



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS VEGETAIS**



WELLINGTON REGIS SILVA

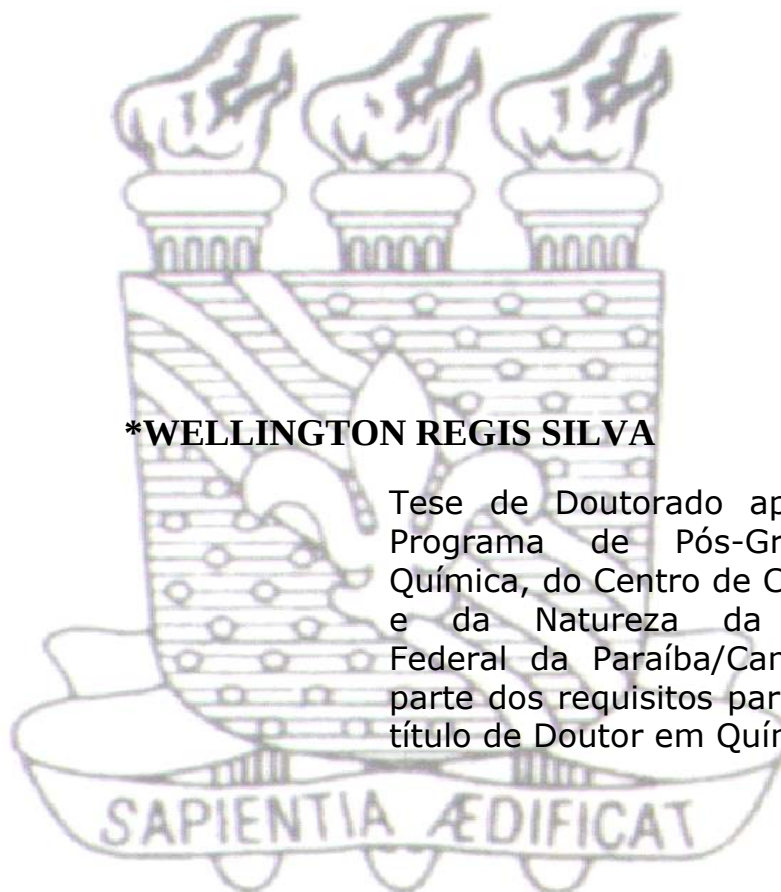
***João Pessoa – PB - Brasil
Julho / 2009***



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS VEGETAIS**



***WELLINGTON REGIS SILVA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba/Campus I, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química Analítica.

1º Orientador: Prof. Dr. Valderi Duarte Leite

2º Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria da Conceição Silva Barreto

* Bolsista: CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)

**João Pessoa – PB - Brasil
Julho / 2009**

S586e Silva, Wellington Regis.

Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais / Wellington Regis Silva.- João Pessoa, 2009.

159f. : il.

Orientadores: Valderi Duarte Leite, Maria da Conceição Silva Barreto

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

1. Química Analítica. 2. Resíduos sólidos vegetais. 3. Digestão anaeróbia. 4. Modelos cinéticos. 5. Reator anaeróbio compartimentado.

UFPB/BC

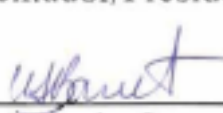
CDU: 543(043)

Estudo Cinético do Processo de Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Vegetais.

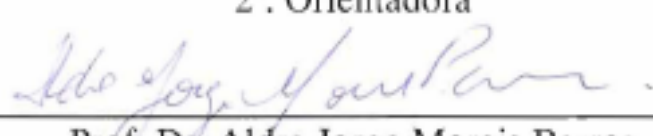
Aprovada pela banca examinadora:



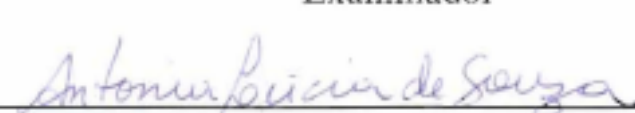
Prof. Dr. Valderi Duarte Leite
Orientador/Presidente



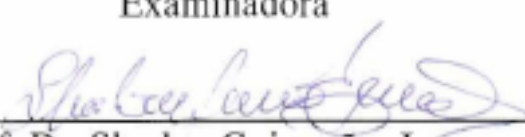
Profa. Dra. Maria da Conceição Silva Barreto
2ª. Orientadora



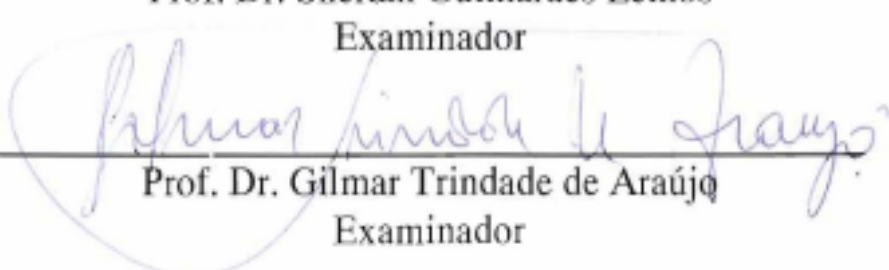
Prof. Dr. Aldre Jorge Moraes Barros
Examinador



Profa. Dra. Antonia Lúcia de Souza
Examinadora



Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
Examinador



Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
Examinador

Mensagem

*“Muitos dos obstáculos enfrentados na vida são resíduos e frutos verdes,
provenientes do pessimismo, cultivado pelo próprio ser humano”.*

O Autor

Dedicatória

Dedico este trabalho acadêmico:

Ao meu Deus

Aos meus pais

Maria Tereza Regis Silva e

Francisco de Paula Pereira da Silva

Ao Frei Martinho, invisível fonte de inspirações (in memoriam)

Ao meu inesquecível Tio Antônio Pereira da Silva (in memoriam)

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para minhas vitórias

AGRADECIMENTOS

- ✚ Ao meu senhor Jesus, por ser minha maior fonte de inspirações em todos os momentos e o principal responsável por minhas vitórias;
- ✚ Aos meus pais Maria Tereza e Francisco de Paula pelos ensinamentos de vida, incentivo, dedicação e apoio desde os primeiros momentos de minha existência;
- ✚ Aos meus familiares que de alguma forma contribuíram para as vitórias e os momentos mais decisivos de minha vida;
- ✚ Aos orientadores: Prof. Dr. Valderi Duarte e a Prof^a. Dr^a. Conceição Barreto pelos ensinamentos, dedicação, apoio e companheirismo durante a execução deste trabalho de Tese;
- ✚ Ao inesquecível Tio Antônio Pereira da Silva pelo incentivo, apoio, dedicação e companheirismo durante sua existência no decorrer de minha jornada acadêmica;
- ✚ Ao meu único Avô, Antônio Regis Filho, pela confiança, incentivo e companheirismo no decorrer de minha vida acadêmica;
- ✚ Ao professor Dr. Howard William Pearson, pela contribuição na tradução para o inglês;
- ✚ À equipe que faz parte do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba - PPGQ/CCEN/UFPB/Campus I, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho de tese;
- ✚ Aos professores que compõem o Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, pelos ensinamentos, dedicação e companheirismo;
- ✚ A Marcos Pequeno, do departamento de química, pela atenção e dedicação;
- ✚ Aos meus irmãos que contribuíram para realização deste trabalho de Tese;
- ✚ Ao primo Renato Arruda pela fiel amizade, dedicação e companheirismo durante minha vida acadêmica;
- ✚ A contribuição concedida pelos amigos e pesquisadores da EXTRABES, pelos momentos de descontrações e o suporte técnico oferecido para evolução deste trabalho: Caio César, Edilma Bento, Fernanda, Andreza Miranda, Wandson, Claudionor, Janaína, Marcelo, Rita, Danuza, Guilherme, em especial à menina dos sólidos (Eva Regis, minha irmã);

- ✚ Aos amigos da residência universitária masculina e feminina (RUMF) de João Pessoa: Aélison Pereira, Elielson Pereira, Walcy Rodrigues, Belmiro Alvarenga, Claudinaldo Rodrigues, Marcos, Junho, Márcio Cleide, Paulo Vicente, Rosiêlido, Erismarcos Silva, Fábio, Manoel Madeiro, Jailton Daniel, Jacson Tavares, Jorge, em especial a Carlos Alberto pelo alojamento e o apoio fraternal;
- ✚ Aos amigos da residência secundarista, Casa dos Estudantes Félix Araújo (CEFA) de Campina Grande: Anunciada, Graça, José Regis e Williams Regis (meus irmãos), Sr. Aluísio, Alex Batista, Odacy, Dornelo Meira, Pedro Iranildo, Adeilson Ismael, João Paulo, Francisco Sobrinho, Manoel Mecias, Monoel, Damião, Pedro, João de Deus, João Procópio, Nilson, Joelson, Anaclécio, Alex Aires e Antônio pelo companheirismo, apoio e lições de vida;
- ✚ Aos amigos que contribuíram e incentivaram para realização deste trabalho, em especial Anchieta Noia, Maria da Guia Albuquerque, Maria Lúcia, José Bruno, Jéferson, Manoel, João Herbert, Elias Félix, Alexandra Roxa, Cleber, Paulo Faustino, Damião Robson, Josenildo Domiciano e seus pais: Sr. José Domiciano Neto e Edina Batista Domiciano pela boa vontade e o apoio concedido;
- ✚ Aos amigos de infância: Adeilton Galdino, Tôta, Roberto, Ronaldo, Jocélio, Eliane Lustosa, Givaldo, Jadeildo, Alexandro, Paulo Oliveira, Sebastião, Maurício Alves e Ricardo Regis pela amizade e incentivos concedidos;
- ✚ À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa concedida.

Muito obrigado a todos!

Título: Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais

Autor: Wellington Regis Silva

Orientador: Prof. Dr. Valderi Duarte Leite

RESUMO

O desperdício de frutas e verduras e o lançamento de águas residuárias domésticas ou industriais de forma inadequada representam sérios problemas para maioria das cidades do Brasil e do mundo. Os resíduos de frutas e verduras e as águas residuárias domésticas e industriais podem ser tratados de forma conjugada pelo processo de digestão anaeróbia, resultando no aproveitamento energético e na redução de impactos ao meio ambiente. O objetivo principal deste trabalho foi o estudo cinético do processo de bioestabilização anaeróbia de resíduos sólidos vegetais (RSV), tratados com diferentes concentrações de sólidos totais, visando o aproveitamento do potencial energético e consequentemente a bioestabilização anaeróbia do material orgânico. Para realização deste trabalho foi projetado, construído, instalado e monitorado um reator anaeróbio compartimentado de mistura completa, contendo três câmaras individuais de reação, construídas com placas de vidro, com volumes unitários de 25 litros. Os produtos resultantes do processo de bioestabilização anaeróbia que se encontravam na forma semi-sólida foram monitorados semanalmente, exceto pH, alcalinidade total e ácidos graxos voláteis que juntamente com o biogás foram monitorados duas vezes por semana; o período total de monitoração foi de 294 dias. O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, o substrato constituído por doze diferentes tipos de (RSV) foi digerido a uma concentração de sólidos totais igual a 75,4 g/L. Para realização da segunda etapa, a concentração de sólidos totais aplicada às câmaras C₁, C₂ e C₃ foram de 40; 22,8 e 23,2 g/L respectivamente, haja vista o teor de umidade do substrato preparado ter sido ajustado com adição esgoto doméstico. A porcentagem máxima de metano contido no biogás foi de 61,5%, obtida para primeira câmara de reação, no decorrer da segunda etapa. A produção máxima de biogás foi de 56 litros, também obtida na primeira câmara C₁, ao longo da segunda etapa. Os valores máximos das constantes cinéticas de bioconversão (k) obtidos no decorrer da primeira etapa para DQO_t, DQO_s, NTK e sulfato foram respectivamente $3,86 \cdot 10^{-2}$, $3,01 \cdot 10^{-2}$, $4,75 \cdot 10^{-2}$ e $2,13 \cdot 10^{-2} d^{-1}$. Durante a segunda etapa do trabalho os valores máximos obtidos foram de $1,28 \cdot 10^{-2}$, $1,90 \cdot 10^{-2}$, $2,90 \cdot 10^{-2}$ e $3,22 \cdot 10^{-2} d^{-1}$ para DQO_t, DQO_s, NTK e sulfato, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos sólidos vegetais; digestão anaeróbia; potencial energético; modelos cinéticos; reator compartimentado.

Title: Kinetics study of the process of anaerobic digestion of vegetable residual solids

Author: Wellington Regis Silva

Supervisor: Prof. Dr. Valderi Duarte Leite

ABSTRACT

The waste from fruit and vegetables and the discharge of domestic and industrial wastewaters in an unacceptable way cause serious problems for the majority of cities in Brazil and the rest of the world. The residues from fruit and vegetables and domestic and industrial wastewater could be treated jointly by the process of anaerobic digestion resulting in the production of energy and a reduction in negative environmental impacts. The principal objective of this work was to study the kinetics of the process of anaerobic biostabilization of vegetable residual solids (RSV), treated at different concentrations of total solids with the view to optimizing energy production and anaerobic biostabilization. To execute this study a completely mixed, compartmentalized anaerobic reactor comprising three compartments separated by glass plates with unit volumes of 25 litres, was designed, installed and monitored,. The resulting products from anaerobic biostabilization in the form of semi-solids were monitored weekly except for pH, total alkalinity and volatile fatty acids which jointly with biogas production were monitored twice weekly during a the total monitoring period of 294 days. The work was divided into two stages. In the first stage a substrate comprising twelve different types of vegetable solid waste with a total solids concentration equal to 75, 4 g/L was used. In the second stage the concentration of total solids applied to compartments C₁, C₂ and C₃ were 40, 22.6 and 23.2 g/L respectively, with the with the level of humidity being adjusted by the addition of domestic sewage. The maximum percentage of methane in the biogas was 61.5% obtained in the first compartment (C₁) of the reactor during the second experimental stage. The maximum kinetic constants for bioconversion (k) for COD total and soluble, TKN and sulphate during the first stage were respectively 3.86×10^{-2} , 3.01×10^{-2} , 4.75×10^{-2} and $2.13 \times 10^{-2}d^{-1}$. During the second stage of the study the values maximum obtained were 1.28×10^{-2} , 1.90×10^{-2} , 2.90×10^{-2} and $3.22 \times 10^{-2}d^{-1}$, for COD total and soluble, TKN and sulphate respectively.

KEYWORDS: residual vegetable solids, anaerobic digestion, potential energy production, kinetic models, compartmentalized reactor.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍGLAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xvi
<i>CAPÍTULO 1</i>	1
1 – INTRODUÇÃO.....	2
<i>CAPÍTULO 2</i>	5
2 – OBJETIVOS	6
2.1 – Objetivo Geral	6
2.2 – Objetivos Específicos	6
<i>CAPÍTULO 3</i>	7
3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
3.1 – RESÍDUOS SÓLIDOS	8
3.1.1 – Origem dos Resíduos Sólidos	8
3.1.2 – Resíduos Sólidos Orgânicos.....	11
3.1.3 – Oxidação Biológica dos Resíduos Sólidos Orgânicos	13
3.2 – HISTÓRICO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	14

3.2.1 – Digestão Anaeróbia de Resíduos Orgânicos	16
3.2.1.1 – Fases da Digestão Anaeróbia	17
3.2.1.2 – Bioquímica da Digestão Anaeróbia	24
3.2.1.3 – Co-Digestão Anaeróbia	28
3.2.2 – Redução de Sulfato e Produção de Metano	30
3.2.3 – Cinética da Digestão Anaeróbia	31
3.2.3.1 – Crescimento Bruto Específico de Microrganismos.....	36
3.2.3.2 – Modelo Cinético de Primeira Ordem e de Ordem Zero	39
3.2.3.2.1 – Velocidade das Reações em Sistemas Biológicos.....	40
3.2.3.3 – Modelo cinético de Michaelis Menten.....	41
3.2.3.3.1 – Modelo Cinético de Monod.....	46
3.2.3.4 – Cinética do Crescimento Microbiano	50
3.2.4 – Balanço de Massa.....	52
CAPÍTULO 4	55
4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	56
4.1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	56
4.2 – Reagentes e Equipamentos.....	57
4.2.1 – Reagentes.....	57
4.2.2 – Equipamentos.....	58
4.3 – Resíduos Sólidos Vegetais	59
4.4 – Descrição das Etapas Experimentais	60

4.4.1 – 1ª Etapa (A)	60
4.4.2 – 2ª Etapa (B)	61
4.5 – Preparação do Substrato	63
4.5.1 – Preparação do Substrato Para 1ª Etapa (A)	63
4.5.2 – Preparação do Substrato Para 2ª Etapa (B)	64
4.6 – Sistema Experimental.....	65
4.7 – Alimentação do Reator.....	69
4.7.1 – Alimentação na 1ª Etapa (A)	69
4.7.2 – Alimentação na 2ª Etapa (B)	70
4.8 – Monitoramento do Sistema Experimental.....	71
4.9 – Descarregamento do Reator	72
4.10 – Metodologia Analítica	72
4.10.1 – Alcalinidade Total e Ácidos Graxos Voláteis	73
4.10.2 – Carbono Orgânico Total (COT).....	74
4.10.3 – Quantificação do Biogás (QB)	74
4.10.4 – Cromatografia Gasosa (CG)	75
4.11 – Balanço de Massa.....	76
4.12 – Parâmetros Cinéticos	76
CAPÍTULO 5	77
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
5.1 – Fração Semi-Sólida	78

5.1.1 – 1ª Etapa (A)	80
5.1.2 – 2ª Etapa (B)	88
5.1.2.1 – Parâmetros Monitorados na 2ª Etapa (B).....	91
5.2 – Fração Gasosa	118
5.3 – Balanço de Massa	123
5.4 – Parâmetros Cinéticos.....	126
5.5.1 – Avaliação da Biodegradabilidade Anaeróbia	126
5.5.1.1 – Primeira Etapa (A)	126
5.5.1.2 – Segunda Etapa (B)	132
5.5.1.2.1 – Primeira Câmara (C ₁)	132
5.5.1.2.2 – Segunda Câmara (C ₂).....	137
5.5.1.2.3 – Terceira Câmara (C ₃)	142
5.5.2 – DISCUSSÃO GERAL	148
CAPÍTULO 6	154
6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	155
CAPÍTULO 7	158
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
ANEXOS.....	173

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Classificação dos resíduos sólidos quanto a sua origem.....	10
Figura 3.2 Biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos.	10
Figura 3.3 Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.	22
Figura 3.4 Curva típica do perfil de crescimento bacteriano ao longo do tempo, em um sistema fechado.....	35
Figura 3.5 Taxa de crescimento específico em função do substrato limitante.	47
Figura 3.6 Representação gráfica das diferentes taxas de crescimento microbiano e seus respectivos valores de K_s , para bactérias redutoras de sulfato e metanogênicas.	49
Figura 3.7 Fluxo de massa em reator anaeróbio.....	53
Figura 4.1 Visão geral do substrato utilizado para alimentação do reator no decorrer da investigação experimental.	64
Figura 4.2 Ilustração do reator anaeróbio compartimentado utilizado para o desenvolvimento da pesquisa.	66
Figura 4.3 Fotografia do reator anaeróbio compartimentado utilizado para o desenvolvimento do trabalho.....	68
Figura 4.4 Lodo anaeróbio utilizado para inoculação do reator na primeira etapa da pesquisa.	69
Figura 5.1 Perfis temporais das formas de DQO e de sólidos na primeira etapa do trabalho: a) DQO total e solúvel; b) Sólidos totais e sólidos totais voláteis.....	82
Figura 5.2 Perfis temporais das formas de nitrogênio, na primeira etapa do trabalho: a) Concentrações de NTK e nitrogênio amoniacal; b) Concentrações de nitrito e nitrato.	84

Figura 5.3 Perfis temporais das formas de nutrientes, expressos como sulfato, sulfeto, fósforo total e ortofosfato solúvel na primeira etapa do trabalho: a) Concentrações de sulfato e sulfeto; b) Concentrações de fósforo total e ortofosfato solúvel.	86
Figura 5.4 Tendência de evolução temporal dos valores de pH na 2ª etapa do trabalho.....	91
Figura 5.5 Perfil temporal da alcalinidade total, no decorrer da segunda etapa do trabalho.....	93
Figura 5.6 Comportamento da evolução temporal da concentração de ácidos graxos voláteis durante a segunda etapa do trabalho.	95
Figura 5.7 Variação temporal da relação AGV/AT na segunda etapa do trabalho.....	96
Figura 5.8 Perfil da concentração da DQO total ao longo da segunda etapa do trabalho.....	98
Figura 5.9 Variação temporal da concentração de DQO solúvel ao longo da segunda etapa do trabalho.	99
Figura 5.10 Variação temporal das concentrações de sólidos totais e sólidos totais voláteis aplicados ao reator na segunda etapa do trabalho.....	101
Figura 5.11 Variação temporal da concentração de sulfato ao longo da segunda etapa experimental.	103
Figura 5.12 Perfil temporal da concentração de sulfeto para segunda etapa do trabalho.....	105
Figura 5.13 Variação temporal das concentrações de fósforo total para as três câmaras no decorrer da segunda etapa do trabalho. ..	106
Figura 5.14 Variação temporal da concentração de ortofosfato solúvel ao longo da segunda etapa do trabalho.....	107
Figura 5.15 Variação da concentração de nitrogênio total Kjeldahl na segunda etapa do trabalho.	109
Figura 5.16 Variação temporal da concentração de nitrogênio amoniacal para segunda etapa do trabalho.	110

Figura 5.17 Comportamento da variação temporal das concentrações de nitrito para segunda etapa do trabalho.	114
Figura 5.18 Comportamento da variação temporal das concentrações de nitrato para segunda etapa do trabalho.	116
Figura 5.19 Modelo esquemático do balanço de massa para DQO total aplicado a primeira câmara de reação, na segunda etapa do trabalho.	125
Figura 5.20 Comportamento das tendências de reduções temporais das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C_1 , na primeira etapa do trabalho; a) remoção de DQO total; b) remoção de DQO solúvel; c) remoção de NTK; d) remoção de sulfato.	128
Figura 5.21 Curvas ajustadas e coeficientes de bioconversão para os modelos cinéticos de primeira ordem em C_1 , na primeira etapa do trabalho; a) DQO total; b) DQO solúvel; c) NTK; d) sulfato.	129
Figura 5.22 Variação das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em função do tempo, em C_1 , na segunda etapa do trabalho; a) remoção de DQO total; b) remoção de DQO solúvel; c) remoção de NTK; d) remoção de sulfato.	133
Figura 5.23 Curvas ajustadas e coeficientes de bioconversão para os modelos cinéticos de primeira ordem em C_1 , na segunda etapa do trabalho; a) DQO total; b) DQO solúvel; c) NTK; d) sulfato.	134
Figura 5.24 Variação temporal das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C_2 , na segunda etapa do trabalho; a) remoção de DQO total; b) remoção de DQO solúvel; c) remoção de NTK; d) remoção de sulfato.	138
Figura 5.25 Curvas ajustadas e coeficientes de bioconversão para os modelos cinéticos de primeira ordem em C_2 , na segunda etapa do trabalho; a) DQO total; b) DQO solúvel; c) NTK; d) sulfato.	139

