No caso do lodo tratado a 200°C, apenas 0,14 mg-P/L foi liberado na primeira meia hora de ensaio, uma vez que a concentração de ácido acético no meio era baixa. Após este período de tempo, a liberação de fosfato foi iniciada a partir da hidrólise de  $X_s$ . Uma menor taxa global de liberação foi, então, obtida, uma vez que a hidrólise de  $X_s$  ocorre em duas etapas. Na primeira etapa,  $X_s$  foi hidrolisado em  $S_s$  e, então na segunda etapa,  $S_s$  foi fermentado para formar ácido acético. Devido a este caminho de reação, tempos mais longos são necessários para produzir ácido acético, como é mostrado na Figura 5.9.





**Figura 5.9.** Consumo de ácido acético e liberação de fosfato, utilizando lodo tratado a 200°C como fonte de carbono.

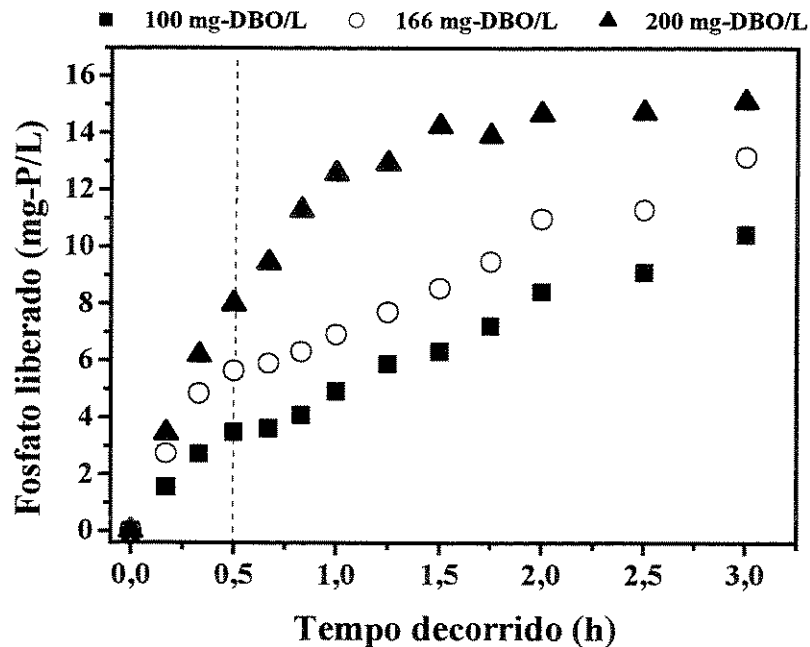
Além disso, os valores das velocidades de liberação de fosfato correspondentes ao período de tempo de 0,5 a 3,0 horas de ensaio foram diferentes, conforme mostrados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3.** Velocidades de liberação de fosfato, correspondentes ao período de 0,5 a 3,0 horas de ensaio, para diferentes fontes de carbono

Condições	Velocidade de liberação de fosfato [mg-P/(g-SS.h)]
200°C	1,11
300°C	1,20
400°C	1,38

Apesar de seus valores diferirem pouco entre si, estas velocidades apresentaram uma contribuição significativa na quantidade de fosfato liberado ao final do ensaio. A velocidade de liberação de fosfato utilizando lodo tratado a 400°C foi maior que aquelas obtidas para 300 e 200°C. Isto se deve ao fato da fração  $S_S$  estar presente em maior quantidade neste primeiro material. Os resultados obtidos por Chen e colaboradores (2004) mostraram que quanto maior é a quantidade de fosfato liberado através do caminho alternativo ao do consumo de acetato, maior é o consumo do nutriente no reator aeróbio. A partir destes resultados, pode-se concluir que não apenas a concentração inicial de ácido acético, mas também a de  $S_S$  e  $X_S$  presente no material é essencial para que haja uma melhor eficiência no processo EBPR. Dos resultados apresentados neste trabalho, o lodo tratado a 400°C apresentou uma maior velocidade de liberação de fosfato, sugerindo que o consumo deste nutriente será maior no reator aeróbio subsequente.