- Figura 5.26 Variação temporal das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C_3 , na segunda etapa do trabalho; a) remoção de DQO total; b) remoção de DQO solúvel; c) remoção de NTK; d) remoção de sulfato. 143
- Figura 5.27 Curvas ajustadas e coeficientes de bioconversão para os modelos cinéticos de primeira ordem em C_3 , na segunda etapa do trabalho; a) DQO total; b) DQO solúvel; c) NTK; d) sulfato. 144

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição gravimétrica de resíduos sólidos urbanos de seis cidades brasileiras.	12
Tabela 3.2 Variação da energia livre (ΔG^0) para reações da digestão anaeróbia, a 298 K, 1 atm e pH = 7.....	27
Tabela 3.3 Variação da concentração de microrganismos em função do tempo.....	37
Tabela 4.1 Frações percentuais e os respectivos quantitativos dos diferentes tipos de resíduos sólidos vegetais utilizados para preparação do substrato na primeira etapa.	60
Tabela 4.2 Parâmetros operacionais aplicados ao reator na primeira etapa do trabalho.....	61
Tabela 4.3 Frações percentuais e os respectivos quantitativos dos resíduos sólidos vegetais utilizados para preparação do substrato na segunda etapa do trabalho.	62
Tabela 4.4 Parâmetros operacionais aplicados ao reator na segunda etapa do trabalho.....	63
Tabela 4.5 Parâmetros analisados, frequências de coletas, métodos analíticos e as respectivas referências utilizadas para as análises das frações semi-sólida e gasosa no decorrer das duas etapas do trabalho.	71
Tabela 5.1 Caracterização física e química do substrato afluente.....	79
Tabela 5.2 Comportamento do pH, (AT), (AGV), relação AGV/AT e as respectivas médias, para primeira etapa da pesquisa.	80
Tabela 5.3 Caracterização química e física dos resíduos sólidos vegetais utilizados para alimentação do reator na primeira etapa do trabalho.....	89

Tabela 5.4 Produção acumulada do biogás produzido durante o período de monitoração do sistema experimental, ao longo das duas etapas do trabalho.	118
Tabela 5.5 Taxas de produções específicas de biogás em função das massas de DQO total e STV aplicadas.	119
Tabela 5.6 Produção acumulada de metano ao longo da segunda etapa do trabalho.	121
Tabela 5.7 Balanço de massa de DQO_t , DQO_s , STV, sulfato e NTK aplicado ao reator ao longo da investigação experimental.	124
Tabela 5.8 Variação da concentração de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em função do tempo, para primeira etapa da pesquisa.	127
Tabela 5.9 Variação temporal das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato na primeira câmara, ao longo da segunda etapa do trabalho.	132
Tabela 5.10 Variação das concentrações de DQO total e solúvel em função do tempo na segunda câmara, ao longo da segunda etapa do trabalho.	137
Tabela 5.11 Variação temporal das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C_3 na segunda etapa do trabalho.	142
Tabela 5.12 Parâmetros cinéticos de primeira ordem, coeficientes de determinação e os respectivos períodos de meia-vida, ao longo das duas etapas estudadas.	147
Tabela 5.13 Taxas de utilização de substratos e nutrientes para as duas etapas do trabalho.	151
Tabela 5.14 Constantes cinéticas experimentais para culturas combinadas no RAC de mistura completa, ao longo das duas etapas do trabalho.	152
 Tabela 8.1 Análises químicas e físicas realizadas nas frações semi-sólidas afluentes e efluentes do RAC.	 175

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGV	Ácidos Graxos Voláteis (mg H-Ac.L^{-1})
AG/AT	Relação ácidos graxos voláteis – alcalinidade total, adimensional
APHA	American Public Health Association
AT	Alcalinidade total ($\text{gCaCO}_3.\text{L}^{-1}$)
CAGEPA	Companhia de Água e Esgotos da Paraíba
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CG	Cromatografia gasosa
CCBCP	Constante cinética de bioconversão de primeira ordem (d^{-1})
CD	Coeficiente de determinação
COA	Carga orgânica aplicada ($\text{g DQO}_t.\text{d}^{-1}$)
COT	Carbono orgânico total (mg.L^{-1})
COV	Carga orgânica volumétrica ($\text{g DQO}_t.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO_5	Demanda Bioquímica de Oxigênio ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)
DQO	Demanda Química de Oxigênio ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)
DQO_t	Demanda Química de Oxigênio total ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)
DQO_s	Demanda Química de Oxigênio solúvel ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)
DQO/SO_4^{-2}	Relação DQO-sulfato, adimensional
EMPASA	Empresa Paraibana de Alimentos e Serviços Agrícolas
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto

EXTRABES	Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários
Exp.	Experimental
$F_{(R)}$	Fase rápida
$F_{(L)}$	Fase lenta
FORSU	Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
MSTA	Massa de substrato total aplicada (kg)
Máx.	Valor máximo
Méd.	Valor médio
Mín.	Valor mínimo
NBR	Norma Brasileira
ND	Número de determinações
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl (g.L^{-1})
PPGQ	Programa de Pós Graduação em Química
pH	Potencial hidrogeniônico, adimensional
PT	Fósforo total (mg.L^{-1})
P. orto	Ortofosfato solúvel (mg.L^{-1})
QB	Quantificação de biogás
RAC	Reator anaeróbio compartimentado
RFV	Resíduos de frutas e verduras
RSV	Resíduos sólidos vegetais
ST	Sólidos totais (g.L^{-1})
STV	Sólidos totais voláteis (g.L^{-1})

STF	Sólidos totais fixos (g.L^{-1})
SST	Sólidos suspensos totais (g.L^{-1})
SSV	Sólidos suspensos voláteis (g.L^{-1})
SSF	Sólidos suspensos fixos (g.L^{-1})
TRS	Tempo de retenção do substrato (dia)
TU	Teor de umidade (%)
TUS	Taxa de utilização de substrato (mg.d^{-1})
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFPB	Universidade Federal da Paraíba

LISTA DE SÍMBOLOS

C_1	Primeira câmara de reação
C_2	Segunda câmara de reação
C_3	Terceira câmara de reação
$^{\circ}\text{C}$	Graus celsius
CaCO_3	Carbonato de cálcio (mg.L^{-1})
CH_4	Gás metano (%)
CH_3COO^-	Íon acetato (mol.L^{-1})
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	Íon propionato (mol.L^{-1})
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Íon butirato (mol.L^{-1})
cm	Centímetro (cm)
C/N	Relação carbono-nitrogênio, adimensional
C/P	Relação carbono-fósforo, adimensional
CO_2	Gás dióxido de carbono (%)
d	Dia
ds/dt	Taxa de utilização de substrato ($\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)
dx/dt	Taxa de geração de microrganismos ($\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)
e	Exponencial
H^+	Íon hidrogênio (mol.L^{-1})
H_2	Gás hidrogênio (%)
H-Ac.	Ácido acético (mg.L^{-1})

HCOO^-	Íon formiato (mol.L^{-1})
H_2S	Gás sulfídrico (mg.L^{-1})
k	Constante cinética de bioconversão (d^{-1})
$K_{\text{DQOt(R)}}$	Constante cinética de bioconversão de primeira ordem para DQO_t em fase rápida (d^{-1})
$K_{\text{DQOt(L)}}$	Constante cinética de bioconversão de primeira ordem para DQO_t em fase lenta (d^{-1})
$K_{\text{DQOs(R)}}$	Constante cinética de bioconversão de primeira ordem para DQO_s em fase rápida (d^{-1})
$K_{\text{DQOs(L)}}$	Constante cinética de bioconversão de primeira ordem para DQO_s em fase lenta (d^{-1})
$K_{\text{NTK(R)}}$	Constante cinética de bioconversão de primeira ordem para NTK em fase rápida (d^{-1})
$K_{\text{NTK(L)}}$	Constante cinética de bioconversão de primeira ordem para NTK em fase lenta (d^{-1})
$K_{\text{SO4(R)}}$	Constante cinética de bioconversão de primeira ordem para sulfato em fase rápida (d^{-1})
$K_{\text{SO4(L)}}$	Constante cinética de bioconversão de primeira ordem para sulfato em fase lenta (d^{-1})
$k_{\text{máx.}}$	Taxa máxima de utilização de substrato ($\text{mgDQOs.mgSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$)
k_s	Constante cinética de meia saturação de Monod (d^{-1})
kg	Kilograma (kg)
$\ln$	Logaritmo Neperiano
M_{AC}	Massa acumulada (g)
M_{AP}	Massa aplicada (g)
M_{TR}	Massa transformada (g)
mg	Miligrama (mg)
N_2	Gás nitrogênio (%)
NH_3	Amônia molecular (mg.L^{-1})
N-NH_4^+	Nitrogênio amoniacal (mg.L^{-1})

R^2	Coeficiente de determinação
s	Desvio padrão
S	Concentração final de substrato (mg.L^{-1})
S_0	Concentração inicial de substrato (mg.L^{-1})
t	Tempo (dia)
$t_{1/2}$	Período de meia-vida (d)
$t_{\text{dup.}}$	Tempo de duplicação celular (d)
X	Concentração de microrganismos (mg.L^{-1})
Y	Coeficiente de produção celular, dX/dS , adimensional
$\mu_{\text{máx.}}$	Taxa máxima de crescimento específico (d^{-1})
μ_s	Taxa de utilização de substrato ($\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$)
μ_x	Taxa de crescimento específico (d^{-1})
ΔG	Variação de energia livre (J)
ΔG^0	Variação de energia livre padrão (J)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos vegetais, mais especificamente resíduos de frutas e verduras são provenientes de atividades desenvolvidas em feiras livres, mercados e centrais de abastecimento. Segundo BOUALLAGUI et al. (2005) o percentual de matéria orgânica presente nesses tipos de resíduos é expresso em termos de sólidos totais voláteis com 87%, apresentando um percentual de 75% de açúcares, 9% de material celulósico e 5% de lignina.

O aumento na taxa de produção de resíduos sólidos no Brasil e mundo ocasionado pelo aumento populacional e as atividades industriais, têm se tornado um problema gravíssimo de saneamento básico e até mesmo de saúde pública. Atualmente, a maioria das cidades brasileiras gera quantidades de resíduos que vão além da capacidade de coletar e acondicionar racionalmente. Segundo a Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2000), citado por CASSINI et al. (2003), o Brasil coleta algo em torno de 230 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos por dia, deste quantitativo aproximadamente 83 mil toneladas/dia são destinados aos aterros sanitários, o equivalente a 36%. Segundo a fundação mencionada, no Nordeste brasileiro são coletados diariamente 42 mil toneladas de RSU e somente 15 mil toneladas/dia, o equivalente a 36% é destinado aos aterros sanitários, o restante é disposto em terrenos próximos às aglomerações urbanas, principalmente nas áreas de baixa renda, sem os mínimos critérios ambientais, chegando até os cursos d'água carregados pelas chuvas.

Os resíduos sólidos provenientes das atividades urbanas devem ser mantidos afastados da população, adequadamente dispostos e eficientemente tratados, caso contrário podem causar uma série de impactos ao meio ambiente. A resolução CONAMA (305/2002) considera poluição como sendo: "degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população; criem condições adversas às atividades

sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.

Do total de resíduos sólidos urbanos produzidos em nível nacional, um percentual médio de 55% é de matéria orgânica putrescível passível de fermentação (IPT/CEMPRE, 2000). Nos resíduos sólidos urbanos, a parcela passível de fermentação é composta pelos resíduos sólidos orgânicos, os quais constituem grande parte dos resíduos sólidos urbanos, dos resíduos sólidos rurais ou agrícolas, de alguns tipos de resíduos industriais e de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico.

Segundo LUNA (2003), no estado da Paraíba é coletado diariamente algo em torno de 2.894 toneladas de resíduos sólidos urbanos. Deste total, 56% em média é constituído de matéria orgânica putrescível. Isto equivale a 1.620,0 toneladas destes resíduos por dia, que através do processo aeróbio ou anaeróbio, pode ser aproveitada evitando a pulverização de macro e micro vetores e o lançamento de efluentes líquidos e gasosos no meio ambiente.

No estado da Paraíba, em quase todas as cidades, verifica-se que não há sistemas de tratamento e/ou disposição final para os resíduos sólidos urbanos, ou qualquer outro tipo de resíduo sólido. Mais especificamente, na cidade de Campina Grande-PB, com uma população estimada em 360 mil habitantes, a quantidade de resíduos sólidos urbanos gerados diariamente corresponde em média a 184 toneladas. Em termos de taxa de produção *per capita*, este valor equivale a $511 \text{ g.hab}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Deste quantitativo produzido, 100 toneladas em média corresponde à matéria orgânica putrescível, passível de bioestabilização por via aeróbia ou anaeróbia. Em termos percentuais, de todos os resíduos sólidos urbanos produzidos diariamente, a cidade de Campina Grande-PB gera algo em torno de 54% de matéria orgânica (LEITE et al. 2006).

Portanto, uma alternativa viável e que vem sendo aceita com relevante aplicabilidade é a implantação de sistemas de tratamento por processos anaeróbios, visando à estabilização e o aproveitamento

energético desses resíduos. Segundo LEITE et al. (2009), o biogás produzido proveniente de compostos orgânicos complexos, oriundo da mediação de diversificados grupos de microrganismos, é constituído basicamente de CH_4 , compostos inorgânicos como CO_2 , N_2 , NH_3 , H_2S e traços de outros gases e ácidos orgânicos de baixo peso molecular.

Neste trabalho foi aplicado o processo de tratamento anaeróbio a resíduos sólidos vegetais em diferentes concentrações de sólidos totais, objetivando-se, sobretudo avaliar o período de bioestabilização dos resíduos orgânicos como também os parâmetros cinéticos e a taxa de produção de biogás durante o todo o processo de bioestabilização anaeróbia.

O trabalho foi dividido em duas etapas. Para o processo de tratamento anaeróbio dos resíduos sólidos vegetais foi projetado, construído, instalado e monitorado um reator anaeróbio compartimentado (RAC) de mistura completa, contendo três câmaras individuais de reação.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

Estudar a cinética do processo de digestão anaeróbia dos resíduos sólidos vegetais em reator anaeróbio compartimentado de mistura completa.

2.2 – Objetivos Específicos

1. Estudar o processo de bioestabilização anaeróbia de resíduos sólidos vegetais, comparando as etapas estudadas, levando-se em consideração a composição química dos RSV utilizados e a concentração de sólidos totais aplicada na alimentação do reator;
2. Avaliar a eficiência de remoção de material orgânico e de nutrientes nas duas etapas do trabalho, a partir do processo de bioestabilização anaeróbia;
3. Avaliar a influência da agitação mecânica na determinação dos parâmetros cinéticos no decorrer do processo de bioestabilização anaeróbia dos resíduos sólidos vegetais, ao longo das duas etapas do trabalho;
4. Delinear modelos cinéticos a partir da remoção de material orgânico e de nutrientes, expressos como DQO total, DQO solúvel, NTK e sulfato com os dados advindos do processo de monitoração em suas diferentes etapas;
5. Monitorar a produção do biogás produzido no decorrer do processo de bioestabilização anaeróbia dos resíduos sólidos vegetais.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 – RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo a NBR-10.004 resíduos sólidos são materiais heterogêneos nos estados sólidos e semi-sólidos, resultantes das atividades de uma comunidade originada de indústrias, hospitais, domicílios, comércios, agricultura ou rural e de serviços de varrição. São considerados também como resíduos os lodos provenientes de ETEs - estações de tratamento de esgoto sanitário ou industrial, resíduos gerados por equipamentos e instalações de controle de poluição e determinados líquidos, cujas características tornem inviável o seu lançamento em redes de esgotamento públicas ou em corpos receptores (ABNT, 2004).

3.1.1 – Origem dos Resíduos Sólidos

A origem e a formação dos resíduos sólidos urbanos está diretamente relacionada com a densidade populacional, que influencia diretamente tanto no aspecto qualitativo quanto no aspecto quantitativo da produção de resíduos sólidos (FELIZOLA, 2006). Segundo a autora o aspecto qualitativo está relacionado com as condições sociais e econômicas de uma população e de seus hábitos diários. Pode-se citar como exemplo o poder aquisitivo que é o fator limitante no processo de geração de resíduos sólidos urbanos, uma vez que influencia desde a composição gravimétrica até a capacidade de produção *per capita* de tais resíduos. Os principais fatores que influenciam na origem e na produção dos resíduos sólidos são: o aumento populacional e a intensificação da industrialização. Segundo CASSINI et al. (2003), os resíduos sólidos urbanos são constituídos por uma imensa diversidade de componentes, constituídos basicamente por matéria orgânica que incluem restos de

frutas, legumes e alimentos em geral, animais mortos, plásticos, couro, trapos, papéis (jornais, revistas), embalagens em geral, materiais provenientes de limpeza de vias públicas, praças e jardins (restos de podas, gramas, folhas, galhos de árvores, papéis de modo geral, restos de cigarro), material metálico ferroso e não ferroso e demais tipos de resíduos denominados de materiais inertes dos tipos vidros, materiais cerâmicos, terra, pedra, restos de carros, de mobiliários, calça de obras, etc.

Segundo a ABNT (2004), os resíduos sólidos podem ser classificados quanto aos riscos proporcionados ao meio ambiente e a saúde pública, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas. Desta forma, classifica-se como:

- Classe I (Perigosos): com característica de inflamabilidade, toxicidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade. Ex: solventes halogenados e lodos provenientes de fundos de reservatório de banhos galvanostégicos;
- Classe IIA (Não inertes): os que apresentam propriedades de combustibilidade, biodegradabilidade e solubilidade em água, não se enquadram como resíduos de classe I ou IIB. Ex: papel, bagaço de cana;
- Classe IIB (Inertes): São resíduos que não possuem nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos índices de potabilidade de águas. Ex: vidro e materiais cerâmicos. Os resíduos radioativos não se enquadram nesta norma, sendo de competência exclusiva da comissão nacional de energia nuclear.

Segundo a ABNT (2004), os resíduos sólidos podem ser classificados quanto a sua origem, conforme representação exposta pela Figura 3.1.

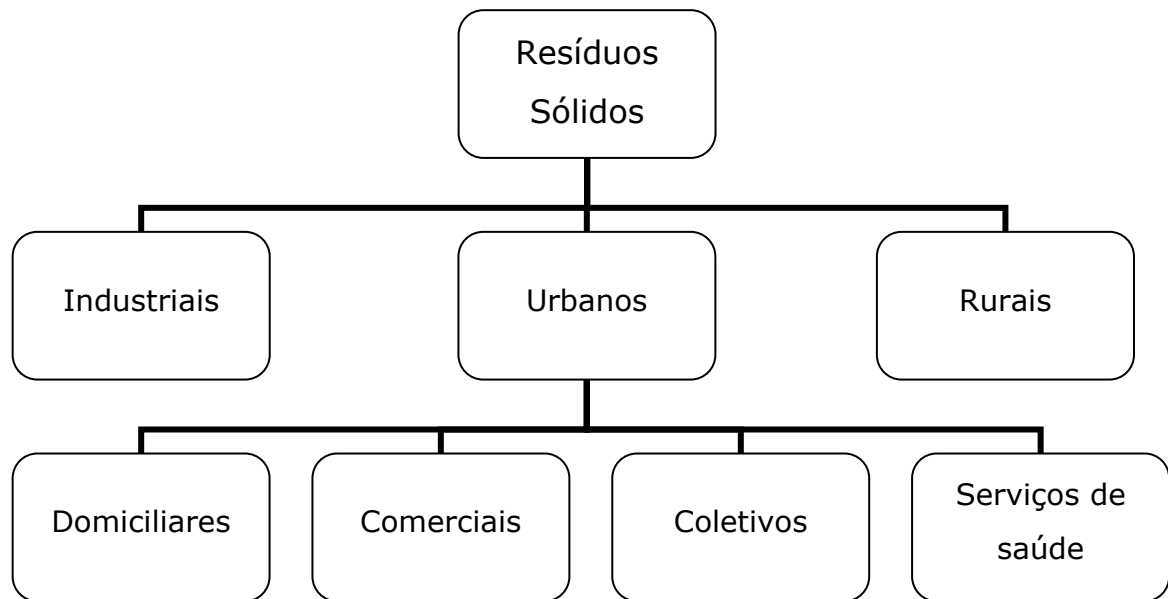


Figura 3.1 Classificação dos resíduos sólidos quanto a sua origem.

Fonte: ABNT (2004).

Segundo LIMA (2002), os resíduos sólidos em sua maioria podem ser reutilizáveis ou recicláveis, proporcionando entre outros aspectos a economia dos recursos naturais e preservação do meio ambiente, desde que condições de proteção à saúde humana sejam mantidas. Os resíduos sólidos podem ser classificados por grau de biodegradabilidade, conforme mostra a Figura 3.2:

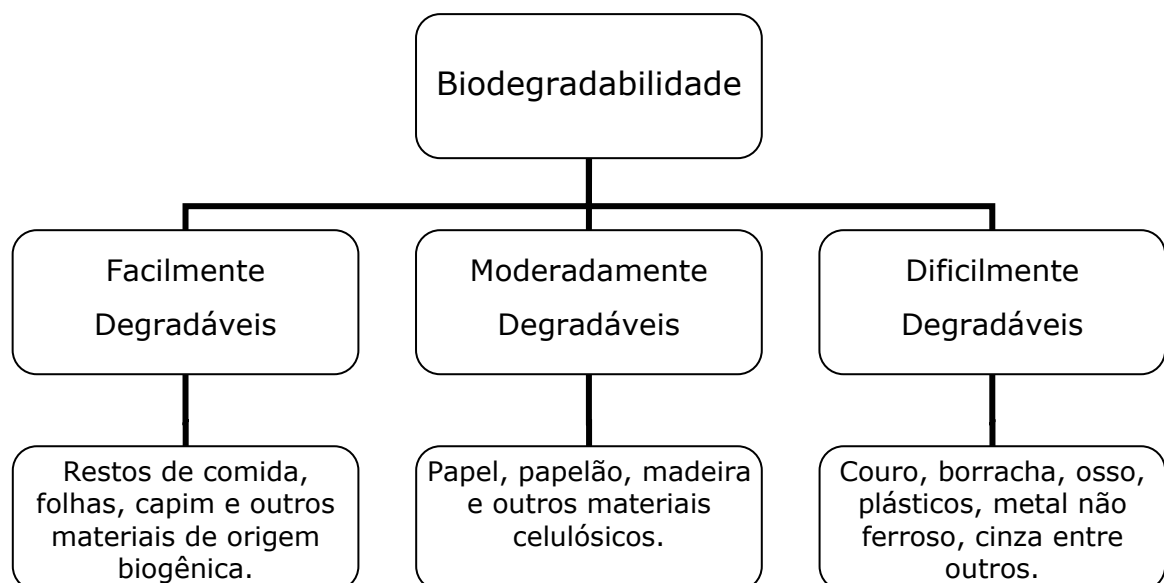


Figura 3.2 Biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos.

Fonte: LIMA (2002).

3.1.2 – Resíduos Sólidos Orgânicos

Os resíduos sólidos orgânicos constituem a parte putrescível e não putrescível dos resíduos sólidos urbanos, dos resíduos sólidos rurais ou agrícolas, de alguns tipos de resíduos industriais e resíduos provenientes de estações de tratamento de água (ETAs), estações de tratamento de esgoto doméstico (ETEs), da coleta e processamento de resíduos recolhidos nas áreas urbanas, como restos de alimentos, papel, papelão, cortes de gramado, podas de árvores, resíduos gerados de indústrias de alimentos e resíduos gerados de atividades agrícolas, como ração, adubos, restos de colheita, entre outros.

As características do material orgânico presente nesses resíduos são modificadas no decorrer do tempo decorrente da ação de microrganismos decompositores. Segundo ZHU et al. (2009), a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos é degradada naturalmente com o passar do tempo, quando depositados em aterros sanitários, produzindo vários tipos de gases, inclusive aqueles responsáveis pelo efeito estufa. Atualmente, os processos de tratamento mais utilizados para fração orgânica dos resíduos sólidos municipais são a compostagem e a digestão anaeróbia; devido à emissão de CO_2 , associado aos tratamentos aeróbios, que provavelmente em um futuro próximo os órgãos legislativos os tornem restritivos, a digestão anaeróbia se apresenta como uma alternativa mais atraente e sustentável para o tratamento desses tipos de resíduos (GÓMEZ et al. 2006).

As análises laboratoriais mais utilizadas para informar a respeito da bioestabilização da matéria orgânica são: a demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), onde as mesmas expressam a quantidade de oxigênio requerida para oxidação da matéria orgânica, sendo que a DBO_5 expressa a matéria orgânica oxidável pela ação biológica aeróbia. MATA-ALVAREZ et al. (2000) consideram imprecisa a definição de resíduos sólidos orgânicos. Entende-se como tal o resíduo orgânico biodegradável com um teor de umidade abaixo de 85%.

Alguns resíduos agrícolas e industriais estão incluídos neste patamar, porém a ênfase está na fração orgânica putrescível presente nos resíduos sólidos urbanos. Segundo LEITE et al. (2003) o percentual de matéria orgânica putrescível presente nos resíduos sólidos urbanos está diretamente relacionado com a estação do ano, o índice de precipitação pluviométrica e o tipo de resíduo que foi gerado. Dados estatísticos apontam para um percentual de umidade em nível nacional acima de 50%.

Estima-se que no Brasil, os resíduos sólidos orgânicos putrescíveis constituem em média 55% (percentual em peso), dos resíduos sólidos urbanos produzidos. Esse material orgânico quando lançado no meio ambiente gera percolato, que é responsável pela contaminação dos corpos aquáticos e do solo, o qual apresenta uma elevada concentração de DQO e, em muitos casos, dependendo do tipo de resíduo, a presença de metais pesados. Os resíduos orgânicos são também responsáveis pela poluição do ar através da geração de gases tóxicos provenientes da degradação do material orgânico na digestão anaeróbia. Na Tabela 3.1 são apresentados dados percentuais relativos à composição gravimétrica de resíduos sólidos urbanos em seis diferentes cidades brasileiras.

Tabela 3.1 Composição gravimétrica de resíduos sólidos urbanos de seis cidades brasileiras.

Componente/ Cidade	Campina Grande (PB)	Caxias do Sul (RS)	Porto Alegre (RS)	Ouro Preto (MG)	Vitória (ES)	Criciúma (SC)
Matéria Orgânica Putrescível	56,8%	58,8%	41,9%	53,7%	53,1%	45,2%
Papel e Papelão	13,6%	17,3%	20,8%	19,3%	19,1%	21,1%
Plástico	15,5%	6,6%	22,5%	9,2%	11,8%	17,1%
Metais	1,5%	2,9%	4,1%	4,2%	2,7%	2,1%
Vidros	1,1%	1,3%	2,1%	4,2%	2,7%	2,1%
Outros*	11,5%	13,7%	8,6%	9,4%	10,0%	11,2%

Outros: couro, borracha, ossos, trapos, madeira, cerâmica, isopor entre outros.

Fonte: (LEITE et al. 2002).

Pode-se observar que os dois maiores percentuais de matéria orgânica putrescíveis foram observados nas cidades de Caxias do Sul e Campina Grande-PB, indicando que o tratamento de tais resíduos pode ser possível em função de sua disponibilidade, sabendo-se que esses dados devem ser levados em conta apenas como elemento indicador, uma vez que, sua caracterização depende de uma série de fatores que estão relacionados com a localidade, época do ano e nível econômico da população.

3.1.3 – Oxidação Biológica dos Resíduos Sólidos Orgânicos

A oxidação biológica de resíduos orgânicos é a conversão, a partir da ação de bactérias, de componentes orgânicos a formas inorgânicas. Na oxidação aeróbia, as bactérias utilizam o oxigênio molecular comoceptor final de elétrons, enquanto que na oxidação anaeróbia, componentes químicos, tais como dióxido de carbono (CO_2), nitratos (NO_3^-) e sulfatos (SO_4^{2-}) são utilizados como aceptores finais de elétrons. Há ainda bactérias facultativas, que se desenvolvem tanto na presença como na ausência de oxigênio molecular livre (LEITE et al, 2009). Em ambientes anaeróbios, sulfatos e dióxido de carbono são utilizados como aceptores finais de elétrons, resultando como produtos finais da oxidação da matéria orgânica o metano CH_4 , composto altamente reduzido, CO_2 dióxido de carbono, H_2S (gás sulfídrico) e traços de outros gases e ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Porém, em ambiente anóxico, as bactérias desnitrificantes usam o nitrato, resultando na formação de nitrogênio gasoso N_2 , CO_2 e água (METCALF e EDDY 1991; ROJAS 2000).

Alguns pesquisadores consideram que um ambiente é anóxico quando nele ocorre respiração via nitrato. Nesses ambientes pode não haver oxigênio na forma molecular.

Nas ETEs que utilizam processos biológicos, os microrganismos são “confinados” para efetuar a degradação do material orgânico em unidades

especificadas para esse fim. Essas unidades recebem a denominação de reatores biológicos, os quais são projetados de maneira a otimizar os processos e minimizar custos, na tentativa de se conseguir a maior eficiência possível, com o objetivo de respeitar as restrições impostas para possíveis reutilizações ou para a proteção em eventuais corpos receptores e, as limitações de recursos disponíveis. Neste contexto, a degradação ocorre de forma mais controlada e mais rápida que a observada em ambientes naturais, em corpos receptores (CAMPOS, 1994).

Nesta contextualização, os sistemas de tratamento por processos anaeróbios indicam uma alternativa promissora para o tratamento dos resíduos sólidos orgânicos, em virtude das altas taxas de produção de biogás (LEITE et al. 2009). Estes têm sido amplamente utilizados para o tratamento de resíduos sólidos, incluindo resíduos provenientes de culturas agrícolas, dejetos de animais, lodos de ETEs e resíduos sólidos orgânicos. Várias são as vantagens oferecidas quando comparado aos tratamentos aeróbios, dentre as quais, pode-se citar: menor consumo de energia, menor produção de lodo, menor área para implantação e oferecerem potencialidade energética com uso do metano produzido. No entanto, os processos anaeróbios empregados no tratamento de resíduos sólidos ainda não constituem uma prática muito difundida, devido à falta de configurações de sistemas de tratamento e, sobretudo, ao tempo necessário para bioestabilizar os resíduos sólidos, que é bastante longo quando comparado com processos aeróbios.

3.2 – HISTÓRICO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

O físico Italiano Alessandro Volta (1776), foi o primeiro a descobrir que o processo biológico de conversão de matéria orgânica resultava na produção de metano. Descobriu que o “ar combustível” era formado em sedimentos no fundo de lagos, lagoas, córregos e rios. Deduziu que o metano era derivado do processo de transformação da matéria vegetal

dos sedimentos. Oitenta anos mais tarde Reiset detectou a formação de metano em estrumeiras e propôs o estudo desse tipo de manejo de resíduos para explicar o processo de decomposição anaeróbia.

Em 1868, Bechamp concluiu que a produção do gás metano era mediada por microrganismos e em 1875 Popoff investigou a formação de metano a partir de vários substratos.

Em 1890, Van Sensus verificou que a decomposição anaeróbia era realizada por vários microrganismos e Omeliansky isolou organismos que produziam hidrogênio, ácido acético e butírico a partir da celulose. Deduziu também que o metano seria produzido a partir da redução do gás carbônico por hidrogênio, conforme mostra a Equação (1).



A primeira descoberta sobre a existência de bactérias metanogênicas foi feita por Omeliansky em 1904, citado por BARKER (1936), a partir de estudos realizados na degradação de celulose.

Em 1910, Sohngen verificou que a fermentação de materiais orgânicos produzia compostos reduzidos como hidrogênio, ácido acético e gás carbônico. Demonstrou também que ocorre a redução de CO_2 para a formação de metano e assumiu que o ácido acético é descarbonizado para produção de metano. Essa hipótese, hoje considerada correta, permaneceu em controvérsia por várias décadas.

Em 1914, Thum e Reichle concluíram que o processo se dava em duas fases: ácida e metânica.

Em 1916, Imhoff denominou de digestão ácida e digestão metânica, as fases do processo de digestão anaeróbia.

Em 1940, quando Barker investigava sedimentos aquáticos, identificou um bacilo formador de metano a partir do etanol, o qual denominou-o de *Methanobacillus omelianskii*. No mesmo ano, BARKER isolou para estudos a *Methano Bacterium Omelianskii* que oxida etanol, a acetato e acetato a metano.

Em 1948, Buswell e Sollo, utilizando ^{14}C provaram que o metano vindo do acetato não ocorre através de redução de dióxido de carbono.

Em 1951, Stadtman e Barker observam uma metanobactéria utilizadora de formiato, proveniente de sedimentos, em forma de cocos, a qual denominaram de *Methanococcus vannielli*.

No ano de 1956, Barker relata três espécies de metanobactérias, obtidas até então: *Methanobacterium formicicum*, *Methanococcus Vannielli* e *Methanosarcina barkeri*. Neste mesmo ano, JERRIS verificou que 70% do metano produzido era originado do acetato.

Em 1967, Briant publicou que existem duas espécies de bactérias que convertem matéria orgânica em metano. Uma a partir da utilização de acetato e outra a partir da utilização de hidrogênio, reduzindo dióxido de carbono.

3.2.1 – Digestão Anaeróbia de Resíduos Orgânicos

Durante muito tempo, os sistemas de tratamento aeróbio se apresentaram como alternativa atraente no tratamento de resíduos orgânicos e os subprodutos remanescentes do processo de bioestabilização eram utilizados como agente condicionador do solo. Segundo BUENDÍA et al. (2008), devido ao elevado consumo de energia, que se faz necessário para aeração, esses sistemas não são adequados para o tratamento de resíduos com elevado conteúdo de material orgânico, resíduos que são dificilmente biodegradáveis, nem para resíduos que apresentam relações C/N (carbono-nitrogênio) e C/P (carbono-fósforo) desproporcionais; nestes casos, o desempenho destes tipos de sistemas é bastante reduzido. Segundo CUETOS et al. (2008), a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos tem sido apresentada como uma tecnologia amplamente utilizada e eficiente no tratamento de destes resíduos, resultando na produção de energia renovável a partir da geração do biogás. Atualmente, a digestão anaeróbia é considerada como uma

importante alternativa para o tratamento de diferentes tipos de resíduos, com elevadas concentrações de material orgânico, devido aos baixos custos operacionais e oferecer alternativa para substituição de combustíveis fósseis, minimizando a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (TICM, 2007).

A digestão anaeróbia de compostos orgânicos é, normalmente, dada em dois estágios: no primeiro estágio atuam bactérias anaeróbias e facultativas, denominadas formadoras de ácidos. Segundo FUENTES et al. (2008), compostos orgânicos complexos do tipo carboidratos, lipídios e proteínas são convertidos em outros compostos mais simples, principalmente, ácidos voláteis. No segundo estágio atuam bactérias estritamente anaeróbias, as quais convertem os ácidos orgânicos em produtos finais gasosos como metano e gás carbônico.

No entanto, a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos é um processo microbiano de flora mista, onde a matéria orgânica, em ausência de oxigênio molecular, é convertida a gases compostos predominantemente de metano e dióxido de carbono (MASSEY e POHLAND, 1978). No processo da biodigestão, onde ocorre a conversão da matéria orgânica em ausência de oxigênio molecular, são utilizados como aceptores finais de elétrons íons do tipo NO_3^- , resultando na redução de nitrato a nitrogênio molecular; SO_4^{2-} , na redução de sulfato a gás sulfídrico H_2S e CO_2 reduzindo-se a metano. Não é possível a produção de metano em ambientes onde se encontra exclusivamente oxigênio, nitrato ou sulfato funcionando prontamente como aceptores finais de elétrons.

3.2.1.1 – Fases da Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia pode ser dividida em um processo de quatro fases, que são: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Hidrólise → A primeira fase se inicia com as bactérias fermentativas hidrolíticas, em um processo denominado de hidrólise. No âmbito da engenharia sanitária e ambiental, menciona-se hidrólise como sendo o processo pelo qual o material orgânico presente no sistema é transformado em compostos dissolvidos de menor peso molecular. Certo que neste processo há a solubilização da matéria orgânica em presença de água. No entanto, segundo HARRIS (2005), ocorre o processo propriamente denominado de hidrólise: “reação de qualquer espécie com água”. Especificamente, ocorre a reação de um íon (M^+ ou L^-) com água, formando uma substância associada, resultando na liberação de íons H^+ ou OH^- conforme apresentam as equações:



Segundo FENG et al. (2008), materiais orgânicos complexos, carboidratos, aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa e álcoois são convertidos a compostos orgânicos de cadeia curta, que serão metabolizados na fase seguinte. As proteínas são degradadas para formar aminoácidos; os carboidratos se transformam em açúcares solúveis e os lipídeos são convertidos em ácidos graxos de cadeia longa (C_{15} a C_{17}) e glicerina (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). Segundo VEEKEN et al. (2000), em geral a fase de hidrólise se torna limitante se o substrato se apresentar na forma particulada. Segundo PAVLOSTATHIS e GIRALDO-GOMEZ (1991), citado por MYINT et al. (2007), muitos autores desenvolveram modelos cinéticos para o processo de hidrólise como sendo um processo cinético de primeira ordem, quando se mantêm constantes a temperatura e o pH.

Acidogênese → Nesta fase, os produtos gerados na hidrólise são absorvidos por bactérias acidogênicas fermentativas e excretados como substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis (AGV), tais

como ácido acético, fórmico, propiônico, butírico e láctico, além do etanol (BENGTTSSON, 2008) e de compostos minerais como CO_2 , H_2 , NH_3 , H_2S etc. No processo de acidogênese a maioria das bactérias são anaeróbias obrigatórias, existindo também espécies facultativas, onde metabolizam o material orgânico pela via oxidativa.

Acetogênese → Na terceira fase, os ácidos graxos e o etanol formados são transformados pelas bactérias acetogênicas, produtoras de acetato e hidrogênio. É nesta fase que ocorre a conversão dos produtos gerados na acidogênese em compostos que formam os substratos para a produção de metano. A função desses microrganismos é degradar esses ácidos graxos e álcoois dando origem a acetato, H_2 e CO_2 (LABIB et al. 1992).

Segundo GHOSH (1981), a etapa da fermentação acidogênica assume um importante papel na conversão de matéria orgânica em energia na forma de metano, pois a conversão do substrato a acetato deve ser rápida para que a produção de energia venha ser economicamente viável, uma vez que o acetato vem a ser o principal precursor do metano. Segundo FORESTI et al. (1999), não havendo essa conversão, tampouco haverá metanogênese, ocorrendo o acúmulo dos produtos da hidrólise e da fermentação ácida no reator.

Segundo VAN HAANDEL e LETTINGA (1994), se por alguma razão a taxa de remoção de ácidos voláteis através da metanogênese não acompanha a taxa de produção dos mesmos pode surgir uma situação de instabilidade, com a produção líquida de ácidos, resultando na diminuição do valor do pH. Tal fato pode causar uma redução na atividade metanogênica e um aumento na produção líquida de ácido, ocasionando o que se denomina de acidificação do conteúdo do reator, sendo a causa mais comum de falha operacional em sistemas de tratamento anaeróbio.

ANDERSON et al. (1994) ressaltam a importância que têm as espécies metanogênicas *Methanotrix soenhnganii*, *Methanosarcina barkeri* e *Methanosarcina mazei* em consumir acetato. WIEGANT (1987), citado por ANDERSON et al. (1994), relata que as espécies *Methanotrix*, apesar

de sua afinidade com acetato, predominam em condições de baixa concentração desse substrato, enquanto que *Methanosarcinas* prevalecem a elevadas concentrações.

Metanogênese → Na quarta e última fase, o metano é produzido por um grupo de procariontes, as metanobactérias, convertendo o acetato, hidrogênio e dióxido de carbono principalmente em metano e dióxido de carbono (LEITE, 2009).

O processo de produção de metano geralmente é quem limita o processo de digestão anaeróbia, embora, abaixo dos 20 °C, a hidrólise possa limitar o processo (GUJER e ZEHNDER, 1983), citado por VAN HAANDEL e LETTINGA (1994).

O metano pode ser produzido pelas bactérias acetotróficas a partir da redução do ácido acético ou pelas hidrogenotróficas, a partir da redução de dióxido de carbono. Cerca de 70% do metano produzido é proveniente da redução de acetato, enquanto que aproximadamente 30% provêm da redução de CO₂ com H₂ (YANG e GUO, 1990). Conforme mencionado, as bactérias metanogênicas desempenham duas funções: produzem metano, possibilitando a remoção de carbono orgânico, reduzindo ácido acético a metano e dióxido de carbono, pela via acetotrófica, conforme equação (4), além de reduzirem dióxido de carbono a metano e água, pela via hidrogenotrófica, conforme equação (5):



Conforme os mecanismos mencionados é possível se verificar as inter-relações existentes entre bactérias acidogênicas, conversoras de compostos orgânicos a ácidos graxos voláteis que são convertidos a ácido acético e hidrogênio e estes a metano. Desta forma, as bactérias metanogênicas dependem do substrato fornecido pelas acetogênicas, que

são dependentes das acidogênicas e estas das hidrolíticas, estabelecendo-se um mecanismo de interações entre diversificados grupos de bactérias.

Estima-se que a digestão anaeróbia, com formação de metano, seja responsável pela estabilização de 5% a 10% de toda a matéria orgânica disponível na terra. A digestão anaeróbia representa um sistema ecológico delicadamente balanceado, onde, cada microrganismo desempenha uma função essencial.

Na Figura 3.3 são apresentados às seqüências metabólicas e os grupos microbianos envolvidos no processo da digestão anaeróbia.

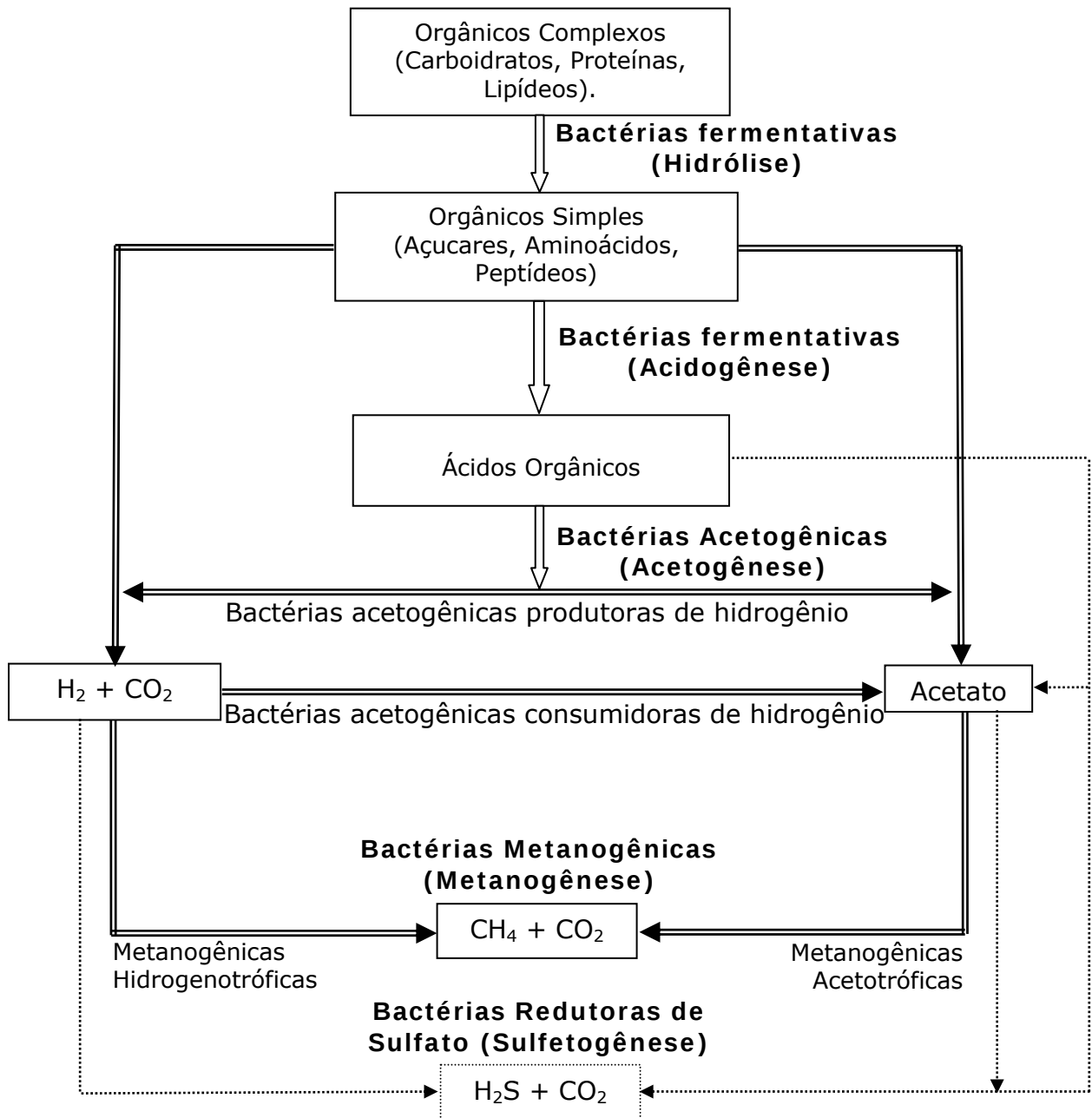


Figura 3.3 Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.

Fonte: Adaptado de GUIMARÃES e NOUR (2001).

Segundo BRYANT (1979), a concentração de matéria orgânica removida está diretamente associada à produção de metano. BUSWELL e MULLER (1962), citado por BRYANT (1979), desenvolveram uma equação

genérica, que determina a quantidade de metano produzido a partir da fórmula geral $C_aH_bO_c$:



Sendo que, neste caso, a produção de metano é considerada a máxima estequiometricamente, desconsiderando-se a utilização de substrato ($C_aH_bO_c$) para a produção de biomassa bacteriana e para outras rotas de conversão do material orgânico.