A Figura 5.10 apresenta a influência da concentração de fonte de carbono na liberação de fosfato em condições anaeróbias. Lodo tratado a 400°C foi utilizado como substrato, cujas concentrações variaram de 100, 166 e 200 mg-DBO<sub>5</sub>/L.



**Figura 5.10.** Influência da concentração de lodo tratado a 400°C na liberação biológica de fosfato, em condições anaeróbias.

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que, aumentando-se a concentração de fonte de carbono, a quantidade de fosfato liberado aumenta, como consequência do aumento de ácido acético e  $S_S$  disponíveis no meio. A uma concentração de 200 mg-DBO<sub>5</sub>/L, a variação na quantidade de fosfato liberado torna-se praticamente constante após 2 horas de experimento, ficando em torno de 15 mg-P/L, o que sugere que todo o fosfato contido nos microorganismos foi liberado. A partir destes resultados pode-se concluir que o lodo tratado através das reações hidrotérmicas pode ser utilizado, com sucesso, como fonte de carbono biodegradável para liberação de fosfato em condições anaeróbias.

Sabe-se que a taxa de consumo de fosfato no subsequente reator aeróbio é maior que a taxa de liberação no reator anaeróbio, conforme descrito por Chen e colaboradores (2004). Esta condição garante que remoção líquida de fosfato seja obtida nos processos EBPR. Entretanto, para a determinação das condições operacionais, testes completos (isto é, condições anaeróbias seguidas de aeróbias) precisam ser realizados, com a finalidade de quantificar a concentração de fosfato na água tratada após o reator aeróbio, o qual precisa ser menor que aquela permitida pelas regulamentações ambientais.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1. Conclusões

Através dos resultados obtidos do tratamento hidrotérmico do lodo em excesso a uma faixa de temperatura de 200 a 400°C e sob pressões de 1,8 a 30,0 MPa, pode-se concluir que:

- Os compostos orgânicos sólidos presentes no lodo em excesso sofrem solubilização através de reações de hidrólise e/ou despolimerização.
- A solubilização dos sólidos suspensos totais não é completa mesmo em temperaturas elevadas.
- A solubilização do carbono orgânico favorece o aumento da biodegradabilidade do lodo tratado.
- A taxa de gaseificação do carbono orgânico torna-se considerável a temperaturas superiores a 300°C, resultando na redução da Demanda Química de Oxigênio total do lodo tratado.
- Compostos não-biodegradáveis são hidrolisados em substratos lentamente ou substratos prontamente biodegradáveis e, como consequência desta mudança de conteúdo, o aumento da biodegradabilidade do lodo tratado é favorecido.
- Mesmo em tempos de reação curtos, há a formação de substratos biodegradáveis que podem ser recirculados como fontes de carbono nos reatores biológicos.

- Ácidos carboxílicos de baixa massa molecular são formados, sendo que a máxima produtividade é alcançada a 250 e 300°C, como resultado do alto valor do produto iônico da água, nestas condições.
- O ácido acético, importante fonte de carbono nos processos EBPR, é dominante em todas as temperaturas.

Através dos resultados dos ensaios de liberação de fosfato em condições anaeróbias, pode-se concluir que:

- Substratos prontamente e lentamente biodegradáveis são utilizados, com sucesso, como fontes de carbono na liberação de fosfato, na ausência de ácido acético.
- O lodo em excesso submetido ao tratamento hidrotérmico pode ser usado como fonte de carbono para aumentar a eficiência dos processos EBPR.