Como o processo de digestão anaeróbia é um processo de transformação e não de destruição, ou seja, como não há presença de um oxidante (acceptor final de elétrons) no processo de degradação, haverá apenas um rearranjo de elétrons (transferência intramolecular) durante a decomposição do material orgânico. No entanto, a capacidade de transferência de elétrons do material orgânico permanece intacta no metano produzido. Dessa forma, a produção de metano pode ser estimada a partir da DQO degradada. Logo, a partir da Equação (6), pode-se obter a seguinte equação:



A partir da Equação (7), verifica-se que um mol de metano requer dois moles de oxigênio para ser oxidado a dióxido de carbono e água. No entanto, necessariamente, a DQO teórica do metano produzido deve ser igual à DQO do material orgânico digerido para sua produção, ou seja, cada 16g de metano produzido correspondem à remoção de 64 g de DQO desse material orgânico. Em termos de condições normais de temperatura e pressão, esses valores equivalem a 0,35 L de CH_4 /gDQO degradada. Segundo CHERNICHARO (1997), a produção teórica de metano gerado por grama de DQO removida, pode ser obtida a partir da Equação (8):

$$V_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{K(t)} \quad (8)$$

Onde:

V_{CH_4} : Volume de metano produzido (L);

DQO_{CH_4} : Carga de DQO removida no reator e convertida em metano (gDQO);

$K(t)$: Fator de correção para a temperatura operacional do reator (gDQO/L);

O fator de correção pode ser obtido a partir da Equação (9):

$$K(t) = \frac{P.K}{R.T} \quad (9)$$

Onde:

P : Pressão atmosférica (1 atm);

K : DQO correspondente a um mol de CH_4 (64gDQO/mol);

R : Constante dos gases ideais (0,08206 atm.L/mol.K);

t : Temperatura operacional do reator (K).

3.2.1.2 – Bioquímica da Digestão Anaeróbia

As fases e as várias etapas do processo de digestão anaeróbia são mediadas por microrganismos e enzimas sintetizadas pelos mesmos. Cada etapa corresponde a uma sequência, que se desenvolve em paralelo ou em série. As reações bioquímicas desenvolvidas no processo podem ser espontâneas a determinadas condições de pH, temperatura e pressão.

Uma técnica para se medir a espontaneidade das reações é a variação da energia livre padrão (ΔG^0), ou seja, quanto menor o valor de ΔG^0 , mais exergônica será a reação, ocorrendo de forma mais espontânea. Nos casos em que ΔG^0 for maior que zero, em condições ambientais, os processos metabólicos só serão termodinamicamente favoráveis se os produtos das reações forem mantidos em baixas concentrações, conforme pode ser deduzido a partir da Equação (10).

$$\Delta G = \Delta G^0 + R.T.\ln \frac{[Produtos]}{[Reagentes]} \quad (10)$$

Onde:

ΔG	: Variação de energia livre (J);
ΔG^0	: Variação de energia livre padrão (J);
R	: Constante dos gases (8,316 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹);
T	: Temperatura em kelvins;
$\ln$	: Logaritmo Neperiano;
$[Produtos]$	: Concentração dos produtos da reação;
$[Reagentes]$	: Concentração dos reagentes da reação.

São muitas as espécies de microrganismos conhecidas por fermentarem compostos orgânicos dissolvidos a ácidos orgânicos, principalmente ácido acético, propiônico, butírico e o ácido lático, além de outros produtos da fermentação, a exemplo do álcool (BENGTTSSON et al. 2008). Esses microrganismos apresentam as mais elevadas taxas de crescimento do consórcio microbiano. Neste contexto, a etapa acidogênica só se tornará limitante do processo, caso o material orgânico seja dificilmente hidrolisado.

Na etapa seguinte, microrganismos acetogênicos convertem compostos orgânicos intermediários como propionato e butirato em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, conforme apresenta a Tabela 3.2 e, são assim denominados porque a existência deles depende da

atividade de microrganismos consumidores de hidrogênio, a exemplo de microrganismos metanogênicos e bactérias redutoras de sulfato. Segundo CHENG e CREAMER (2008), propionato funciona como uma chave intermediária para o processo de digestão anaeróbia, servindo como substrato para todas as bactérias redutoras de sulfato.

Segundo ECKE e LAGERKVIST (2000), a acetogênese faz ligação entre ácidos graxos com três ou mais átomos de carbonos e o acetato. As ligações carbono-carbono são quebradas por microrganismos acetogênicos redutores de prótons, até que sejam formados os principais produtos finais, acetato e hidrogênio. Microrganismos acetogênicos convertem compostos orgânicos intermediários como propionato e butirato em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono e são assim denominados porque sua existência depende da atividade de microrganismos consumidores de hidrogênio. No entanto, sob condições padrão (298 K e $1,013 \cdot 10^5$ Pa) as reações mediadas pelos microrganismos acetogênicos só passam a ser exergônicas ($\Delta G^0 < 0$), se o hidrogênio for removido e se sua pressão for mantida a baixos níveis, entre 6-400 Pa. Para que essas reações ocorram, se faz necessário o crescimento de bactérias redutoras de prótons, além de dependerem do consumo de hidrogênio por outros microrganismos. Segundo MOSEY (1983), durante condições temporárias de excesso de energia, há formação de compostos orgânicos mais reduzidos como forma alternativa de disposição final de elétrons, resultando em uma menor produção de hidrogênio.

Segundo ECKE e LAGERKVIST (2000), as mais importantes reações bioquímicas envolvidas no processo de digestão anaeróbia e suas respectivas variações de energia livre, a 298 K, 1 atm e pH=7,0 são as apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Variação da energia livre (ΔG^0) para reações da digestão anaeróbia, a 298 K, 1 atm e pH = 7.

Etapas	Substratos	Produtos	ΔG^0 (KJ)
Acidogênese	$C_6H_{12}O_6 + 4H_2O \longrightarrow$	$2CH_3COO^- + 2HCO_3^- + 4H^+ + 4H_2$	-207
	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \longrightarrow$	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2HCO_3^- + 3H^+ + 2H_2$	-135
	$3 C_6H_{12}O_6 \longrightarrow$	$4CH_3CH_2COO^- + 2CH_3COO^- + 2CO_2 +$ $+ 2H_2O + 2H^+ + H_2$	-922
Acetogênese	$CH_3CH_2OH + H_2O \longrightarrow$	$CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+10
	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \longrightarrow$	$CH_3COO^- + H^+ + 3H_2 + HCO_3^-$	+76
	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \longrightarrow$	$2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+48
	$2HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \longrightarrow$	$CH_3COO^- + 4H_2O$	-105
Metanogênese	$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow$	$CH_4 + 2H_2O$	-130
	$4HCOO^- + 4H^+ \longrightarrow$	$CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$	-120
	$4CO + 2H_2O \longrightarrow$	$CH_4 + 3CO_2$	-186
	$CH_3COO^- + H^+ \longrightarrow$	$CH_4 + CO_2$	-33
	$4CH_3OH \longrightarrow$	$3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$	-309
	$4CH_3CH_2CH_2NH^+ + 6H_2O \longrightarrow$	$9CH_4 + 3CO_2 + 4NH_4^+$	-666
Desnitrificação	$12NO_3^- + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow$	$12NO_2^- + 6CO_2 + 6H_2O$	-1946
	$8NO_2^- + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow$	$4N_2O + 6CO_2 + 6H_2O$	-632
	$12N_2O + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow$	$12N_2 + 6CO_2 + 6H_2O$	-134
Redução de Sulfato	$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow$	$4H_2O + HS^-$	-152
	$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \longrightarrow$	$2HCO_3^- + HS^-$	-48
	$4CH_3CH_2COO^- + 3SO_4^{2-} \longrightarrow$	$4CH_3COO^- + 4HCO_3^- + H^+$	-151

Fonte: ECKE e LAGERKVIST (2000).

A Tabela 3.2 mostra que as reações acetogênicas não são termodinamicamente favoráveis em condições padrão. No entanto, elas ocorrem naturalmente em biodigestores anaeróbios. Este fato só é

possível devido à interação entre microrganismos acetogênicos e metanogênicos, interagindo mutuamente. As reações só ocorrem se a concentração dos produtos (hidrogênio e acetato) forem mantidas em baixas concentrações, pelos microrganismos que consomem acetato e hidrogênio. Em sistemas de tratamento anaeróbio, as principais vias de remoção de hidrogênio ocorrem a partir da metanogênese hidrogenotrófica e da sulfetogênese; mediadas por bactérias metanogênicas hidrogenotróficas e aquelas redutoras de sulfato, respectivamente.

No entanto, em um sistema de tratamento anaeróbio bem balanceado, todos os produtos resultantes do metabolismo bacteriano gerados em uma etapa são convertidos para a etapa seguinte, sem a acumulação significativa de produtos intermediários.

3.2.1.3 – Co-Digestão Anaeróbia

Alguns autores estudam a possibilidade de aperfeiçoar a digestão anaeróbia com a co-digestão anaeróbia, ou seja, consorciando resíduos orgânicos a outros resíduos mais ricos em microrganismos, como lodo de esgoto sanitário, esterco bovino, de galinha, entre outros.

A co-digestão anaeróbia, segundo ALVAREZ e LIDÉN (2008), é a decomposição de dois ou mais tipos de substratos orgânicos tratados simultaneamente. Os autores ao trabalharem com uma mistura de dez componentes incluindo resíduos de frutas e verduras (RFV) e resíduos de matadouros, em diferentes proporções, verificaram que a co-digestão em todos os casos se apresentou melhor que os substratos tratados individualmente, mas, ressaltam que a viabilidade técnica para o tratamento conjugado de diferentes tipos de resíduos deve ser cuidadosamente avaliada. MATA-ALVAREZ et al. (2000) mencionam que às vezes o uso de co-substrato pode ajudar a estabelecer a umidade

requerida para o processo de digestão. No entanto, o desempenho do processo de co-digestão anaeróbia é muito dependente dos tipos e da composição do material orgânico a ser degradado (SOSNOWSKI et al. 2003). Esta técnica permite o uso de instalações existentes reduzindo, sobretudo, os custos de implantação (GÓMEZ et al. 2006). SOSNOWSKI et al. (2008) relatam que a digestão anaeróbia fica mais estável quando uma variedade de substratos é estabilizada, propiciando simultaneamente o aproveitamento energético e a proteção do meio ambiente.

A co-digestão anaeróbia apresenta como benefícios: diluição de combinações tóxicas dos resíduos; favorece o equilíbrio de nutrientes; favorece o consórcio de microrganismos; aumenta a carga de matéria orgânica biodegradável, favorecendo a produção de biogás (SOSNOWSKI, et al. 2003).

A co-digestão é de interesse técnico e permite o uso de instalações existentes reduzindo, sobretudo, os custos de implantação (RIZK et al. 2007). A combinação de determinados tipos de resíduos com outros apresentando reduzida concentração de nitrogênio e lipídios pode resultar em uma alta produção de metano, isto devido ao fato de ambos se complementarem, reduzindo problemas associados à acumulação de compostos intermediários voláteis e elevadas concentrações de amônia (CASTILLO et al. 2006).

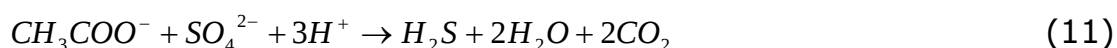
Segundo HABIBA et al. (2008), um dos maiores problemas encontrados no tratamento de RFV está associado à alta relação C/N (carbono/nitrogênio) encontrada neste tipo de resíduo. O consórcio dos RFV, por exemplo, com resíduos provenientes de sistema de lodos ativados (LA), possibilita uma alternativa atraente para o tratamento conjugado, uma vez que a alta relação C/N dos RFV compensa a baixa relação C/N dos resíduos de lodo ativado e a deficiência de nutrientes. Este fato se evidencia quando se aplica a digestão anaeróbia unicamente aos resíduos de lodos ativados, o processo é lento e incompleto, pelo fato das células individuais não serem facilmente degradadas em sistemas

convencionais de tratamento anaeróbio, operado na faixa mesofílica (BOROWSKI e SZOPA, 2007).

3.2.2 – Redução de Sulfato e Produção de Metano

No tratamento de resíduos orgânicos, a presença do sulfato provoca uma série de alterações em reatores biológicos, haja vista ser estabelecida competição pelo mesmo substrato por parte de bactérias sulforredutoras (bactérias redutoras de sulfato) e bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas dando origem a dois produtos finais: metano (através da metanogênese) e sulfeto através da redução de sulfato, conforme observado na Figura 3.3.

A redução de sulfatos em sistemas de tratamentos anaeróbios resulta na formação de gás sulfídrico ou ácido sulfídrico (H_2S), sendo este um composto inibidor para bactérias metanogênicas. As bactérias sulforredutoras possuem a característica de inibir ou favorecer a metanogênese. A metanogênese pode ser inibida quando as concentrações de sulfato são elevadas, pois as bactérias redutoras de sulfato competem com as metanogênicas pelo mesmo substrato, como o hidrogênio e o acetato. Este fato se evidencia na Equação (11) e Figura 3.8.



Segundo CHERNICHARO (1997), na prática, uma inibição mais acentuada das metanogênicas só ocorre quando a relação DQO/SO_4^{-2} é inferior a 7, isto com forte influência do pH. Para relações superiores a 10, ou seja, $DQO/SO_4^{-2} > 10$, grande parte do H_2S produzido será removido da fase líquida, em função de uma maior formação de biogás, diminuindo o efeito inibidor na massa líquida. Neste caso, quando se deseja coletar o biogás, se faz necessário à purificação do mesmo.

3.2.3 – Cinética da Digestão Anaeróbia

O estudo cinético do processo de biodigestão anaeróbia é um fator primordial, haja vista propiciar a determinação e otimização de parâmetros de projetos para reatores de configuração em escala real. Segundo NETO (1999), o estudo cinético de um determinado fenômeno ou processo, significa estudar sua evolução no tempo, através da quantificação de certas grandezas que definem adequadamente esta evolução. No caso da degradação de material orgânico, as grandezas medidas são: tempo, concentração de microrganismos presentes, concentração de substrato que limita o processo e a concentração do produto em que se possa estar interessado.

O desenvolvimento de modelos matemáticos que relacione os parâmetros hidráulicos e cinéticos é de fundamental importância no processo de avaliação e desempenho de biodigestores, bem como a previsão da qualidade do efluente final destes (DENBIGH e TURNER, 1984).

A cinética bioquímica de um determinado processo consiste em estudar as velocidades de crescimento dos microrganismos acompanhadas da utilização de substrato e da formação de produtos. Segundo FORESTI et al. (1999), as velocidades devem ser expressas em termos matemáticos por modelos que representem com clareza a eficácia dos processos. O conhecimento de parâmetros cinéticos é de extrema importância para modelação de um processo bioquímico, permitindo-se avaliar as velocidades de utilização de substrato, de formação de produtos e de crescimento da biomassa nas condições estabelecidas (ZAIAT et al, 1997).

O crescimento de uma população de microrganismos é um processo de transformações químicas, geralmente conhecidas como processo fermentativo e, como tal, pode e deve ter sua cinética estudada. O conhecimento dos estágios inicial e final de um processo fermentativo permite uma série de informações, conclusões e avaliações sobre o

mesmo, como por exemplo, rendimento, produtividade ou velocidade média de transformação. Este conhecimento nada informa sobre o caminho que o processo percorreu entre os estágios inicial e final.

O tempo requerido para o crescimento de uma população de microrganismos depende da velocidade de crescimento, a qual está fortemente relacionada com a velocidade do metabolismo e utilização do substrato. Havendo um controle adequado das condições ambientais, pode-se assegurar uma estabilização efetiva do substrato degradado, desde que condições favoráveis sejam oferecidas ao crescimento dos microrganismos (CRITES e TCHOBANOGLIOUS, 1998).

Diversos fatores tais como a concentração de oxigênio, tipo de substrato, concentração de nutrientes, composição do meio, tipo deceptor final de elétrons, pH, temperatura e presença de substâncias inibidoras influenciam no crescimento dos microrganismos (ATKINSON e MAVITUNA, 1987), podendo afetar a velocidade de consumo de substrato e conseqüentemente a formação de produtos das reações bioquímicas.

Segundo LEHNINGER (1976), os microrganismos podem ser comparados em sua forma de operação a máquinas químicas, capazes de regularem suas reações metabólicas e a biossíntese de suas próprias enzimas, para atingir máxima eficiência e economia. Sendo que, com estes seres, diferentemente das máquinas, as reações catalisadas por enzimas transcorrem com um rendimento de 100% e sem a formação de produtos colaterais. Tal eficiência já mais é atingida nas reações desenvolvidas em laboratórios, com catalisadores sintetizados artificialmente, onde sempre há formação de um ou mais produtos colaterais. Dessa forma, o rendimento nunca atinge os 100%, além de ser necessária uma purificação intensa do produto formado em cada uma das fases. Com relação às enzimas, estas são moléculas protéicas altamente especializadas, produzidas pelos próprios seres a partir de aminoácidos, apresentam a função de catalisadores bioquímicos, capazes de aumentar significativamente a velocidade das reações químicas específicas. Durante o ciclo catalítico, as moléculas enzimáticas interagem com o seu substrato

de tal forma que o sítio ativo (centro ativo) das moléculas combinam-se ao substrato com uma complementariedade altamente organizada, do tipo chave-fechadura, quase perfeita.

As inúmeras reações químicas catalisadas por enzimas não se passam despercebidas umas das outras; elas são envolvidas por uma seqüência de reações consecutivas, possuindo intermediários comuns, de maneira que o produto da primeira reação se torna o substrato ou reagente da segunda, e assim sucessivamente.

O dispositivo geral das células vivas funciona com o mesmo propósito e conjunto de leis que governa a operação das máquinas, sendo que, as reações e processos químicos das células foram aperfeiçoados muitos além das possibilidades atuais e das tecnologias desenvolvidas pelo homem.

O crescimento de microrganismos acompanhado por este conjunto de reações bioquímicas em seus processos metabólicos é responsável pela síntese da biomassa microbiana e de suas atividades. Segundo METCALF e EDDY (1991), o perfil do crescimento padrão de bactérias é dividido em quatro fases: a fase de adaptação ou "lag", fase de crescimento logarítmico, fase estacionária e fase endógena ou de decaimento bacteriano:

- Fase de adaptação ou "lag": A partir de condições favoráveis, esta fase representa o tempo requerido pelo organismo para se adaptar ao seu novo meio e iniciar o seu processo de divisão. Nesta fase, a reprodução celular não ocorre imediatamente, ocorre apenas o aumento da massa celular e não do número de indivíduos.
- Fase de crescimento logarítmico: Nesta fase ocorre à duplicação, tanto do número de indivíduos, quanto da massa celular, numa taxa determinada por seu tempo de geração e sua capacidade de assimilar o substrato.

- Fase estacionária: Fase em que o número de indivíduos permanece constante. Isto pelo fato do substrato, ao final da fase de crescimento exponencial, apresentar condições inadequadas ao crescimento microbiano, ou pelos seguintes fatos: de ter havido consumo total do substrato, ou do crescimento de novas células está equilibrado ao das células que morrem.
- Fase endógena ou de decaimento: Nesta fase, caso o substrato se mantenha inalterado, o número de microrganismos passa a diminuir em consequência da morte bacteriana. Em alguns casos, a fase de decaimento se torna inversamente proporcional à fase de crescimento logarítmico.

A fase de maior interesse e importância no perfil do crescimento microbiano é a fase do crescimento logarítmico. Pelo fato da taxa de degradação da matéria orgânica em processos de tratamento biológico de resíduos orgânicos ser função do número de microrganismos presentes. A fase de menor interesse para este tipo de tratamento é a fase de adaptação ou "lag", devido à taxa de crescimento ser nula. A Figura 3.4 ilustra graficamente as fases do perfil bacteriano no decorrer do tempo.

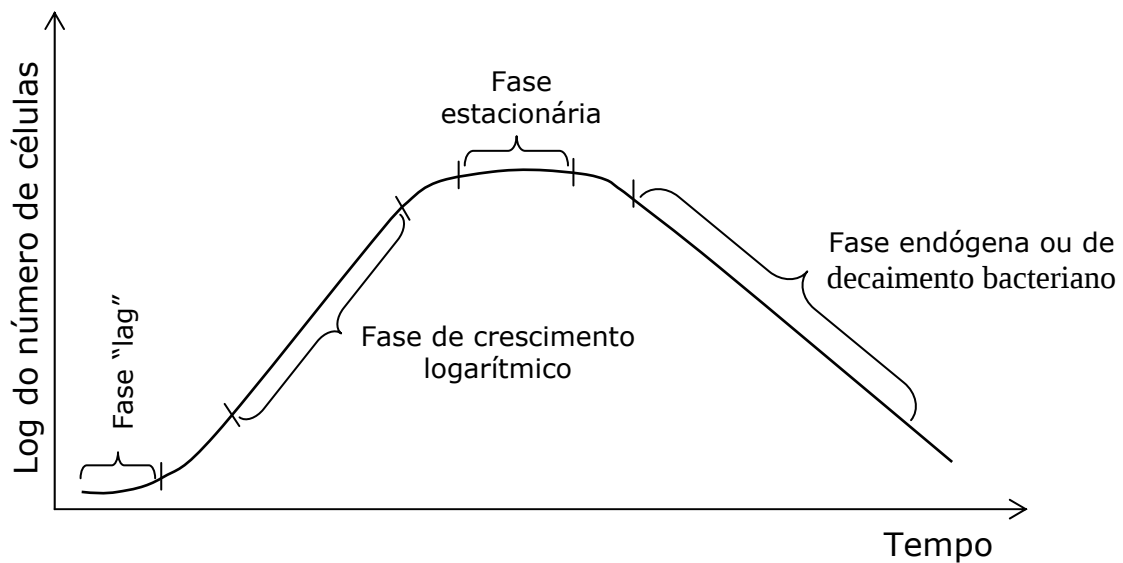


Figura 3.4 Curva típica do perfil de crescimento bacteriano ao longo do tempo, em um sistema fechado.

Fonte: METCALF e EDDY (2003).

Devido à complexidade dos substratos e ao envolvimento de diversas populações de bactérias interagindo associadamente, no caso da biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos torna-se difícil descrever um modelo matemático que represente com clareza as reações enzimáticas dos processos biológicos. Para o estudo da cinética em tais processos se fixa uma temperatura e analisa-se a velocidade de degradação do substrato em função do tempo. No decorrer do tempo a concentração do substrato tende a diminuir, devido ao aumento da massa de microrganismos e a conseqüente demanda pelo substrato. Baseado em tais fatos, a base dos modelos biológicos é estruturada fundamentalmente em três variáveis:

- Concentração do substrato (S);
- Concentração de microrganismos (X);
- Tempo decorrido (t).

Muitos pesquisadores se dedicaram à elaboração de expressões cinéticas, na tentativa de se descrever a velocidade das reações

metabólicas envolvidas nos processos biológicos. No entanto, existem diversos métodos e modelos matemáticos propostos para esse fim. SILVEIRA (1996) apresenta alguns desses métodos:

- Método integral: fundamenta-se na integração das expressões de velocidade das reações bioquímicas;
- Método diferencial: consiste na diferenciação dos dados experimentais da concentração em função do tempo;
- Método das velocidades iniciais: constitui uma variante do método diferencial, onde são investigadas as velocidades iniciais.

O método utilizado para representar as equações do modelo cinético no presente trabalho será o método integral.

3.2.3.1 – Crescimento Bruto Específico de Microrganismos

Segundo BARBOSA et al. citado por MODESTO (2002), a velocidade instantânea de crescimento de microrganismos pode ser expressa a partir da equação (12):

$$(dX/dt)_c = \mu_x \cdot X \quad (12)$$

A equação (12) é proveniente da seguinte hipótese: considerando-se que as células bacterianas se reproduzem pelo processo de mitose, neste processo, cada célula origina duas ao dividir-se. Admitindo-se que, durante o crescimento de microrganismos, a concentração celular num determinado instante considerado como instante inicial seja X_i . Depois de decorrido um intervalo de tempo t_g , do instante inicial, a nova concentração será, de acordo com a definição inicial, $2 \cdot X_i$. E assim sucessivamente, conforme se pode verificar na Tabela 3.2. Desta forma,

no instante $t = n.t_g$ a concentração celular será $2^n.X_i$. Logo, X será a concentração de microrganismos no instante t . Esta relação pode ser escrita da seguinte forma:

$$X = 2^n.X_i = X_i.2^{t/t_g} \quad (13)$$

Tabela 3.3 Variação da concentração de microrganismos em função do tempo.

Tempo	Concentração de microrganismos
0	X_i
t_g	$2X_i = 2^1.X_i$
$2t_g$	$4X_i = 2^2.X_i$
$3t_g$	$8X_i = 2^3.X_i$
$4t_g$	$16X_i = 2^4.X_i$
.	.
.	.
.	.
$n.t_g$	$2^n.X_i = 2^n.X_i$

Aplicando-se logaritmo natural na Equação (13), obtém-se:

$$\frac{\ln X / X_i}{t} = \frac{\ln 2}{t_g} \quad (14)$$

Aplicando-se a derivada parcial no primeiro membro da Equação (14), obtém-se:

$$\frac{1}{X} \left(\frac{dX}{dt} \right)_c = \frac{\ln 2}{t_g} \quad (15)$$

A Equação (15) representa matematicamente a taxa de crescimento bruto de uma população bacteriana, onde $\ln 2/t_g$, segundo membro da equação representa a taxa de crescimento específico (μ_x). A Equação (15) quando plotada em escala logarítmica resulta numa reta, representando a fase de crescimento logarítmico, conforme representado na Figura 3.4, podendo ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{X} \left(\frac{dX}{dt} \right)_c = \mu_x \therefore \left(\frac{dX}{dt} \right)_c = \mu_x X \quad (16)$$

Onde:

- dX/dt : Taxa de geração de microrganismos ($\text{mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$);
- μ_x : Taxa de crescimento específico (d^{-1});
- X : Concentração de microrganismos no instante t (g.L^{-1});
- t_g : Tempo de duplicação celular (d);
- t : Tempo total em dia (d);
- c : Índice que representa o crescimento bacteriano.

Verifica-se, a partir da Equação (16), que a velocidade com que a população microbiana cresce em cada instante, ou seja, a velocidade instantânea de crescimento específico $(dX/dt)_c$ é igual ao número de células (X) neste período, multiplicado pela taxa de crescimento específico (μ_x), desenvolvendo uma cinética de primeira ordem.

A concentração de microrganismos em um determinado intervalo de tempo pode ser obtida integrando-se a Equação (16), resultando na Equação (17).

$$\ln \frac{X}{X_0} = \mu_x (t_2 - t_1) \quad (17)$$

Considerando-se $t_1=0$ e $t_2= t$, elevando-se ambos os membros da Equação (17) a base (e), Obtém-se:

$$X = X_0 e^{\mu_x \cdot t} \quad (18)$$

Onde:

X_0 : Concentração inicial de microrganismos (mg.L^{-1});
 e : Base do logaritmo natural, equivalente a 2,7182...

Verifica-se, a partir da Equação (18), que o crescimento microbiano varia exponencialmente com o tempo.

Quando os microrganismos se encontram na fase de crescimento exponencial, pode-se considerar que $\mu_x = \text{constante} = \mu_{\text{máx}}$, logo, a Equação (18) pode ser reescrita:

$$X = X_0 e^{\mu_{\text{máx}} \cdot t} \quad (19)$$

Onde:

$\mu_{\text{máx}}$: Taxa máxima de crescimento específico (d^{-1}).

3.2.3.2 – Modelo Cinético de Primeira Ordem e de Ordem Zero

A ordem de uma reação pode ser definida como sendo a soma dos expoentes dos termos da concentração do substrato, que se apresentam como reagentes na equação cinética. No entanto, uma reação pode ser de primeira ordem, de segunda ordem, de ordem fracionária ou até mesmo de ordem zero (SILVEIRA, 1996). A degradação de substâncias em sua forma particulada, tais como proteínas, lipídios e carboidratos, na prática do processo de digestão anaeróbia de resíduos orgânicos, seguem sempre cinética de primeira ordem, devido ao seguinte fato: no início do processo de biodigestão, quando suas concentrações são ainda elevadas, pode-se considerar que não há mudança significativa da taxa de remoção global. No entanto, a reação se aproxima de uma cinética de ordem zero. À

medida que o substrato começa a ser consumido, a taxa de reação (utilização do substrato) tende a decrescer, quando a concentração do substrato tende a um valor mínimo (taxa de utilização do substrato aumentando no decorrer do tempo), a taxa de utilização passa a ser limitada pela pouca disponibilidade de substrato no meio. Nestas condições, a cinética ocorre como um processo de primeira ordem.

Pelo fato da digestão anaeróbia ser um processo complexo e acompanhado de vários estágios, a cinética do estágio mais lento governará a cinética geral de conversão do substrato (PINTO, 2006).

3.2.3.2.1 – Velocidade das Reações em Sistemas Biológicos

A velocidade em que ocorrem as transformações físicas, químicas e biológicas, em biodigestores anaeróbios ou aeróbios, pode ser representada por equações, segundo a natureza do processo. O fundamental no uso dessas expressões é a sua aplicação no balanço de massas (CRITES e TCHOBANOGLOUS, 1998).

Algumas expressões de velocidades de reações têm sido bastante utilizadas para descrever a conversão de matéria orgânica em sistemas de tratamento biológicos, o destino dos constituintes dispostos nestes sistemas é apresentado pelas Equações (20) a (24).

$$v_r = \pm k \quad (\text{Ordem zero}) \quad (20)$$

$$v_r = \pm k.S \quad (\text{Primeira ordem}) \quad (21)$$

$$v_r = \pm k.S^2 \quad (\text{Segunda ordem}) \quad (22)$$

$$v_r = \pm k.S_A.S_B \quad (\text{Segunda ordem}) \quad (23)$$

$$v_r = \pm \frac{k * S}{K + S} \quad (\text{Tipo saturação}) \quad (24)$$

Onde:

- v_r : Velocidade das reações;
 k, K : Constantes de velocidade;
 S (S_A e S_B) : Concentração de substrato.

Conforme mencionado no item anterior, a ordem de uma reação é designada pela soma dos expoentes a que a concentração é elevada. A Equação (18) da forma representada é de segunda ordem, é de primeira ordem em relação à S_A e S_B , individualmente. A Equação (19) é conhecida como equação de saturação, mas, para um elevado valor de S a velocidade da reação se torna de ordem zero.

3.2.3.3 – Modelo cinético de Michaelis Menten

O modelo cinético adaptado por Monod (1948) pode ser deduzido a partir do modelo deduzido em 1913, por Leonor Michaelis e Maud Menten, que até os dias de hoje é um dos mais aceitos e tem como objetivo principal, explicar o comportamento da concentração do substrato na cinética de uma reação enzimática. A equação de Monod apresenta a mesma forma da equação de Michaelis e Menten, para as reações enzimáticas. Enquanto a equação de Michaelis e Menten se apóia em fundamentos teóricos, a relação adaptada por Monod é essencialmente empírica.

A equação adaptada de Monod tem a característica de representar tanto reações de primeira ordem quanto reações de ordem zero, bem como a transição entre ambas. No caso da degradação de substratos orgânicos, a equação para reação cinética de primeira ordem pode ser representada pela Equação (25):

$$S = S_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (25)$$

Onde:

- S_0 : Concentração inicial do substrato (mg.L^{-1});
 S : Concentração do substrato no instante t (mg.L^{-1});
 k : Taxa específica de utilização do substrato (d^{-1});
 t : Tempo (d);
 e : Base do logaritmo natural, equivalente a 2,7182...

A constante cinética k constitui-se uma forma de comparar-se a degradabilidade de compostos orgânicos após um dado intervalo de tempo. Como a quantidade de substrato no início é máxima e tende a diminuir no decorrer do tempo, a velocidade de degradação do substrato é decrescente. A partir da constante de bioconversão k ainda é possível calcular-se o período de meia-vida do material orgânico estudado $t_{1/2}$, a partir da Equação (26):

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (26)$$

O seu valor é definido como sendo o período de tempo necessário para que metade da quantidade de material inicialmente considerada seja degradada.

A teoria proposta por Michaelis e Menten admite que, inicialmente, a enzima e o substrato (matéria orgânica) reagem reversivelmente dando origem a um complexo intermediário, denominado enzima-substrato. O complexo formado ou se decompõe ou reage com outra substância, de forma que, após a formação do produto da reação, a enzima é regenerada. Considerando-se as seguintes hipóteses:

- A formação do complexo, enzima-substrato $\underline{ES}$ forma-se na proporção de 1 mol de enzima $\underline{E}$ para 1mol de substrato $\underline{S}$;

- O complexo formado se decompõe sem posteriormente reagir com outras substâncias existentes no meio.

Podendo ser expresso em forma de equação química, da seguinte forma:



Onde, k_1 é a constante de velocidade para formação do complexo; k_2 a constante de velocidade de dissociação do complexo regenerando enzima e substrato; k_3 é a constante de velocidade de decomposição do complexo, regenerando a enzima e formando os produtos da reação e ν a velocidade de formação dos produtos.

Sendo $\underline{S}$ a concentração molar do substrato; $\underline{E}$ a concentração da enzima; $\underline{ES}$ a concentração do complexo, que por sua vez tem dois destinos possíveis. Pode dissociar-se em $\underline{E}$ e $\underline{S}$, com uma constante de velocidade k_2 ou pode formar o produto $\underline{P}$, com uma constante de velocidade k_3 . Nada do produto se reverte ao substrato inicial.

Para se relacionar matematicamente esses parâmetros, é necessária uma expressão que relacione a velocidade de catálise com as concentrações de substrato e enzima e as velocidades das etapas individuais. Pode-se partir do ponto em que a velocidade catalítica é igual ao produto de concentração do complexo $\underline{ES}$ e k_3 , ou seja:

$$V = k_3[ES] \quad (28)$$

Velocidade de formação de $[ES]$:

$$ES = k_1[E].[S] \quad (29)$$

Velocidade de decomposição de $[ES]$:

$$ES = (k_2 + k_3)[ES] \quad (30)$$

Um caso de estado estacionário é aquele em que as concentrações dos intermediários permanecem constantes, enquanto que as concentrações iniciais dos reagentes e produtos estão se alterando. Na prática é possível se verificar quando as concentrações de formação e decomposição do complexo $\underline{ES}$ são iguais. Este fato é evidenciado a partir da Equação (31), igualando-se as Equações (31) e (32):

$$k_1[E].[S] = (k_2 + k_3)[ES] \quad (31)$$

A Equação (31) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$[ES] = \frac{[E].[S]}{(k_2 + k_3)/k_1} \quad (32)$$

Sendo k_1 , k_2 e k_3 constantes, a relação $(k_2 + k_3)/k_1$, pode ser escrita como uma nova constante k_s , conhecida como constante de Monod. Definida como concentração de substrato para a qual $\mu_x = \mu_{\text{máx}}/2$, conforme ilustrado na Figura 3.7, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$k_s = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (33)$$

Substituindo a Equação (33) em (32) obtém-se:

$$[ES] = \frac{[E].[S]}{k_s} \quad (34)$$

Considerando-se que no meio a concentração do substrato não combinado $\underline{S}$, numerador da Equação (34), é igual à concentração total de substrato e, a concentração da enzima $\underline{E}$ é muito menor que a do

substrato. A concentração de enzima não combinada $\underline{E}$ é igual à concentração total da enzima $\underline{E}_T$, menos a concentração do complexo $\underline{ES}$. Conforme Equação (35):

$$[E] = [E_T] - [ES] \quad (35)$$

Substituindo-se na Equação (34), obtém-se:

$$[ES] = \frac{(E_T - [ES])[S]}{k_s} \quad (36)$$

Rearranjando-se a Equação (36), obtém-se:

$$[ES] = [E_T] \frac{[S]/k_s}{1 + [S]/k_s} \quad (37)$$

Ou

$$[ES] = [E_T] \frac{[S]}{[S] + k_s} \quad (38)$$

Substituindo-se a Equação (38) por $\underline{ES}$ na equação (28), obtém-se:

$$V = k_3 [E_T] \frac{[S]}{[S] + k_s} \quad (39)$$

A velocidade máxima, $V_{\text{máx.}}$, é obtida quando os centros ativos da enzima estão saturados pelo substrato, ou seja, quando $\underline{S}$ é muito maior que k_s , de modo que $([S]/([S] + k_s))$ se aproxima de 1. Neste caso, a Equação (39) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$V_{\text{máx.}} = k_3 [E_T] \quad (40)$$

Considerando-se $V = \mu_x$ e $V_{\text{máx.}} = \mu_{\text{máx.}}$. Substituindo-se a Equação (40) na Equação (39), obtém-se a equação proposta pelo modelo cinético adaptado de Monod:

$$\mu_x = \mu_{\text{máx}} \frac{S}{K_s + S} \quad (41)$$

Onde:

- k_s : Constante de meia saturação de Monod ou concentração de saturação, é definida como a concentração do substrato para a qual $\mu_x = \mu_{\text{máx}} / 2$ (mg.L⁻¹);
- μ_x : Taxa de crescimento específico (d⁻¹);
- $\mu_{\text{máx}}$: Taxa máxima de crescimento específico (d⁻¹).

3.2.3.3.1 – Modelo Cinético de Monod

MONOD em seus clássicos estudos, verificou que os dados experimentais, referentes à cinética do crescimento bacteriano, seguiam sempre o comportamento representado pela curva da Figura 3.5. A curva mostra a relação da variação da velocidade específica de crescimento com a variação da concentração de substrato limitante. Apesar de inúmeras equações terem sido sugeridas, a equação adaptada de Monod é a mais aceita e mais amplamente utilizada na elaboração de modelos cinéticos.

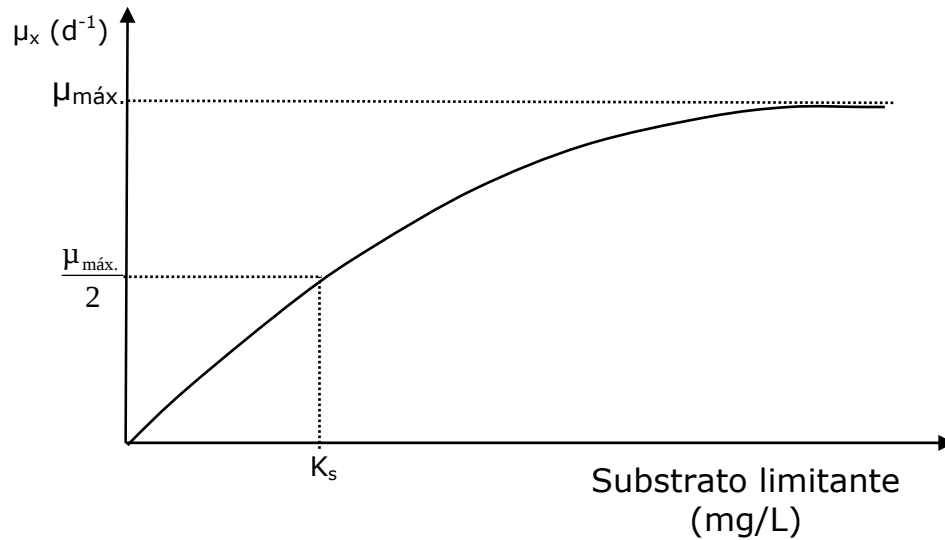


Figura 3.5 Taxa de crescimento específico em função do substrato limitante.

Fonte: METCALF e EDDY (1991).

Na Equação (41), $\underline{S}$ representa o substrato limitante (aquele em que sua redução implicará num decréscimo da taxa de crescimento), conforme indicado na Figura 3.5. No caso de aumento na concentração de substrato, a taxa de crescimento aumenta, mas até uma taxa de crescimento máxima, caso $\underline{S}$ continue a aumentar, chegará a um ponto em que ele passará a supersaturar o meio, a partir daí, $\underline{S}$ deixa de ser um fator limitante e provavelmente outro nutriente passará a controlar o crescimento, tornando-se o novo fator limitante. Tal fato explica o significado de $\mu_{máx.}$

Quando o valor da concentração do substrato é muito maior que o valor de k_s , ou seja, $\underline{S} \gg k_s$, k_s pode ser desprezado no denominador da Equação (41), resumindo-se a:

$$\mu_x = \mu_{máx} \quad (42)$$

Neste caso, a taxa de crescimento μ_x é constante, igualando-se à taxa de crescimento máxima $\mu_{máx.}$ A reação segue uma cinética de ordem

zero, neste caso, a taxa de reação independe da concentração do substrato.

Uma situação contrária ocorre quando o valor da concentração do substrato é muito menor que o valor de k_s , $S \ll k_s$, ou seja, (ao se somar k_s a um valor muito pequeno, seu valor praticamente não será alterado). Neste caso, S pode ser desprezado no denominador da Equação (41), que por sua vez, se reduz a:

$$\mu_x = \mu_{m\acute{a}x} \frac{S}{K_s} \quad (43)$$

Na Equação (43) μ_x e $\mu_{m\acute{a}x}$ são constantes, o termo $\mu_{m\acute{a}x}/k_s$ pode também ser considerado uma nova constante, por exemplo: k , a Equação (43) pode ser reduzida a:

$$\mu_x = k.S \quad (44)$$

Neste caso, a taxa de crescimento específico torna-se diretamente proporcional à concentração do substrato. Desta forma, a reação segue uma cinética de primeira ordem. Conforme verificado, o modelo cinético adaptado por Monod abrange os extremos entre escassez e abundância de nutrientes no meio. Segundo VON SPERLING (1996), a equação de Monod apresenta relevante flexibilidade, dependendo do valor de S , a equação pode representar aproximadamente tanto as cinéticas de ordem zero quanto às de primeira ordem, bem como a transição entre as mesmas.

O valor da constante de meia saturação de Monod (k_s), indica a velocidade pela qual a matéria orgânica é degradada. Quando o valor de k_s é igual à concentração de substrato $k_s = S$, o termo $S/(k_s + S)$ da Equação (41), torna-se igual a 1/2, este fato explica a denominação de constante de meia saturação de Monod. No entanto, o valor de k_s indica uma não afinidade dos microrganismos por um determinado tipo de substrato.

Segundo PINTO (2006), quanto maior o valor de k_s , menor será a afinidade da biomassa pelo substrato e, deste modo, menor a taxa de crescimento específico μ_x . Conclui-se que, nos sistemas de tratamento biológicos, para se obter elevados percentuais de remoção de matéria orgânica, é interessante a presença de microrganismos que apresentem baixos valores de k_s . Conforme se pode verificar na Figura 3.6, onde, a velocidade específica de crescimento para populações de bactérias redutoras de sulfato é maior que para àquelas produtoras de metano, quando o substrato é acetato.

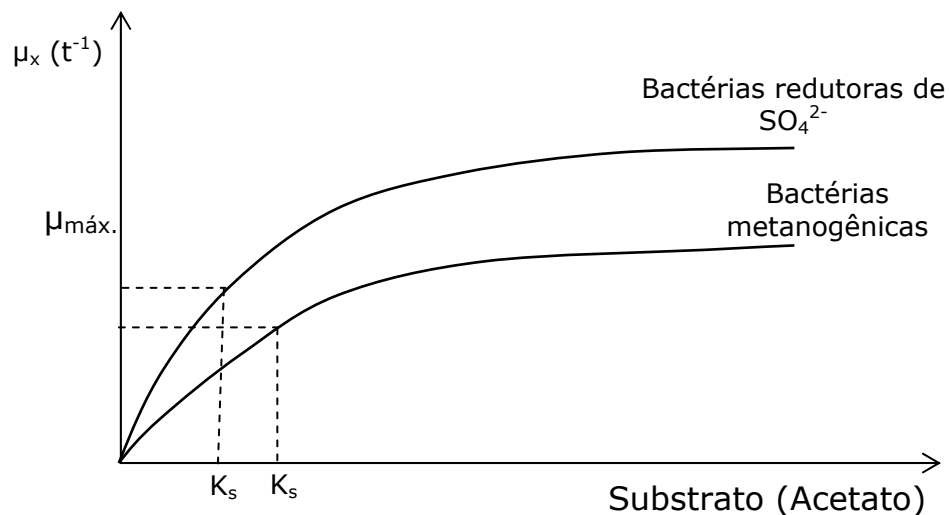


Figura 3.6 Representação gráfica das diferentes taxas de crescimento microbiano e seus respectivos valores de K_s , para bactérias redutoras de sulfato e metanogênicas.

Fonte: Adaptado de VAZOLLER (1990).

Pode-se verificar, a partir da representação gráfica, que quanto maior o valor numérico da constante de meia saturação de Monod, k_s (numericamente igual à concentração do substrato para proporcionar metade da velocidade específica máxima de crescimento), menor será a afinidade do microrganismo pelo substrato.

3.2.3.4 – Cinética do Crescimento Microbiano

A taxa líquida de geração de microrganismos, em um sistema de tratamento biológico, é quantificada pela diferença entre a taxa de crescimento e a taxa de decaimento. Quando a concentração de substrato no meio é reduzida para um valor mínimo, a própria biomassa sujeita ao decaimento bacteriano funciona como fonte de nutrientes para novas células, ou seja, a biomassa resultante do processo de decaimento celular (biomassa morta) é biodegradável e pode funcionar como fonte de material orgânico para o metabolismo de novas células. Pois, caso este fato não ocorresse, a massa de microrganismos deixaria de existir no sistema de tratamento. A taxa líquida de crescimento microbiano pode ser expressa pela Equação (45).

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_c = (\mu_x \cdot X) - (K_d \cdot X) \quad (45)$$

Onde:

K_d : Coeficiente de decaimento celular ou de respiração endógena (d^{-1}).