## 6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Para o desenvolvimento de trabalhos futuros, as seguintes sugestões são dadas:

- ❑ Investigar a influência do tempo de reação no tratamento hidrotérmico. Em tempos de reação maiores, espera-se obter carbono biodegradável em maior quantidade e a temperaturas de reação menores. Isto poderia resultar em economia de energia.
- ❑ Quantificar a concentração de substâncias não-biodegradáveis solúveis ( $S_I$ ), uma vez que esta fração é indesejável nos processos de tratamento biológico. Se esta fração aumentar após o tratamento hidrotérmico, como resultado da solubilização de material particulado, torna-se necessário a instalação de um estágio adicional no processo, com o objetivo de remover esta fração.
- ❑ Realizar experimentos de consumo de fosfato em condições aeróbias, utilizando o lodo tratado como fonte de carbono. Com isto, pode-se calcular a quantidade de lodo em excesso tratado a ser recirculado no tratamento biológico a fim de obter remoção de fosfato dentro dos limites estabelecidos pelas regulamentações ambientais.
- ❑ Desenvolver um processo contínuo, em escala piloto, integrando o tratamento hidrotérmico com o processo EBPR, conforme esquematizado na Figura 6.1, com a finalidade de determinar as condições operacionais, tais como razão entre lodo tratado e efluente, temperatura, pressão, tempo de reação, entre outras.

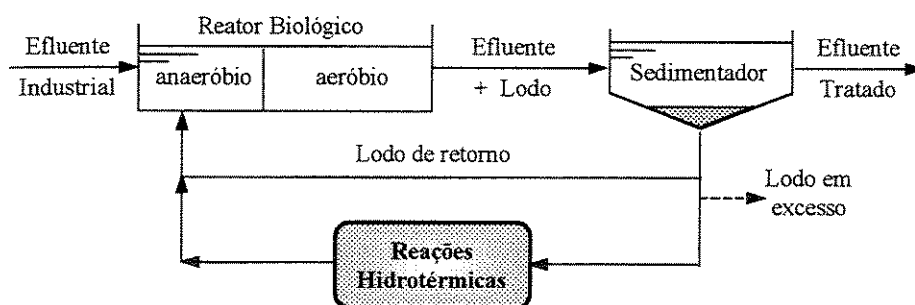


Figura 6.1. Esquema do tratamento hidrotérmico acoplado ao processo EBPR.

- ❑ Avaliar a viabilidade de utilizar o sistema no tratamento de efluentes provenientes de outras plantas industriais ou domésticas, com a finalidade de verificar a influência da composição do efluente na eficiência do sistema.
- ❑ Fazer a avaliação econômica do sistema.
- ❑ Avaliar a viabilidade de utilizar as reações hidrotérmicas no tratamento de gorduras e óleos vegetais. As reações hidrotérmicas poderiam ser utilizadas para decompô-las em substrato biodegradável, pois estas substâncias são difíceis de serem hidrolisadas no processo biológico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION/AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19<sup>th</sup> Ed., Washington DC, USA, 4500-P, 2540, 1995.

ARUN, V.; MINO, T.; MATSUO, T. Biological mechanism of acetate uptake mediated by carbohydrate consumption in excess phosphorus removal systems. *Water Research*, 22, 565-570, 1988.

ARVIN, E. Biological removal of phosphorus from wastewaters. *CRC Crit. Rev. Environ. Cont.*, 15, 25-64, 1985.

BARNARD, J. L. Biological nutrient removal without the addition of chemicals. *Water Research*, 9, 485-490, 1975.

BRÖLL, D.; KAUL, C.; KRÄMER, A.; KRAMMER, P.; RICHTER, T.; JUNG, M.; VOGEL, H.; ZEHNER, P. Chemistry in supercritical water. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 2998-3014, 1999.

CALLELY, A. G.; FOSTER, C. F.; STAFFORD, D. A. Eutrophication of rivers – effects, causes and control. In: *Treatment of industrial effluents*; John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 159-192, 1976.

CECH, J. S.; HARTMAN, P. Competition between polyphosphate and polysaccharide accumulating bacteria biological phosphorus removal systems. *Water Research*, 27, 1219-1225, 1993.



CHEN, Y.; RANDALL, A. A.; McCUE, T. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic and propionic acid. *Water Research*, 38, 27-36, 2004.

CHU, C. P.; CHANG, B.-V.; LIAO, G. S.; JEAN, D. S.; LEE, D. J. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. *Water Research*, 35, 1038-1046, 2001.

CODD, G. A. Cyanobacterial toxins: occurrence, properties and biological significance. *Water Science and Technology*, 32, 149-156, 1995.

COMEAU, Y.; HALL, K. J.; HANCOCK, R. E. W.; OLDHAM, W. K. Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. *Water Research*, 20, 1511-1521, 1986.

CONVERTI, A.; ZILLI, M.; POLONIECKI, R. H.; DEL BORGHI, M.; FERRAILOLO, G. Influence of nutrient concentration in new operating criteria for biological removal of phosphorus from wastewaters. *Water Research*, 27, 791-798, 1993.

CRAIN, N.; SHANABLEH, A.; GLOYNA, E. Supercritical water oxidation of sludges contaminated with toxic organic chemicals. *Water Science and Technology*, 42, 363-368, 2000.

DJAFER, M.; LUCK, F.; ROSE, J. P.; CRETENOT, D. Transforming sludge into a recyclable and valuable carbon source by wet air oxidation. *Water Science and Technology*, 41, 77-83, 2000.

EGEMEN, E.; CORPENING, J.; NIRMALAKHANDAN, N. Evaluation of an ozonation system for reduced waste sludge generation. *Water Science and Technology*, 44, 445-452, 2001.

GLOYNA, E. F. Supercritical water oxidation applications for industrial sludges. *Solid and Hazardous Waste Management Symposium*, Texas Water Quality Association, 1992.

- GLOYNA, E. F.; LI, L.; McBRAYER, R. N. Engineering aspects of supercritical water oxidation. *Water Science and Technology*, 30, 1-10, 1994.
- GOTO, M.; NADA, T.; KAWAJIRI, S.; KODAMA, A.; HIROSE, T. Decomposition of municipal sludge by supercritical water oxidation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 30, 813-818, 1997.
- GOTO, M.; NADA, T.; OGATA, A.; KODAMA, A.; HIROSE, T. Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses. *Journal of Supercritical Fluids*, 13, 277-282, 1998.
- GRIFFITH, J. W. P. E. Design and operation of the first supercritical wet oxidation industrial waste destruction facility. In: *Supercritical Water Oxidation, Information Package*; Eco Waste Technologies, Texas, USA, 1995.
- GUJER, W.; HENZE, M.; MINO, T.; MATSUO, T.; WENTZEL, M. C.; MARAIS, G. V. R. The activated sludge model no. 2: biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 31, 1-11, 1995.
- GULYAS, H.; von BISMARCK, R.; HEMMERLING, L. Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, 32, 127-134, 1995.
- HENZE, M.; GUJER, W.; MINO, T.; MATSUO, T.; WENTZEL, M. C.; MARAIS, G. V. R. Wastewater and biomass characterization for the activated sludge model no. 2: biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 31, 13-23, 1995.
- HOOD, C. R.; RANDALL, A. A. A biochemical hypothesis explaining the response of enhanced biological phosphorus removal biomass to organic substrates. *Water Research*, 35, 2758-2766, 2001.

JAIN, V. K. Supercritical fluids tackle hazardous wastes. *Environmental Science and Technology*, 27, 806-808, 1993.

JARDIN, N.; PÖPEL, H. J. Influence of the enhanced biological phosphorus removal on the waste activated sludge production. *Water Science and Technology*, 34, 17-23, 1996.

JEON, C. O.; PARK, J. M. Enhanced biological phosphorus removal in sequencing batch reactor supplied with glucose as a sole carbon source. *Water Research*, 34, 2160-2170, 2000.

JIN, F.-M.; KISHITA, A.; MORIYA, T.; ENOMOTO, H. Kinetics of oxidation of food wastes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 19, 251-262, 2001.

JUNG, J.; XING, X. H.; MATSUMOTO, K. Kinetic analysis of excess activated sludge by dyno mill and characteristics of protein release for recovery of useful materials. *Biochemical Engineering Journal*, 8, 1-7, 2001.