Segundo VAN HAANDEL e LETTINGA (1994), a constante de decaimento pode ser determinada aplicando-se a Equação (47).

$$K_d (d^{-1}) = 0,24.(1,04)^{(t-20)} \quad (47)$$

Após a fase de crescimento estacionário, pode ocorrer um decréscimo no número de microrganismos, isto em decorrência do metabolismo endógeno (respiração endógena) ou outros fatores, como predação e morte bacteriana. As taxas de decaimento, nos processos de tratamentos biológico, podem ser expressas como uma reação de primeira

ordem. Matematicamente, a expressão pode ser representada da seguinte forma:

$$\left(\frac{dX}{dt} \right)_d = -K_d \cdot X \quad (48)$$

Onde:

d : Índice de decaimento bacteriano (d^{-1});

Segundo VAN HAANDEL e LETTINGA (1994), o valor da constante de decaimento, para bactérias em sistemas de tratamento anaeróbio é bem menor que aquele verificado para bactérias aeróbias. Tal fato pode ser explicado a partir do coeficiente de produção de biomassa, uma vez que, a taxa de crescimento é diretamente proporcional à taxa de mortalidade. Os dados experimentais mostram que para sistemas de tratamento anaeróbios, este valor é numericamente inferior ao verificado para sistemas aeróbios. MARAIS e EKMA (1976), citado por VAN HAANDEL e LETTINGA (1994), encontraram valores de $\underline{Y} = 0,45$ mgSSV/mgDQO para sistemas aeróbios, em contraste com os encontrados para tratamento anaeróbio, $\underline{Y} = 0,02$ mgSSV/mgDQO, para bactérias acetogênicas (McCARTY, 1990), citado por VAN HAANDEL e LETTINGA (1994).

Um parâmetro cinético de relevante importância para o processo de tratamento anaeróbio é a taxa específica de utilização do substrato. Esse parâmetro denota a massa máxima de substrato metabolizada por unidade de tempo e por unidade de massa de microrganismos. A taxa de utilização do substrato pode ser calculada a partir da taxa específica de crescimento máximo $\mu_{máx.}$ e do coeficiente de produção de biomassa ou coeficiente de rendimento $\underline{Y}$, definido como a biomassa produzida por unidade de massa de substrato removida, podendo ser representada pela Equação (49).

$$k_m = \mu_{máx.} / \underline{Y} \quad (49)$$

Onde:

k_m : Taxa máxima de utilização de substrato (d^{-1});

Y : Coeficiente de produção de biomassa (mgSSV/mgDQO).

3.2.4 – Balanço de Massa

O balanço de massa é fundamentado na Lei da Conservação da Massa de Lavoisier, segundo a qual nas reações químicas, para sistemas fechados, a massa dos reagentes é igual à massa dos produtos. Segundo INCROPERA e DEWITT (1992), a matéria não pode ser criada nem destruída. Neste contexto, a análise do balanço de massas é baseada no princípio de que a massa não é criada e nem destruída, mas a sua forma pode ser alterada, podendo ser representada de forma simplificada pela Equação (50).

$$Acumulação = Afluente - Efluente + Geração - Consumo \quad (50)$$

Esquemáticamente, a Figura 3.7 apresenta como ocorre o fluxo de massa, avaliada em termos do DQO, no processo de bioestabilização anaeróbia de resíduos orgânicos, no interior de um biodigestor anaeróbio.

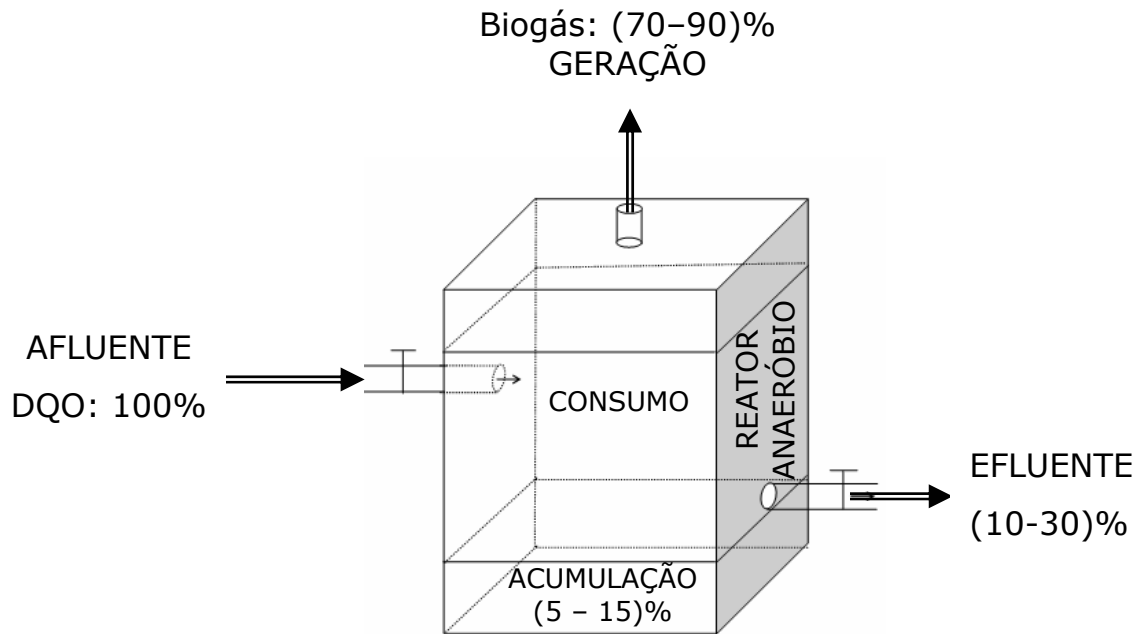


Figura 3.7 Fluxo de massa em reator anaeróbico.

A aplicação do balanço de massa pode ser empregado para reatores operando com alimentação contínua, semi-contínua ou em batelada, tratando substratos sólidos, semi-sólidos ou líquidos.

Analisando-se a Figura 3.7, verifica-se que a maior parte do material orgânico biodegradável, situado entre 70% e 90%, é consumido e convertido a biogás; um pequeno percentual, cerca de 5% a 15% é destinado ao anabolismo bacteriano, ou seja, utilizado para produção de biomassa, compondo a massa acumulada. A parte não metabolizada, cerca de 10% a 30%, não convertida à biomassa ou a biogás deixa o reator como material inerte (CHERNICHARO, 2001).

Segundo LEITE e POVINELLI (1998), quando se deseja expressar o balanço de massa em termos de massa de DQO, no caso específico de resíduos sólidos urbanos recomenda-se: a) determinar a DQO do resíduo sólido urbano, considerando-se o método preconizado na determinação da DQO; b) conhecendo-se a DQO do resíduo sólido urbano, determina-se a massa de DQO do resíduo a ser tratado. Por fim, no caso específico do tratamento de resíduos sólidos urbanos, o balanço de massa pode ser realizado empregando-se a Equação (51).

$$M.DQO_{Afluente} - M.DQO_{Efluente} = M.DQO_{Acumulada} \quad (51)$$

Onde:

- $M.DQO_{Afluente}$: Massa de DQO afluente;
- $M.DQO_{Efluente}$: Massa de DQO efluente;
- $M. DQO_{Acumulada}$: Massa de DQO acumulada.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

O trabalho experimental foi realizado nas dependências físicas da EXTRABES-UFCG (Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários da Universidade Federal de Campina Grande), localizada na cidade de Campina Grande-PB, Nordeste do Brasil.

A investigação experimental foi executada em duas etapas sequenciais, realizadas em reator anaeróbio compartimentado (RAC) de mistura completa, constituído por três câmaras individuais de reação C_1 , C_2 e C_3 , alimentado em regime alternado de bateladas, monitorado com diferentes parâmetros operacionais e concentrações de sólidos totais, utilizando-se como substrato a ser tratado anaerobiamente resíduos sólidos vegetais (RSV). Cada etapa foi desenvolvida da seguinte forma:

- **1ª Etapa (A):** Foi realizada na primeira câmara de reação C_1 do reator e o substrato utilizado foi preparado com doze diferentes tipos de resíduos sólidos vegetais, conforme apresentado na Tabela 4.1, a uma concentração de sólidos totais igual a 75,4 g/L.
- **2ª Etapa (B):** Foi realizada nas três câmaras de reação C_1 , C_2 e C_3 e o substrato utilizado foi preparado com nove diferentes tipos de resíduos sólidos vegetais, conforme apresentado na Tabela 4.3 e a concentração de sólidos totais aplicada às três câmaras foi de 40,0; 22,8 e 23,2 g/L, respectivamente. A redução da concentração de sólidos totais do substrato foi realizada adicionando-se água residuária doméstica, haja vista propiciar o acréscimo da concentração da massa microbiana, além da incorporação de algumas espécies químicas favoráveis ao desempenho do processo de bioestabilização anaeróbia.

O reator foi construído com três câmaras de reação com o propósito de se estudar separadamente as fases da digestão anaeróbia, que se resumem basicamente em: hidrólise, fermentação acidogênica e fermentação metanogênica. No entanto, este propósito não foi alcançado, haja vista os diferentes tipos de resíduos utilizados apresentarem propriedades químicas complexas e as fases da digestão anaeróbia terem ocorrido simultaneamente.

No item 5.1.2 são discutidos os critérios de seleção dos diferentes tipos de resíduos utilizados para composição do substrato, ao longo das duas etapas do trabalho.

Para realização da primeira etapa do trabalho a concentração de sólidos totais aplicada ao reator foi de 75,4 g/L e foi obtida a partir da preparação do substrato com os doze diferentes tipos de resíduos sólidos vegetais, apresentados na Tabela 4.1. No entanto, para segunda etapa do trabalho foi decidido reduzir a concentração de sólidos totais em aproximadamente duas vezes, para este propósito foi utilizado esgoto doméstico, além do mesmo favorecer incremento de biomassa e de algumas espécies químicas favoráveis ao processo de bioestabilização anaeróbia, principalmente pH e alcalinidade total.

4.2 – Reagentes e Equipamentos

4.2.1 – Reagentes

- Dicromato de potássio – ($K_2Cr_2O_7$), marca - VETEC;
- Sulfato de potássio (K_2SO_4), marca - MERCK ;
- Sulfato ferroso amoniacal – [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$], marca - VETEC;
- Ferroína – ($C_{36}H_{24}FeN_6$), marca MERCK;
- 1,10 – fenantrolina monohidratada ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$), marca - MERCK;
- Ácido sulfúrico concentrado – (H_2SO_4), marca - VETEC;
- Ácido clorídrico concentrado (HCl), marca - VETEC;
- Ácido ascórbico – ($C_6H_8O_6$), marca - VETEC;

- Ácido fosfórico (H_3PO_4), marca - VETEC;
- Ácido cromotrópico ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), marca - MERCK;
- Sulfato de prata – (Ag_2SO_4), marca – MERCK;
- Fenolftaleína – ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$), marca - VETEC;
- Hidróxido de sódio – (NaOH), marca - VETEC;
- Persulfato de amônio – $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, marca - MERCK;
- Molibdato de amônio – $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, marca - VETEC;
- Oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), marca - VETEC;
- Permanganato de potássio (KMnO_4), marca - MERCK;
- Clorofórmio (CHCl_3), marca - MERCK;
- Hidróxido de amônio (NH_4OH), marca - VETEC;
- Uréia (NH_2CONH_2), marca - VETEC;
- Sulfito de sódio (Na_2SO_3), marca - MERCK;
- Cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), marca - VETEC;
- Acetato de sódio trihidratado ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), marca - MERCK;
- Nitrato de potássio (KNO_3), marca - MERCK;
- Oxalato de N,N-dimetilparafenilenodiamina $[(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2) \cdot (\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)]$, marca - MERCK;
- Cloreto férrico (FeCl_3), marca - MERCK;
- Bifosfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$, marca - VETEC;
- Acetato de zinco dihidratado $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, marca - MERCK;
- Sulfeto de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), marca – MERCK.

Todos os reagentes mencionados foram de grau analítico (P.A.). Para preparação das soluções, no decorrer das etapas, foi utilizada água destilada, sendo que, para determinação de nitrato foi utilizada água bidestilada.

4.2.2 – Equipamentos

- Triturador de resíduos sólidos (Marca: TRAPP/ Ref.: TR 2000);

- Temporizador (Ref.: TR 1851);
- Motor trifásico (Marca: WEG, 0,5 HP-380 V);
- Bloco digestor para DQO (Ind.: GRANT INSTRUMENTS/ Tipo:BT5);
- Bloco digestor para NTK (Marca: TECNAL/ Ref.: TE-040/25);
- Bomba a vácuo (Marca: QUIMIS[®]/ Ref.: Q-355.B2);
- Destilador de nitrogênio (Marca: TECNAL/ Ref.: TE 036/1);
- Espectrofotômetro (Marca: COLEMAN/ Modelo: 33-D, faixa de absorvância: 330-1000 nm);
- pHmetro (Marca: TECNAL/ Ref.: Tec-3MP);
- Medidor de biogás (Ind.: LAO-G1; $Q_{\text{máx}}=1,7 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_{\text{mín.}}=0,0016 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, $p_{\text{máx.}}=50 \text{ kPa}$);
- Centrífuga (Ind.: FISIONS-Centaur-2);
- Agitador magnético (Marca: FANEM[®]/ Modelo: 258);
- Cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico;
- Balança digital (Marca: BIOPRECISA/ Ref.: FA2104 N);
- Aparelho de banho-maria (Marca: QUIMIS[®]/ Ref.: Q-334-28);
- Estufa (QUIMIS[®]/ Ref. Q-314M222);
- Mufla (Marca: CARBOLITE FURNACES/ Ref.: CSF 1200);
- Autoclave (Marca: PHOENIX/ Modelo: AV-30);
- Cromatógrafo a gás (Modelo CG-35).

4.3 – Resíduos Sólidos Vegetais

Os resíduos sólidos vegetais utilizados como substrato para o processo de bioestabilização e delineamento dos modelos cinéticos, constituídos por resíduos de frutas e verduras (Tabelas 4.1 e 4.3) foram coletados na EMPASA (Empresa Paraibana de Alimentos e Serviços Agrícolas), na cidade de Campina Grande-PB.

Os resíduos foram coletados em sacos plásticos e transportados para o pátio da EXTRABES, onde foram processados para alimentação do reator, nas diferentes etapas.

4.4 – Descrição das Etapas Experimentais

4.4.1 – 1ª Etapa (A)

Para realização da primeira etapa do trabalho realizada de dezembro de 2006 a fevereiro de 2007 foram utilizados doze diferentes tipos de resíduos sólidos vegetais, os quais foram submetidos às seguintes operações:

- Caracterização física (separação e pesagem);
- Trituração;
- Peneiração;
- Inoculação do reator;
- Caracterização química (fração semi-sólida da Tabela 4.5).

Na Tabela 4.1 apresenta-se as frações percentuais e os quantitativos dos diferentes tipos de (RSV) utilizados para preparação do substrato que foi aplicado na alimentação do reator, concernente à 1ª etapa do trabalho.

Tabela 4.1 Frações percentuais e os respectivos quantitativos dos diferentes tipos de resíduos sólidos vegetais utilizados para preparação do substrato na primeira etapa.

Tipos de resíduos	Frações	
	(%)	(kg)
Maracujá	0,34	0,09
Tomate	2,23	0,60
Pepino	4,64	1,24
Mamão	4,83	1,29
Laranja	5,89	1,57
Cenoura	7,07	1,89
Goiaba	10,08	2,69
Manga	10,09	2,70
Melão	10,59	2,83
Melancia	12,67	3,39
Banana	13,82	3,70
Jerimum	17,75	4,75
Total	100,00	26,73

A primeira etapa do trabalho foi realizada na primeira câmara de reação C_1 , com o substrato constituído pelos resíduos vegetais apresentados na Tabela 4.1, apresentando uma concentração de sólidos totais de 75,4 g/L. Na Tabela 4.2 são apresentados parâmetros operacionais aplicados ao reator na primeira etapa do trabalho.

Tabela 4.2 Parâmetros operacionais aplicados ao reator na primeira etapa do trabalho.

Parâmetros	1ª Etapa
	Câmara
	C_1
MSTA (kg)	24,0
Massa de DQO_t Aplicada (g)	285,0
TRS (dia)	50
COA ($mgDQO_t \cdot d^{-1}$)	5.699,3
COV ($mgDQO_t \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$)	228,0

4.4.2 – 2ª Etapa (B)

Para a realização da segunda etapa do trabalho, foram utilizados nove diferentes tipos de resíduos sólidos vegetais, os quais foram submetidos às seguintes operações:

- Caracterização física (separação e pesagem);
- Trituração;
- Peneiração;
- Ajuste do teor de umidade;
- Ajuste de alguns parâmetros químicos;
- Caracterização química (fração semi-sólida da Tabela 4.5).

A segunda etapa do trabalho foi realizada no período compreendido entre fevereiro e dezembro de 2007 e, o substrato foi preparado com nove tipos diferentes de resíduos sólidos vegetais, haja vista a necessidade de se realizar os ajustes do teor de umidade e de alguns

parâmetros químicos, principalmente o pH. Na Tabela 4.3 são apresentadas às magnitudes percentuais e os quantitativos dos diferentes tipos de resíduos vegetais utilizados na preparação do substrato.

Tabela 4.3 Frações percentuais e os respectivos quantitativos dos resíduos sólidos vegetais utilizados para preparação do substrato na segunda etapa do trabalho.

Tipos de resíduos	Frações	
	(%)	(kg)
Tomate	1,25	0,5
Pepino	5,0	2,0
Cenoura	6,25	2,5
Mamão	7,50	3,0
Banana	13,75	5,5
Manga	15,0	6,0
Jerimum	15,0	6,0
Melão	17,50	7,0
Melancia	18,75	7,5
Total	100,00	40,0

A segunda etapa do trabalho foi realizada nas três câmaras do reator com o substrato apresentando diferentes concentrações de sólidos totais. Na Tabela 4.4 são apresentados os parâmetros operacionais aplicados ao reator ao longo da segunda etapa do trabalho.

Tabela 4.4 Parâmetros operacionais aplicados ao reator na segunda etapa do trabalho.

Parâmetros	2ª Etapa		
	Câmaras		
	C ₁	C ₂	C ₃
MSTA (kg)	74,4	53,1	36,9
M. de DQO _t Apl.(g)	224,4	51,1	50,9
TRS (dia)	231	273	294
COA (mgDQO _t .d ⁻¹)	971,4	187,2	173,3
COV (mgDQO _t .L ⁻¹ .d ⁻¹)	38,9	7,5	6,9

4.5 – Preparação do Substrato

A preparação do substrato utilizado para alimentação do reator nas duas etapas do trabalho foi realizada segundo os seguintes procedimentos:

4.5.1 – Preparação do Substrato Para 1ª Etapa (A)

Após os procedimentos de coleta e caracterização física, os doze diferentes tipos de resíduos sólidos vegetais foram submetidos ao processo de trituração, utilizando-se o aparelho triturador de resíduos orgânico de marca Trapp-TR 2000.

Após o processo de trituração, obteve-se um substrato de consistência pastosa, o qual foi submetido a um procedimento de peneiração em uma peneira de 3,3 mm de malha acoplada a recipiente para receber o substrato peneirado. A Figura 4.1 apresenta uma visão geral do substrato preparado para alimentação do reator.



Figura 4.1 Visão geral do substrato utilizado para alimentação do reator no decorrer da investigação experimental.

4.5.2 – Preparação do Substrato Para 2^a Etapa (B)

Para segunda etapa do trabalho, além dos procedimentos citados na primeira etapa, o substrato constituído pelos nove diferentes tipos de resíduos vegetais teve o teor de umidade e alguns parâmetros químicos ajustados. A concentração de sólidos totais aplicada às três câmaras C₁, C₂ e C₃ foi de 40,0; 22,8 e 23,2 g/L, respectivamente. O ajuste do teor de umidade foi realizado aplicando-se as seguintes equações:

$$M_{R(BS)} = M_{R(BU)} * C_{ST} \quad (4.1)$$

$$M_{R(UC)} = \frac{M_{R(BS)}}{C_{ST(D)}} \quad (4.2)$$

$$M_{H_2O} = M_{R(UC)} - M_{R(BU)} \quad (4.3)$$

Onde:

$M_{R(BS)}$: Massa do resíduo em base seca (kg);

$M_{R(BU)}$: Massa do resíduo em base úmida (kg);

- $M_{R(UC)}$: Massa do resíduo com umidade corrigida (kg);
- C_{ST} : Concentração de sólidos totais (%);
- $C_{ST(D)}$: Concentração de sólidos totais desejada (%).

Para o ajuste do teor de umidade e adição de biomassa microbiana foi coletado esgoto doméstico proveniente de uma ramificação da rede coletora de esgotos da cidade de Campina Grande, localizada nas intermediações da EXTRABES.

Por fim, o substrato preparado para alimentação do reator, na segunda etapa da pesquisa, apresentou aparência semelhante ao utilizado na primeira etapa, conforme mostrado na Figura 4.1. Após os procedimentos de preparação, os substratos obtidos foram submetidos a uma caracterização química, seguindo os métodos preconizados pela APHA (1995), conforme apresentado na Tabela 4.5.

4.6 – Sistema Experimental

Para o desenvolvimento da investigação experimental foi projetado, construído, instalado e monitorado um reator anaeróbio compartimentado (RAC) de mistura completa. O RAC apresentado nas Figuras 4.2 4.3 é constituído de três câmaras individuais de reação C_1 , C_2 e C_3 em forma de caixas retangulares de bases quadradas, construídas com placas de vidro de 8 mm de espessura e assentado em uma estrutura metálica regulável. Cada câmara com as seguintes dimensões: 40 x 25 x 25 cm (altura *versus* largura *versus* comprimento, respectivamente). As câmaras apresentavam volumes unitários de 25 L, sendo um volume de aproximadamente 20 L destinado à câmara de reação e os 5 L remanescentes na parte superior que constituía o *head-space*, destinado ao armazenamento do biogás gerado. Além do *head-space* foram utilizadas câmaras auxiliares, objetivando-se ampliar as câmaras coletoras de biogás, uma vez que a produção de gases ocorre de forma constante, resultando no acréscimo de

pressão ao conjunto *head-space* e câmara de reação, que podia ser perceptível nas câmaras auxiliares. Internamente, na parte inferior de cada câmara, foi reservado um volume de aproximadamente 3,5 L destinado ao armazenamento de material parcialmente bioestabilizado, utilizado como inóculo para alimentação ou transferência do conteúdo entre as câmaras, respectivamente.

O reator foi assentado na estrutura suporte em desnível e as câmaras de reação foram conectadas pelos pontos de transferência de substrato, de modo que, a transferência do conteúdo de cada câmara era realizada por gravidade, conforme se verifica na Figura 4.2.

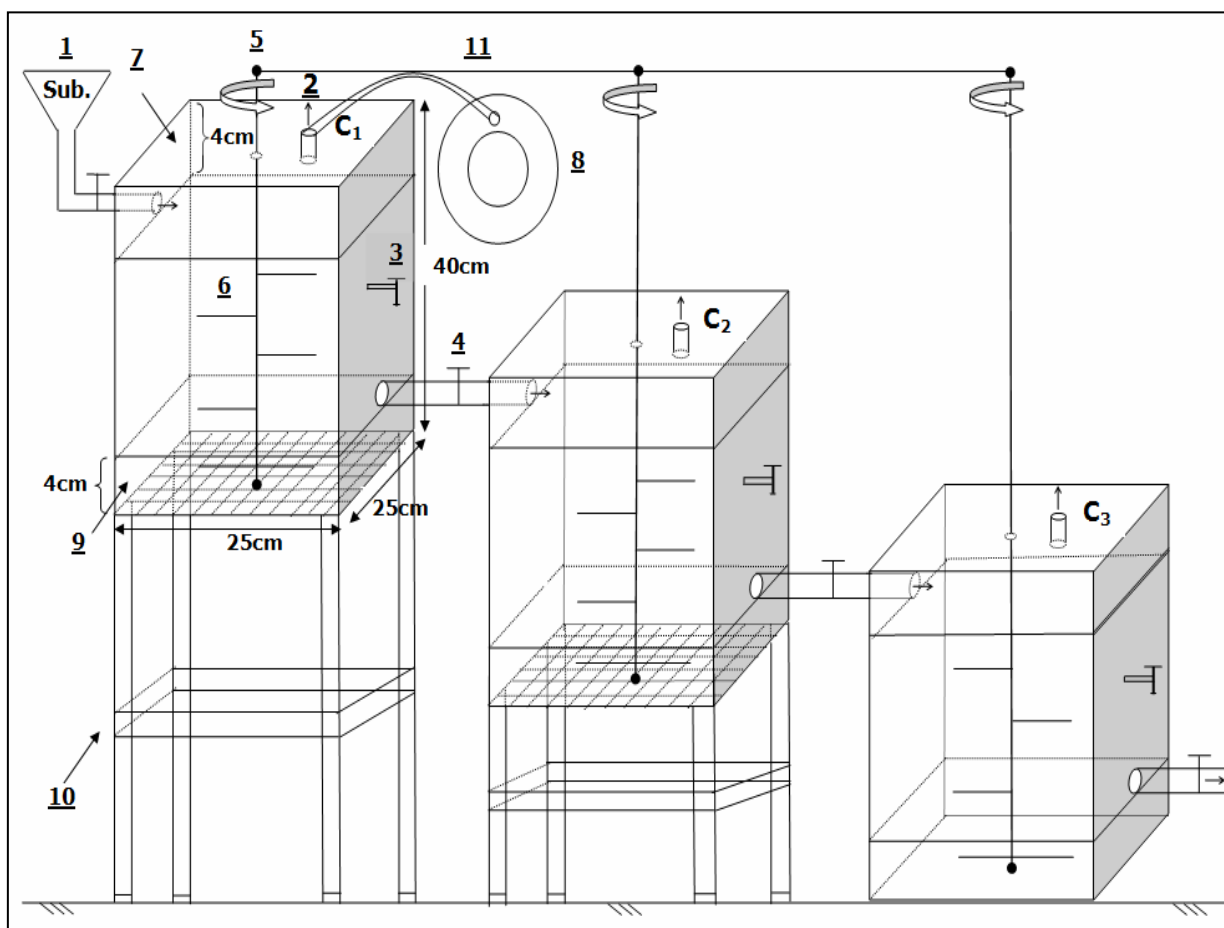


Figura 4.2 Ilustração do reator anaeróbico compartimentado utilizado para o desenvolvimento da pesquisa.

Em cada câmara C_1 , C_2 e C_3 foram instalados os seguintes dispositivos:

- 1- Ponto de alimentação;
- 2- Coleta de biogás para análise;
- 3- Torneira para coleta do substrato a ser analisado;
- 4- Torneira para transferência de substrato entre as câmaras;
- 5- Agitador do tipo paletas;
- 6- Paletas;
- 7- Câmara para armazenamento do biogás (*head-space*);
- 8- Câmara auxiliar para o biogás;
- 9- Reservatório para armazenamento de inóculo;
- 10- Estrutura suporte da câmara;
- 11- Sistema de polias conectadas a agitadores e correias.

O conteúdo de cada câmara foi mantido sob agitação mecânica, a 75 e 70 rpm na primeira e na segunda etapas respectivamente, em períodos alternados de tempo (agitação intermitente), sendo a rotação aplicada a um eixo central metálico alocado no centro de cada câmara, onde foram instaladas as paletas, em número de cinco, com dimensões de 2 x 10 cm (largura x comprimento), sendo que a primeira paleta, na parte inferior do reator continha 20 cm de comprimento. O sistema de agitação era acionado por um motor elétrico de 0,5 Hp – 380 V, que se conectava aos agitadores por um sistema de polias conectadas a correias.

O motor era ligado/desligado por um temporizador. Este, por sua vez, foi programado na primeira etapa para cada período de três horas e meia acionar o motor por meia hora. Objetivando-se reduzir custos decidiu-se diminuir a intensidade e o período de agitação aplicado ao reator, na segunda etapa a cada período de três horas o motor era acionado por oito minutos a uma rotação de 70 rpm. Pois, o mecanismo de agitação tinha como objetivo principal a homogeneização do substrato, com a finalidade de proporcionar o contato entre o substrato e as

populações de bactérias mediadoras do processo de bioestabilização anaeróbia.

O reator monitorado no presente trabalho foi projetado tomando-se como referência sistemas mecanizados monitorados por Chen, Chynoweth e Biljetna (1990); Rivard et al. (1990); Kin, Ahn e Speece (2002); Bouallagui et al. (2003); Wilkie, Smith e Bordeaux (2004); Gonçalves (2005). No entanto, os sistemas mencionados apresentavam diferentes configurações geométricas e parâmetros operacionais monitorados.

A Figura 4.3 mostra a foto do reator anaeróbio compartimentado monitorado no decorrer da investigação experimental.



Figura 4.3 Fotografia do reator anaeróbio compartimentado utilizado para o desenvolvimento do trabalho.

4.7 – Alimentação do Reator

O procedimento de alimentação e transferência de conteúdo entre as câmaras foi dividido em duas etapas seqüenciais, com diferentes características químicas e diferentes parâmetros operacionais aplicados. Cada alimentação ou transferência de conteúdo entre as câmaras foi determinada pela estabilização dos parâmetros monitorados e, em alguns casos, devido à escassez (falta) de material parcialmente bioestabilizado nos pontos de coleta.

4.7.1 – Alimentação na 1ª Etapa (A)

Para alimentação do reator na primeira etapa do trabalho, após os procedimentos de coleta dos resíduos, caracterização física, trituração e peneiração o reator foi inoculado com 4,2% de lodo, proveniente de um reator anaeróbio que tratava resíduos sólidos vegetais. No entanto, o reator foi inicialmente alimentado com 24,06 kg de substrato e monitorado por um período de 50 dias, conforme apresentado na Tabela 4.2. A Figura 4.4 apresenta uma ilustração do lodo anaeróbio utilizado para inoculação do reator, na primeira etapa da pesquisa.



Figura 4.4 Lodo anaeróbio utilizado para inoculação do reator na primeira etapa da pesquisa.

4.7.2 – Alimentação na 2ª Etapa (B)

A segunda etapa do trabalho foi monitorada por um período compreendido de 294 dias, incluindo alimentação do reator e transferência de conteúdo entre as câmaras.

Inicialmente a primeira câmara foi alimentada com 23,5 kg do substrato preparado; após 40 dias de monitoramento do reator o conteúdo da primeira câmara foi transferido para C₂ e C₁ foi alimentada com uma nova batelada. Após um período de 20 dias o conteúdo da segunda câmara foi transferido para terceira C₃, o de C₁ transferido para C₂ e C₁ recebeu uma terceira batelada, ou seja, a terceira câmara recebeu a primeira alimentação aos 60 dias de monitoramento do reator. Após esse período o sistema passou a ser alimentado em regime alternado de bateladas. Neste contexto, a massa de substrato total aplicada a primeira câmara no período compreendido de 231 dias totalizou em 74,4 kg. As massas transferidas para as câmaras C₂ e C₃ foram de 53,1 e 36,9 kg, conforme apresentado na Tabela 4.4.

A cada alimentação ou transferência de material parcialmente bioestabilizado entre as câmaras, os mesmos eram caracterizados quimicamente antes e depois dos procedimentos de alimentação e transferência, respectivamente.

Vale salientar que durante todo o período de monitoramento do reator apenas a primeira câmara foi alimentada com o substrato “fresco” (recentemente preparado), sendo a segunda e a terceira câmaras alimentadas com o conteúdo transferido da primeira câmara.

Pelo fato de cada câmara de reação apresentar volumes de apenas 25 L em nenhum momento o conteúdo de qualquer câmara foi descarregado, haja vista os volumes coletados para análise serem de aproximadamente 0,5 kg. Neste contexto, havia apenas retirada de amostras a serem analisadas.

4.8 – Monitoramento do Sistema Experimental

O monitoramento do sistema experimental foi realizado nas frações semi-sólidas afluentes, efluentes e no biogás produzido durante o período de bioestabilização anaeróbia. Os parâmetros monitorados, freqüências, métodos e as referências de todas as análises são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Parâmetros analisados, freqüências de coletas, métodos analíticos e as respectivas referências utilizadas para as análises das frações semi-sólida e gasosa no decorrer das duas etapas do trabalho.

Frações	Parâmetros	Freqüência	Método	Referência
Fração semi-sólida	ST e frações (g/L)	semanal	Gravimétrico	APHA, (1995)
	COT (g/L)	semanal	Gravimétrico	Golueke, (1977)
	DQO _t (gO ₂ /l)	Semanal	Titulométrico	APHA,(1995)
	DQO _s (g O ₂ /l)	Semanal	Titulométrico	APHA,(1995)
	P. Total (mg/L)	Semanal	Espectrofotométrico	APHA,(1995)
	P. Orto (mg/L)	Semanal	Espectrofotométrico	APHA,(1995)
	NTK (g/L)	Semanal	Micro Kjeldahl	APHA,(1995)
	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Semanal	Micro Kjeldahl	APHA,(1995)
	NO ₂ ⁻ (mg/L)	Semanal	Espectrofotométrico	APHA,(1995)
	NO ₃ ⁻ (mg/L)	Semanal	Espectrofotométrico	APHA,(1995)
	Sulfato (mg/L)	Semanal	Espectrofotométrico	APHA,(1995)
	Sulfeto (mg/L)	Semanal	Titulométrico	APHA,(1995)
	pH	2x por semana	Potenciométrico	APHA,(1995)
	AT (g CaCO ₃ /L)	2x por semana	Potenciométrico	Dilallo e Albertson
	AGV (g H-Ac./L)	2x por semana	Potenciométrico	Dilallo e Albertson
Fração gasosa	CH ₄ (%)	2x por semana	Cromatográfico	CG-35
	CO ₂ (%)	2x por semana	Cromatográfico	CG-35
	N ₂ (%)	2x por semana	Cromatográfico	CG-35
	Biogás produzido	Semanal	Instrumental	LAO-G1

4.9 – Descarregamento do Reator

Após o período de monitoramento de cada etapa, denominado de tempo de retenção do substrato, o reator era descarregado e o material parcialmente bioestabilizado, remanescente no interior de cada câmara foi caracterizado quimicamente e o reator descarregado, objetivando-se realizar o balanço de massa dos parâmetros monitorados, relacionados à remoção de matéria orgânica e de nutrientes, além do delineamento dos modelos cinéticos. Ao fim da primeira etapa do trabalho após 50 dias de monitoramento o conteúdo da primeira câmara foi caracterizado quimicamente e o reator descarregado. Para segunda etapa do trabalho a cada alimentação e transferência do material orgânico parcialmente bioestabilizado o mesmo era caracterizado quimicamente. Este procedimento foi realizado para cada câmara ao longo da segunda etapa. O fim do período de monitoramento na segunda etapa ocorreu após 294 dias do período inicial da alimentação do reator.

4.10 – Metodologia Analítica

Os parâmetros monitorados neste trabalho para o substrato afluente e efluentes de cada câmara do reator, assim como o biogás produzido durante o processo de bioestabilização anaeróbia, foram determinados no laboratório de análises químicas da EXTRABES. Os parâmetros monitorados, frequências de análises, métodos e referências estão apresentados na Tabela 4.5. As determinações analíticas das variáveis químicas foram realizadas em consonância com as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995), com exceção feita para alcalinidade total e ácidos graxos voláteis, as quais seguiram o método proposto por DILALLO e ALBERTSON (1961). Para a determinação do teor de carbono orgânico total o método utilizado foi o proposto por GOLUEKE (1977). As metodologias são apresentadas a seguir:

4.10.1 – Alcalinidade Total e Ácidos Graxos Voláteis

Para a determinação da alcalinidade total e dos ácidos graxos voláteis, foi utilizado o método titrimétrico proposto por (DILALLO e ALBERTSON, 1961). O método consiste na titulação da amostra com solução de ácido clorídrico 0,6 N, até pH=4,0 que corresponde o ponto de inflexão ou de equivalência da curva de titulação, cuja adição de um volume mínimo de ácido provoca a diminuição no valor de pH. O ponto de inflexão corresponde à alcalinidade total (AT) representada pela alcalinidade ao sistema carbonato, a ácidos graxos voláteis e ao sistema fosfato. A alcalinidade total é obtida a partir da Equação 4.4.

$$AT = \frac{N_t.A}{V_A} . 50.(gCaCO_3 / l) \quad (4.4)$$

Onde:

- N_t : Normalidade do titulante;
- A : Volume gasto na titulação;
- V_A : Volume da amostra;
- 50 : Equivalente - grama do $CaCO_3$.

Dando seqüência ao procedimento, a titulação até pH=3,3 garante a completa conversão dos íons bicarbonatos para CO_2 , que são removidos da amostra por aquecimento à temperatura de ebulição por um período de três minutos. Resfriada a amostra, uma segunda titulação é iniciada, a partir do pH=4,0 até pH=7,0 com solução de hidróxido de sódio 0,4 N que resultará na determinação dos ácido graxos voláteis.

A determinação dos ácidos graxos voláteis é obtida a partir da Equação (4.5).

$$AGV = \frac{N_t.A}{V_A} . 60.(g.H - Ac./l) \quad (4.5)$$

Onde:

- N_t : Normalidade do titulante;
 A : Volume gasto na titulação;
 V_A : Volume da amostra;
60 : Equivalente – grama do ácido acético.

4.10.2 – Carbono Orgânico Total (COT)

A determinação do teor de carbono orgânico total (COT) dos substratos afluentes e efluentes parcialmente bioestabilizados, utilizado neste trabalho, foi obtida a partir da determinação dos sólidos totais voláteis. O método consiste na determinação dos STV pelo método gravimétrico descrito pela (APHA, 1995). De posse dos resultados obtém-se o teor de carbono orgânico total conforme a Equação (4.6), proposta por GOLUEKE (1977).

$$COT.(g/l) = STV / 1,8 \quad (4.6)$$

Onde:

- STV: Teor de sólidos totais voláteis;
1,8: Fator de correlação constante.

4.10.3 – Quantificação do Biogás (QB)

Para determinação do volume do biogás produzido, durante o processo de biodigestão anaeróbia, foi utilizado um gasômetro, onde o quantitativo de biogás produzido era obtido pela diferença de leituras registradas no aparelho. As determinações foram realizadas segundo a Equação (4.7).

$$QB(l) = (L_2 - L_1).1000 \quad (4.7)$$

Onde:

- L_1 : Leitura inicial (m^3);
- L_2 : Leitura final (m^3);
- 1.000: Fator de conversão para litro.

4.10.4 – Cromatografia Gasosa (CG)

A composição do biogás produzido, em termos de metano, dióxido de carbono e nitrogênio, foi determinada a partir de uso da cromatografia gasosa.

Para caracterização do biogás foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica de 250 mA, coluna de aço inoxidável de 3m de comprimento com diâmetro interno e externo de 2 e 6,4 mm, respectivamente, preenchida com Porapak Q 100, usando gás hélio como gás de arraste, a uma vazão de 30 ml/min a 80 atm. As temperaturas do injetor, da coluna e do detector foram mantidas a 100, 70 e 100 °C, respectivamente.

Para coleta das amostras foi utilizada uma micro seringa de 5 μ L com trava para evitar fuga de gás. A coleta era realizada perfurando-se uma mangueira de silicone que conduzia o biogás para as câmaras auxiliares, em cada câmara de reação. Após o procedimento de coleta, a mangueira era vedada com cola de silicone. Para remoção do biogás residual proveniente da coleta anterior, a seringa era lavada três vezes com o próprio biogás a ser coletado. A cada coleta era recolhido 1 ml de biogás, que era levado ao cromatógrafo. O biogás foi quantificado em termos de percentuais de CH_4 , CO_2 e N_2 . Os cromatogramas fornecem as áreas dos picos de CH_4 , CO_2 e N_2 . A área de cada pico é convertida por uma curva de calibração para valores em mL. De posse do volume de biogás injetado (1 mL) e fazendo a razão entre esses valores obtém-se o percentual (volumétrico) de cada tipo de gás da amostra.

4.11 – Balanço de Massa

O balanço de massa foi aplicado ao reator como o objetivo de se verificar a eficiência de conversão do substrato a biogás e a massa residual acumulada. O balanço de massa foi realizado a partir da Equação (4.8).

$$M_{DQO(AP)} = M_{DQO(AC)} + M_{DQO(CB)} \quad (4.8)$$

Onde:

M_{AP} : Massa de DQO aplicada ao reator;

M_{AC} : Massa de DQO acumulada no final da pesquisa;

M_{CB} : Massa de DQO convertida em biogás no decorrer da pesquisa.

4.12 – Parâmetros Cinéticos

Para obtenção dos parâmetros cinéticos, utilizados na avaliação do processo de bioestabilização anaeróbia dos resíduos sólidos vegetais deste trabalho, foi realizado o delineamento de modelos cinéticos e calculada a constante cinética de bioconversão de primeira ordem k .

As constantes cinéticas de bioconversão foram determinadas utilizando-se a Equação (25), mencionada no item 3.2.3.3.

Para obtenção das taxas de utilização de substratos e nutrientes expressos em termos de DQO total, DQO solúvel, STV, NTK e sulfato determinadas para o presente trabalho foi utilizada a Equação (4.9).

$$TSU = F.ER \quad (4.9)$$

Onde:

TSU : Taxa de utilização de substrato (mg/d);

F : Carga orgânica aplicada (mg/d);

ER : Eficiência de remoção.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo são apresentados e discutidos os dados advindos do processo de monitoração do sistema experimental em suas diferentes etapas. A apresentação e discussão dos resultados está dividida em quatro sub-itens, assim especificados:

- 5.1. Fração semi-sólida;
- 5.2. Fração gasosa;
- 5.3. Balanço de massa;
- 5.4. Parâmetros cinéticos.

5.1 – Fração Semi-Sólida

A fração semi-sólida refere-se ao substrato afluente alimentado ao reator e ao material efluente, parcialmente bioestabilizado de cada câmara de reação e do efluente final.

Na Tabela 5.1 são apresentados os dados dos parâmetros químicos da caracterização dos substratos orgânicos afluentes utilizados para alimentação do reator no decorrer da investigação experimental.

Tabela 5.1 Caracterização física e química do substrato afluente.

Parâmetros	1ª Etapa	2ª Etapa		
	Câmaras			
	C ₁	C ₁	C ₂	C ₃
TU %	92,5	96,0	97,72	97,68
ST (g/L)	75,4	40,0	22,8	23,2
STV (g/L)	55,4	26,6	14,8	15,2
STF (g/L)	20,0	13,4	8,0	8,0
SST (g/L)	51,6	21,9	8,9	10,3
SSV (g/L)	13,8	17,2	1,2	1,2
SSF (g/L)	37,8	4,7	7,7	9,1
DQO _t (g/L)	169,2	75,4	42,2	59,5
DQO _s (g/L)	125,1	48,4	36,6	32,2
NTK (mg/L)	1.111,6	632,6	796,7	999,2
Relação C/N	27,7	23,4	10,3	8,5
COT (g/L)	30,8	14,8	8,2	8,4
NO ₂ ⁻ (mg/L)	1,07	1,2	1,5	0,03
NO ₃ ⁻ (mg/L)	35,07	20,3	26,0	4,4
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	270,9	542,3	274,1	305,8
PT (mg/L)	510,4	138,0	159,5	227,5
P. orto (mg/L)	378,7	117,1	153,0	142,8
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	486,5	205,6	239,3	362,0
S ²⁻ (mg/L)	250	223,0	348,0	158,4
pH	5,83	6,68	4,86	4,56
AT(gCaCO ₃ /L)	9,2	11,3	4,9	4,4
AGV(gH-Ac/L)	10,1	7,4	7,3	6,7

Analisando-se os dados da Tabela 5.1, pode ser verificado que o substrato utilizado para alimentação do reator na primeira etapa do trabalho apresentou concentrações de matéria orgânica, de sólidos e nutrientes bem além daquelas observadas para segunda etapa do trabalho.

A redução nas concentrações de matéria orgânica, nutrientes e nas formas de sólidos deve-se ao ajuste do teor de umidade do substrato, aplicado ao reator na segunda etapa do trabalho. O teor de umidade foi aumentado de 92,5% (teor de umidade originário do substrato preparado

para primeira etapa), para um valor médio de 97,1%, que equivale ao teor de umidade do substrato mais a umidade fornecida pelo esgoto doméstico, no decorrer da segunda etapa.

5.1.1 – 1ª Etapa (A)

Para realização da primeira etapa do trabalho desenvolvida no período compreendido entre dezembro de 2006 e fevereiro de 2007, o processo de estabilização do substrato ocorreu de forma lenta. Este fato se deve à predominância das etapas de hidrólise e acidogênese, o que levou a formação dos ácidos graxos voláteis (AGV), conforme se verifica na Tabela 5.2, resultando na redução do valor de pH. Nesta etapa, o pH apresentou variações de 4,98 a 5,83 unidades, conforme apresentado em ANEXOS na Tabela 8.1. Esta faixa de valor de pH está associada a alguns tipos de resíduos sólidos vegetais que apresentam características ácidas. Este problema foi observado por LUNA (2003), quando tratava substrato de resíduos sólidos vegetais, em biodigestor anaeróbio compartimentado sem homogeneização.

Tabela 5.2 Comportamento do pH, (AT), (AGV), relação AGV/AT e as respectivas médias, para primeira etapa da pesquisa.

Etapa / Câmara	pH	AT (g CaCO ₃ /L)	AGV (gH-Ac./L)	AGV/ AT
1ª Etapa / C ₁	5,83	9,2	10,1	1,1
	5,56	9,7	11,4	1,2
	5,51	9,0	11,6	1,3
	5,31	10,2	12,8	1,3
	5,23	9,5	12,9	1,4
	5,07	9,7	14,6	1,5
	5,00	9,9	13,8	1,4
	5,00	9,9	13,2	1,3
	5,13	9,7	12,5	1,3
	5,09	9,5	14,5	1,5
	4,98	10,8	11,5	1,1
	5,21	15,0	14,6	1,0

MAROUANI et al. (2001) citado por BOUALLAGUI et al. (2005) verificaram que o tratamento anaeróbio de resíduos de frutas e verduras com 8% de sólidos totais em reator de batelada também foi inibido por acúmulo de ácidos graxos voláteis e ocorreram irreversíveis problemas de redução de pH.