KANG, K.; QUITAIN, A. T.; DAIMON, H.; NODA, R.; GOTO, N.; HU, H.-Y.; FUJIE, K. Optimization of amino acids production from waste fish entrails by hydrolysis in sub- and supercritical water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 79, 65-70, 2001.

KAPPELER, J.; GUJER, W. Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge model. *Water Science and Technology*, 25, 125-139, 1992.

KIM, K.; FUJITA, M.; DAIMON, H.; FUJIE, K. New feasibility of hydrothermal reaction for the conversion of monochloroacetic acid to biodegradable organic acid. *IWA Asia-Pacific Regional Conference Asian Waterqual 2003*, October 19-23, 2003, Bangkok, Thailand, 3Q3G12 in CD-ROM, 2003.

KIM, K.; FUJITA, M.; DAIMON, H.; FUJIE, K. Biodegradability improvement and structural conversion of polyvinyl alcohol (PVA) by sub- and supercritical water reaction. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37, 744-750, 2004a.

KIM, K.; FUJITA, M.; DAIMON, H.; FUJIE, K. Change of monochloroacetic acid to biodegradable organic acids by hydrothermal reactions. *Journal of Hazardous Materials*, B108, 133-139, 2004b.

KRITZER, P.; DINJUS, E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO). Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal*, 83, 207-214, 2001.

KRONHOLM, J.; KALPALA, J.; HARTONEN, K.; RIEKKOLA, M.-L. Pressurized hot water extraction coupled with supercritical water oxidation in remediation of sand and soil containing PAHs. *Journal of Supercritical Fluids*, 23, 123-134, 2002.

LAFITTE-TROUQUÉ, S.; FORSTER, C. F. The use of ultrasound and  $\gamma$ -irradiation as pre-treatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge at mesophilic and thermophilic temperatures. *Bioresource Technology*, 84, 113-118, 2002.

LENDORMI, T.; PRÉVOT, C.; DOPPENBERG, F.; SPÉRANDIO, M.; DEBELLEFONTAINE, H. Wet oxidation of domestic sludge and process integration: the Mineralis<sup>®</sup> process. *Water Science and Technology*, 44, 163-169, 2001.

LIN, K. S.; WANG, H. P.; LI, M. C. Oxidation of 2,4-dichlorophenol in supercritical water. *Chemosphere*, 36, 2075-2083, 1998.

LIU, Y. Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process. *Chemosphere*, 50, 1-7, 2003.

LIU, Y.; TAY, J-H. Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge processes. *Biotechnology Advances*, 19, 97-107, 2001.

LOW, E. W.; CHASE, H. A. Reducing production of excess biomass during wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 33, 1119-1132, 1999.

LUCK, F. Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today*, 53, 81-91, 1999.

MAJONE, M.; DIRKS, K.; BEUN, J. J. Aerobic storage under dynamic conditions in activated sludge proces. The state of the art. *Water Science and Technology*, 39, 61-73, 1999.

MARTÍNEZ, M. E.; JIMÉNEZ, J. M.; EL YOUSFI, F. Influence of phosphorus concentration and temperature on growth and phosphorus uptake by the microalga *Scenedesmus obliquus*. *Bioresource Technology*, 67, 233-244, 1999.

MINO, T.; SATOH, H.; MATSUO, T. Metabolisms of different bacterial populations in enhanced biological phosphate removal processes. *Water Science and Technology*, 29, 67-100, 1994.

MINO, T.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. *Water Research*, 32, 3193-3207, 1998.

MIZUNO, T.; GOTO, M.; KODAMA, A.; HIROSE, T. Supercritical water oxidation of a model municipal solid waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2807-2810, 2000.

MURAKAMI, S.; TAKEUCHI, M.; IMAI, T. New technology of water treatment with water at high temperature and high pressure. *Powder Science and Engineering (Japanese)*, 34, 57-67, 2002.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of thermal sludge pre-treatment process to improve dewaterability. *Journal of Hazardous Material*, B98, 51-67, 2003.

PORTELA, J. R.; NEBOT, E.; DE LA OSSA, E. M. Kinetic comparison between subcritical and supercritical water oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal*, 81, 287-299, 2001.

QUITAIN, A. T.; SATO, N.; DAIMON, H.; FUJIE, K. Production of valuable materials by hydrothermal treatment of shrimp shells. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 5885-5888, 2001.

QUITAIN, A. T.; FAISAL, M.; KANG, K.; DAIMON, H.; FUJIE, K. Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes. *Journal of Hazardous Materials*, B93, 209-220, 2002.

ROCHER, M.; ROUX, G.; GOMA, G.; PILAS BEGUE, A.; LOUVEL, L. ; ROLS, J.L. Excess sludge reduction in activated sludge processes by integrating biomass alkaline heat treatment. *Water Science and Technology*, 44, 437-44, 2001.

SABY, S.; DJAFER, M.; CHEN, G.-H. Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process. *Water Research*, 36, 656-666, 2002.

SAKAI, Y.; FUKASE, T.; YASUI, H.; SHIBATA, M. An activated sludge process without excess sludge production. *Water Science and Technology*, 36, 163-170, 1997.

SATOH, H.; RAMEY, W. D.; KOCH, F. A.; OLDHAM, W. K.; MINO, T.; MATSUO, T. Anaerobic substrate uptake by the enhanced biological phosphorus removal activate sludge treating real sewage. *Water Science and Technology*, 34, 9-16, 1996.

SAVAGE, P. E.; GOPALAN, S.; MIZAN, T. I.; MARTINO, C. J.; BROCK, E. E. Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals. *AIChE Journal*, 41, 1723-1778, 1995.

SEVIOUR, R. J.; MINO, T.; ONUKI, M. The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge system. *FEMS Microbiology Reviews*, 27, 99-127, 2003.

SHANABLEH, A.; GLOYNA, E. F. Supercritical Water Oxidation – Wastewaters and Sludges. *Water Science and Technology*, 23, 389-398, 1991.

SHANABLEH, A. Production of useful organic matter from sludge using hydrothermal treatment. *Water Research*, 34, 945-951, 2000.

VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; POT, M. A.; HEIJNEN, J. J. Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses. *Water Science and Technology*, 35(1), 41-47, 1997.

YASUI, H.; NAKAMURA, K.; SAKUMA, S.; SAKAI, Y. A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production. *Water Science and Technology*, 34, 395-404, 1996.

YOON, S.-H.; KIMB, H.-S.; LEE, S. Incorporation of ultrasonic cell disintegration into a membrane bioreactor for zero sludge production. *Process Biochemistry*, 39, 1923-1929, 2004.

WANG, N.; PENG, J.; HILL, G. Biochemical model of glucose induced enhanced biological phosphorus removal under anaerobic condition. *Water Research*, 36, 49-58, 2002.

WEI, Y.; VAN HOUTEN R. T.; BORGER, A. R.; EIKELBOOM, D. H.; FAN, Y. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Research*, 37, 4453-4467, 2003.

WENTZEL, M. C.; LOTTER, L. H.; LOEWENTHAL, R. E.; MARAIS, G. v. R. Metabolic behavior of *Acinetobacter* spp. in enhanced biological phosphate removal – a biochemical model. *Water SA*, 12, 209-244, 1986.

# APÊNDICE A

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

**Tabela A1.** Condições de temperatura e pressão das reações hidrotérmicas, e o volume específico da água e massa de amostra obtida da Equação 4.1

T (°C)	P (MPa)	$V'$ (cm <sup>3</sup> /g)	$m_{amostra}$ (g)
200	1,8	$1,1562 \times 10^6$	57,1
250	4,0	$1,2517 \times 10^6$	52,7
300	9,0	$1,4024 \times 10^6$	47,1
350	17,0	$1,7270 \times 10^6$	38,2
400	30,0	$2,7964 \times 10^6$	23,6

**Tabela A2.** Concentrações e desvios padrões de sólidos suspensos (SS) e sólidos suspensos voláteis (SSV) obtidas para o lodo em excesso antes e após o tratamento hidrotérmico

Condições	SS (mg-SS/L)	SSV (mg-VSS/L)
Antes do tratamento	$22000 \pm 360$	$20000 \pm 580$
200°C	$8150 \pm 320$	$7800 \pm 370$
250°C	$5800 \pm 340$	$5700 \pm 160$
300°C	$5400 \pm 660$	$5000 \pm 480$
350°C	$5000 \pm 660$	$4400 \pm 480$
400°C	$4200 \pm 320$	$3600 \pm 280$

**Tabela A3.** Proporção entre SSV e SS e porcentagem de sólidos remanescentes calculadas a partir dos dados experimentais apresentados na Tabela A2

Condições	SSV/SS (%)	Sólidos Remanescentes (%)
Antes do tratamento	$91 \pm 4$	100
200°C	$96 \pm 8$	$39,0 \pm 1,3$
250°C	$98 \pm 8$	$28,5 \pm 0,7$
300°C	$93 \pm 12$	$25,0 \pm 1,4$
350°C	$88 \pm 12$	$22,0 \pm 1,3$
400°C	$86 \pm 13$	$18,0 \pm 0,5$



**Tabela A4.** Concentrações e respectivos desvios padrões de carbono orgânico total e dissolvido obtidas para o lodo em excesso antes e após o tratamento hidrotérmico

Condições	Carbono orgânico total (mg/L)	Carbono orgânico dissolvido (mg/L)
Antes do tratamento	9900 ± 360	390 ± 30
200°C	9500 ± 360	4900 ± 20
250°C	9400 ± 420	6000 ± 50
300°C	7600 ± 720	5900 ± 180
350°C	6500 ± 650	5400 ± 180
400°C	6100 ± 650	5000 ± 30

**Tabela A5.** Concentrações de carbono orgânico particulado e gaseificado e porcentagem de solubilização, calculadas a partir dos dados experimentais apresentados na Tabela A4

Condições	Carbono orgânico particulado (mg/L)	Carbono orgânico gaseificado (mg/L)	Solubilização (%)
Antes do tratamento	9500 ± 970	0	0
200°C	4600 ± 190	400 ± 20	47,4 ± 4
250°C	3400 ± 180	500 ± 20	59,0 ± 5
300°C	1700 ± 210	2300 ± 220	57,9 ± 5
350°C	1100 ± 150	3400 ± 340	52,7 ± 5
400°C	1100 ± 120	3800 ± 400	48,5 ± 4

**Tabela A6.** Valores experimentais e respectivos desvios padrões de DQO, DBO<sub>5</sub> e teste respirométrico obtidos para o lodo em excesso antes e após o tratamento hidrotérmico

Condições	DQO (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	Teste de respirometria (mg/L)
Antes do tratamento	30300 ± 1000	4200 ± 550	0
200°C	28000 ± 1000	10700 ± 600	0
250°C	26800 ± 1600	10000 ± 100	0
300°C	23800 ± 740	8200 ± 280	0
350°C	19800 ± 970	7500 ± 640	3400
400°C	14000 ± 970	7400 ± 900	5000

**Tabela A7.** Concentrações das frações de  $S_s$ ,  $X_s$  e  $(S_I + X_I)$ , calculadas a partir dos dados experimentais apresentados na Tabela A6

Condições	$S_s$ (mg/L)	$X_s$ (mg/L)	$(S_I + X_I)$ (mg/L)
Antes do tratamento	0	4200	26100
200°C	0	10700	17300
250°C	0	10000	16800
300°C	0	8200	15600
350°C	3400	4100	12300
400°C	5000	2400	6600

**Tabela A8.** Valores de biodegradabilidade e redução da DQO total, calculados a partir dos dados experimentais apresentados na Tabela A6

Condições	Biodegradabilidade	Redução da DQO total
Antes do tratamento	0,139 ± 0,02	0,000
200°C	0,382 ± 0,04	0,076 ± 0,006
250°C	0,373 ± 0,02	0,116 ± 0,009
300°C	0,345 ± 0,04	0,215 ± 0,030
350°C	0,379 ± 0,07	0,347 ± 0,050
400°C	0,529 ± 0,14	0,538 ± 0,090

**Tabela A9.** Concentração de fosfato liberado, em condições anaeróbias, em função do tempo decorrido nos ensaios de controle (acetato de sódio como única fonte de carbono)

Tempo decorrido (h)	Fosfato liberado (mg-P/L)
0,00	0,00
0,17	2,51
0,33	4,79
0,50	6,13
0,67	7,25
0,83	7,92
1,00	9,25
1,25	9,87
1,50	11,32
1,75	11,71
2,00	12,37
2,50	12,43
3,00	12,88

**Tabela A10.** Concentração de fosfato e ácido acético em função do tempo decorrido nos ensaios de liberação de fosfato em condições anaeróbias, em que lodo em excesso tratado a 200°C foi utilizado como fonte de carbono

<b>Tempo decorrido (h)</b>	<b>Fosfato liberado (mg-P/L)</b>	<b>Ácido acético (mg-C/L)</b>
0,00	0,00	0,17
0,17	0,06	0,08
0,33	0,17	0,06
0,50	0,14	0,00
0,67	0,53	0,00
0,83	0,95	0,00
1,00	1,31	0,00
1,25	2,15	0,00
1,50	2,87	0,07
1,75	3,46	0,08
2,00	3,93	0,11
2,50	4,77	0,12
3,00	5,96	0,13

**Tabela A11.** Concentração de fosfato e ácido acético em função do tempo decorrido nos ensaios de liberação de fosfato em condições anaeróbias, em que lodo em excesso tratado a 300°C foi utilizado como fonte de carbono

<b>Tempo decorrido (h)</b>	<b>Fosfato liberado (mg-P/L)</b>	<b>Ácido acético (mg-C/L)</b>
0,00	0,00	1,76
0,17	0,45	0,27
0,33	1,03	0,06
0,50	1,67	0,05
0,67	2,03	0,04
0,83	2,68	0,00
1,00	3,29	0,00
1,25	4,32	0,05
1,50	4,82	0,06
1,75	5,66	0,06
2,00	5,80	0,06
2,50	6,97	0,09
3,00	8,11	0,10

**Tabela A12.** Concentração de fosfato e ácido acético em função do tempo decorrido nos ensaios de liberação de fosfato em condições anaeróbias, em que lodo em excesso tratado a 400°C foi utilizado como fonte de carbono

<b>Tempo decorrido (h)</b>	<b>Fosfato liberado (mg-P/L)</b>	<b>Ácido acético (mg-C/L)</b>
0,00	0,00	3,09
0,17	1,56	0,88
0,33	2,73	0,08
0,50	3,48	0,06
0,67	3,62	0,00
0,83	4,10	0,00
1,00	4,93	0,00
1,25	5,88	0,07
1,50	6,33	0,07
1,75	7,22	0,08
2,00	7,86	0,10
2,50	9,11	0,06
3,00	10,45	0,10

**Tabela A13.** Concentrações de fosfato em função do tempo decorrido e concentração de lodo tratado a 400°C, utilizado como fonte de carbono

<b>Tempo decorrido (h)</b>	<b>Fosfato liberado (mg-P/L)</b>		
	<b>100 mg-DBO<sub>5</sub>/L</b>	<b>166 mg-DBO<sub>5</sub>/L</b>	<b>200 mg-DBO<sub>5</sub>/L</b>
0,00	0,00	0,00	0,00
0,17	1,56	2,73	3,46
0,33	2,73	4,85	6,19
0,50	3,48	5,63	8,00
0,67	3,62	5,91	9,45
0,83	4,10	6,30	11,29
1,00	4,93	6,91	12,57
1,25	5,88	7,69	12,93
1,50	6,33	8,53	14,24
1,75	7,22	9,48	13,91
2,00	8,42	10,98	14,66
2,50	9,11	11,32	14,74
3,00	10,45	13,15	15,11