Apesar do aumento de 10,1 para 14,6 gH-Ac./L na concentração de ácidos graxos voláteis, conforme apresentado em ANEXOS, na Tabela 8.1, o sistema apresentou boa capacidade de tamponamento, conforme se verifica o aumento da concentração de alcalinidade total, tendo se elevado de 9,2 para 15,0 gCaCO₃/L, com valor médio de 10,2 g CaCO₃/L, conforme verificado em ANEXOS, na Tabela 8.1. Este fato foi observado por GONÇALVES (2005), ao estudar o efeito da agitação mecânica na co-digestão anaeróbia de resíduos orgânicos, o autor verificou que apesar do aumento na alcalinidade total não foi observado redução nas concentrações de ácidos graxos voláteis, nem elevação do valor de pH.

Salienta-se que o aumento na concentração da alcalinidade total ao fim do período experimental deve-se a elevação das concentrações de ácidos graxos voláteis e a adição de solução 1,0 M de bicarbonato de sódio ao conteúdo do reator, visto que o bicarbonato ao entrar em contato com o meio em reação, libera íons carbonato (CO₃²⁻) e bicarbonato (HCO₃⁻) que ao reagirem com prótons produzem ácido carbônico, o qual devido a sua instabilidade dissocia-se, liberando CO₂ e água, reduzindo as condições de acidez no conteúdo de reator.

O valor da relação AGV/AT em sistemas anaeróbios fornece indicação sobre o estado de equilíbrio dinâmico no conteúdo do reator. Para valores situados em torno de 0,5 o estado de equilíbrio é atingido e o biogás produzido passa a conter em média 60% (porcentagem em volume) de gás metano (LEITE et al. 2004). No decorrer da primeira etapa do trabalho o valor da relação AGV/AT situou-se em torno de 1,3 unidades, conforme valor médio apresentado em ANEXOS, na Tabela 8.1, valor superior ao ideal para o processo de tratamento anaeróbio, conforme recomenda a literatura, que é de 0,1 e 0,3. Este fato pode ter

ocasionado uma situação de instabilidade ao conteúdo do reator, no decorrer da primeira etapa do trabalho, haja vista não ter-se verificado produção de metano no biogás gerado.

Segundo CHERNICHARO (1997), a relação AGV/AT deve ser inferior ou igual a 0,3 para que o sistema apresente boa capacidade de tamponação.

LEITE et al. (2004) recomendam relação AGV/AT situada em torno de 0,5. Este problema foi verificado por RIZK (2007), quando operava um reator anaeróbio tratando resíduos sólidos vegetais (resíduos de frutas e verduras) sob condições semelhantes, exceto a mistura mecanizada. Para elevar o valor do pH, ocasionando redução da relação AGV/AT, o autor utilizou bicarbonato de sódio, conforme já mencionado, esta prática foi adotada para o presente trabalho.

Na Figura 5.1 são apresentados os perfis temporais das formas de DQO e de sólidos monitorados ao longo da primeira etapa do trabalho. O monitoramento da DQO e dos sólidos totais voláteis em sistemas de tratamento biológicos têm como propósito a avaliação do consumo de material orgânico nestes sistemas.

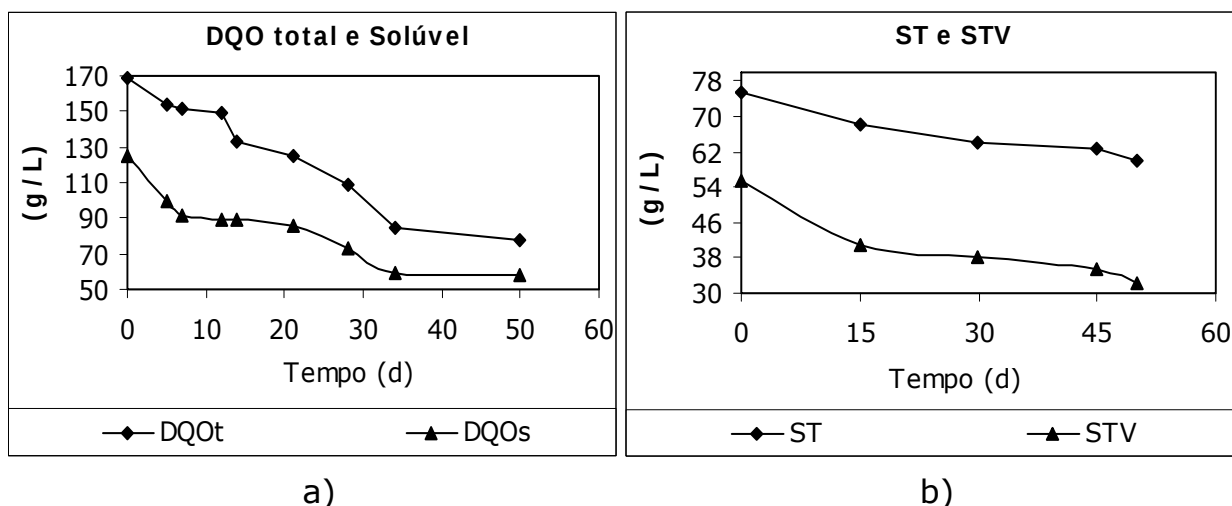


Figura 5.1 Perfis temporais das formas de DQO e de sólidos na primeira etapa do trabalho: a) DQO total e solúvel; b) Sólidos totais e sólidos totais voláteis.

Ao analisar-se a Figura 5.1a, observa-se que as concentrações de DQO total e solúvel decresceram no decorrer do experimento atingindo eficiências de remoções de 54,1% e 54,0%, respectivamente. No entanto, mesmo apesar do substrato alimentado ao reator ser constituído por diversificados tipos de resíduos sólidos vegetais, com frações desses resíduos apresentando características ácidas e valores de pH abaixo de 3,0 unidades, o sistema apresentou boa capacidade de tamponamento, atingindo razoável remoção de material orgânico, expresso em termos de DQO total e solúvel. Entretanto, na primeira etapa não se verificou produção de metano, a partir da caracterização cromatográfica do biogás.

GONÇALVES (2005) comenta que o desempenho de reatores anaeróbios com relação à conversão de material orgânico costuma variar de sistema para sistema e o desempenho vai depender do tempo de retenção adotado e das características operacionais aplicadas.

Com relação às concentrações de sólidos totais e de sólidos totais voláteis, conforme se observa na Figura 5.1b, o sistema apresentou tendência de redução durante todo o período de monitoramento. As concentrações médias de sólidos totais e de sólidos totais voláteis foram de 66,1 e 40,3 g/L, atingindo-se eficiência de remoção de 20,2% e 41,9%, respectivamente. LEITE e POVINELLI (1999) relatam que o comportamento dos sólidos totais não expressa de maneira satisfatória os mecanismos envolvidos na digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos, devido à presença em sua composição de materiais de natureza extremamente complexa.

Na Figura 5.2 são apresentados os comportamentos das formas de nitrogênio total Kjeldahl, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato, ao longo do período de monitoração da primeira etapa do trabalho.

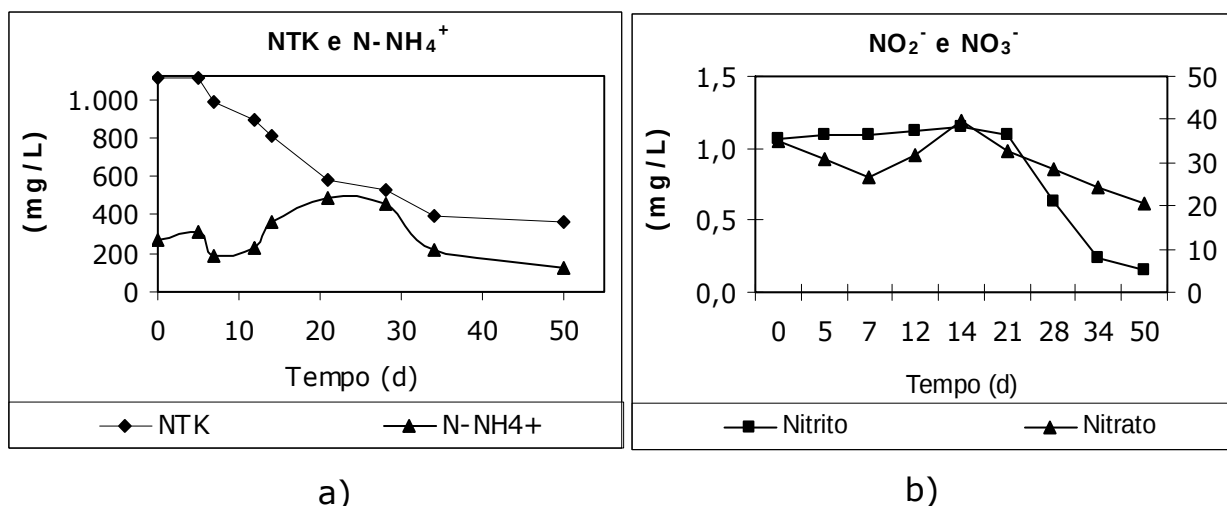


Figura 5.2 Perfis temporais das formas de nitrogênio, na primeira etapa do trabalho: a) Concentrações de NTK e nitrogênio amoniacal; b) Concentrações de nitrito e nitrato.

Inicialmente, no decorrer da primeira semana de monitoramento, conforme se observa na Figura 5.2a, o NTK manteve-se entre 1.111,6 e 1.106,0 mg/L. Após vinte e oito dias de monitoramento a concentração de NTK variou de 1.106,0 a 526,4 mg/L. Ao fim do período de monitoração da primeira etapa foi possível atingir-se eficiência de remoção de 67,3%. A razoável remoção na concentração de NTK até o vigésimo oitavo dia está basicamente associada à elevação da concentração do nitrogênio amoniacal, nitrogênio molecular e óxidos de nitrogênio desprendidos para fase gasosa, além das reduções nas concentrações de nitrito e nitrato que para este período foram de 41,1% e 19,0%, respectivamente. É importante mencionar que o valor experimental da relação C/N de 27,7 unidades apresentado na Tabela 5.1, ficou na faixa teoricamente recomendada pela literatura, que é de 20 a 30, segundo afirma (YADVIKA et al., 2004).

O acréscimo na concentração de nitrogênio amoniacal, conforme mostra a Figura 5.2a, está associado ao fato do material afluente ser de origem predominantemente orgânica e a fase da hidrólise ter sido bem sucedida.

FELIZOLA (2006), em estudo similar comenta que quando o nitrogênio presente no conteúdo do reator começa a ser degradado pelos microrganismos mediadores do processo, através das reações de hidrólise que ocorrem na primeira fase da digestão anaeróbia ocorre a conversão para nitrogênio amoniacal.

Analizando-se a Figura 5.2b verifica-se que a concentração de nitrito manteve-se praticamente constante até o vigésimo primeiro dia. Este fato pode estar associado a uma reposição de material parcialmente bioestabilizado adicionado ao reator. No entanto, ao fim do período de monitoramento foi possível atingir-se 86,0% de remoção de nitrito.

FORESTI et al. (2006) ressaltam que compostos reduzidos de enxofre, principalmente, o gás sulfídrico (H_2S) podem ser utilizados como doadores de elétrons no processo de desnitrificação. Entretanto, a elevada remoção de nitrito pode estar associada ao nível de desnitrificação, utilizando-se o sulfeto como doador de elétrons, no processo de redução de nitrito a nitrogênio gasoso. A concentração de sulfeto no meio, em reação, manteve-se acima de 160,0 mg/L, conforme se verifica na Figura 5.3a.

Com relação à concentração de nitrato verifica-se que até o sétimo dia houve redução de 35,0 para 26,7 mg/L, seguida de um acréscimo entre o sétimo e o décimo quarto dia de monitoramento do reator. Este aumento está associado a uma reposição de material parcialmente bioestabilizado, remanescente de amostras coletadas para análise, indicando ter ocorrido o processo de nitrificação no conteúdo do reator.

ARAÚJO Jr. (2006) relata que a nitrificação ocorre a partir da oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato via nitrito quando o oxigênio funciona comoceptor final de elétrons, haja vista o material repostado ter entrado em contato com oxigênio do ar, ocasionando a oxidação do nitrogênio amoniacal presente no conteúdo do reator a nitrato via nitrito. Ao fim do período de monitoração foi possível atingir-se 41,4% em eficiência de remoção de nitrato.

Na Figura 5.3 são apresentados os perfis temporais referentes às concentrações de sulfato, sulfeto, fósforo total e ortofosfato solúvel, ao longo da primeira etapa do trabalho.

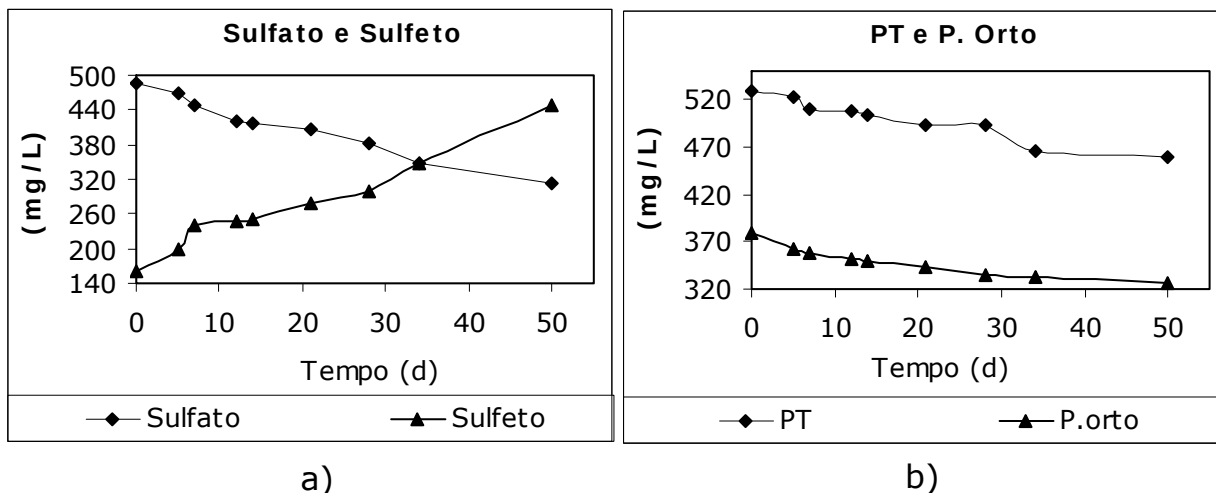


Figura 5.3 Perfis temporais das formas de nutrientes, expressos como sulfato, sulfeto, fósforo total e ortofosfato solúvel na primeira etapa do trabalho: a) Concentrações de sulfato e sulfeto; b) Concentrações de fósforo total e ortofosfato solúvel.

Analisando-se a Figura 5.3a observa-se o equilíbrio que se estabelece entre as concentrações de sulfato e sulfeto no reator, ou seja, à medida que o sulfato é reduzido (convertido) a sulfeto. Na situação de equilíbrio, ocorrida aos 34 dias de monitoramento, as concentrações de sulfato e sulfeto praticamente se igualam, com valores de 346,5 e 347,2 mg/L, respectivamente.

Os elevados valores observados para as concentrações de sulfeto no meio, variando de 160,0 a 448,0 mg/L, conforme apresentado em ANEXOS na Tabela 8.1, podem estar associados à inibição do processo metanogênico para esta etapa. RINZEMA (1989) citado por VAN HAANDEL e LETTINGA (1994), afirma que a concentração de sulfeto para uma toxicidade significativa é de 50 a 200 mg/L.

Os valores experimentais obtidos para relação DQO/SO_4^{-2} ao longo da primeira etapa do trabalho tenham situado-se na faixa compreendida entre 248 e 357 unidades, que está bem além dos indicativos de

competição entre bactérias redutoras de sulfato e bactérias metanogênicas. Entretanto, não foi verificado produção de metano para esta etapa.

PEREIRA-RAMIREZ et al. (2000) mencionam que quando a relação DQO/SO_4^{-2} fica inferior a dez e quando a concentração de DQO for maior que 10 g/L ocorre uma potencial condição de toxicidade ocasionada por H_2S . CHERNICHARO (1997) relata que para relações superiores a dez grande parte do H_2S produzido será removido da fase líquida, em função de uma maior formação de biogás, diminuindo o efeito inibidor na massa líquida. Neste caso, o problema também pode estar associado à carga orgânica aplicada ao reator.

LEITE et al. (2004) mencionam que diversos fatores podem influenciar no processo de digestão anaeróbia, podendo se destacar a temperatura, a carga orgânica aplicada, a presença de materiais de natureza tóxica, entre outros.

Em relação à concentração de sulfato, FIGUEIREDO e VAZOLLER (1991) citado por LAPA (2003) mencionam que em ambientes anaeróbios em ausência de sulfato bactérias sulforredutoras comportam-se como microrganismos acetogênicos utilizando lactato e etanol para produzir substrato como acetato, gás carbônico e hidrogênio para as bactérias metanogênicas.

No caso do presente trabalho as concentrações de sulfato estiveram presentes, variando de 313,5 a 486,5 mg/L, conforme apresenta a Tabela 8.1, em ANEXOS, alcançando-se eficiência de remoção na ordem de 35,6%. Entretanto, a primeira etapa do trabalho não deu certo em decorrência dos resíduos sólidos vegetais utilizados para preparação do substrato e alimentação do reator apresentarem características ácidas, elevadas concentrações de sulfeto e reduzida concentração de alcalinidade total, que supostamente culminou em ausência de produção de metano no biogás gerado.

Com relação à remoção das formas de fósforo CARNEIRO (2005) menciona que em sistemas de tratamento biológicos, os mecanismos se

dão através de processos físico-químicos, a partir da precipitação de fosfato, ou biologicamente, através da incorporação de fósforo à biomassa microbiana, utilizado para a síntese celular. O autor comentou que o fósforo na forma inorgânica tenderá a ficar acumulado no interior do reator. No caso específico deste trabalho os processos ocorrem simultaneamente, no entanto, as formas do fósforo permanecem acumuladas no conteúdo do reator, haja vista o sistema ser alimentado em regime de batelada e mantido homogeneizado e não ter havido descarte de efluentes. Este fato é constatado a partir dos percentuais de remoções obtidos para fósforo total e ortofosfato solúvel, no decorrer da primeira etapa do trabalho, que foram de apenas 13,3% e 14,1%, respectivamente.

5.1.2 – 2^a Etapa (B)

Para realização da segunda etapa do trabalho, foram utilizados nove dos doze diferentes tipos de resíduos sólidos vegetais utilizados na primeira etapa do trabalho, conforme apresentado na Tabela 4.3.

A escolha dos nove tipos de resíduos utilizados na composição do substrato para segunda etapa do trabalho foi fundamentada na disponibilidade dos resíduos no local de coleta e nas características químicas dos resíduos selecionados, principalmente pH e alcalinidade total.

Os critérios de seleção foram baseados em uma caracterização química, realizada individualmente nos doze tipos de resíduos vegetais apresentados na Tabela 4.1.

Os dados concernentes à caracterização química são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Caracterização química e física dos resíduos sólidos vegetais utilizados para alimentação do reator na primeira etapa do trabalho.

Tipos de Resíduos/ Parâmetros	ND	Tomate	Pepino	Banana	Cenoura	Manga	Melão	Mamão	Melancia	Jerimum	Goiaba	Maracujá	Laranja
pH	3	4,08	4,94	4,81	6,31	4,64	5,65	4,46	5,10	5,34	3,37	2,82	3,47
AT (gCaCO ₃ /L)	3	0,10	0,23	0,51	0,64	0,19	0,78	0,15	0,18	0,36	0,03	0,02	0,03
AGV (gH-Ac/L)	3	0,81	4,67	1,46	0,42	0,70	0,65	1,49	0,16	0,69	1,09	2,04	1,20
DQO _t (g/L)	3	79,40	35,27	244,94	62,63	296,23	71,91	135,39	53,54	78,34	80,50	77,13	142,55
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	3	229,8	313,1	3,3	273,3	170,1	271,5	328,8	242,3	285,0	392,5	335,8	129,9
S ²⁻ (mg/L)	3	214,0	52,7	216,3	204,0	192,3	266,7	319,0	101,3	54,0	298,0	223,7	442,7
ST (%)	3	5,40	8,85	26,03	8,38	18,71	6,96	12,62	5,45	6,91	16,53	12,55	20,13
STV (%)	3	64,86	84,99	60,70	79,53	88,05	74,16	71,87	80,59	71,81	81,52	88,84	80,31
STF (%)	3	35,14	15,01	39,30	20,47	11,95	25,84	28,13	19,41	28,19	18,48	11,16	19,69
TU (%)	3	94,60	91,15	73,97	91,62	81,29	93,04	87,38	94,55	93,09	83,47	87,45	79,87
COT (%)	3	36,0	47,2	33,7	44,2	48,9	41,2	39,9	44,8	39,9	45,3	49,4	44,6
PT (mg/L)	3	157,9	177,7	226,8	186,0	121,8	228,1	133,9	111,8	197,6	90,0	104,4	104,2
P. Orto (mg/L)	3	147,9	119,7	202,4	149,8	78,9	211,0	117,5	107,8	195,5	81,3	99,9	98,7
NTK (g/L)	3	1,15	1,24	2,01	1,78	0,84	2,15	0,65	0,71	0,82	1,26	1,47	0,65
Relação C/N	3	31,3	38,1	16,8	24,8	58,2	19,2	61,4	63,1	48,7	35,9	33,6	68,6
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	3	144,7	177,3	158,3	137,7	81,3	248,7	154,3	104,7	143,7	84,0	169,3	195,3
NO ₂ ⁻ (mg/L)	3	1,35	1,54	0,79	2,05	2,28	3,18	2,74	1,00	2,31	1,56	0,64	7,76
NO ₃ ⁻ (mg/L)	3	296,32	170,86	843,93	350,04	555,13	405,19	506,38	305,38	60,62	931,43	94,49	386,05

Deve-se salientar que os diferentes tipos de resíduos vegetais foram selecionados como alternativa de se resolver parcialmente os problemas encontrados na primeira etapa do trabalho, associados às características ligeiramente ácidas dos resíduos, as elevadas concentrações de sulfato, a redução na carga orgânica aplicada, além da incorporação de algumas espécies químicas favoráveis ao processo de bioestabilização anaeróbia, inclusive o pH e a alcalinidade total.

A redução na carga orgânica teve maior relevância a partir da diluição do substrato com esgoto doméstico, elevando o teor de umidade e favorecendo a incorporação de biomassa ao processo.

É importante mencionar que determinados tipos de resíduos foram adotados em função da disponibilidade na EMPASA (local de coleta).

Os resíduos que apresentavam maior índice de descartes no local de coleta eram compostos por banana, manga, jerimum, melão e melancia.

Com relação às características químicas foram excluídos aqueles tipos de resíduos com valores de pH inferiores a 4,0 unidades, os que apresentavam concentrações de alcalinidade total inferiores a 0,1 gCaCO₃/L e os que apresentavam elevadas concentrações de sulfato.

5.1.2.1 – Parâmetros Monitorados na 2ª Etapa (B)

A Figura 5.4 apresenta o perfil do pH com os valores experimentais concernentes à segunda etapa do trabalho.

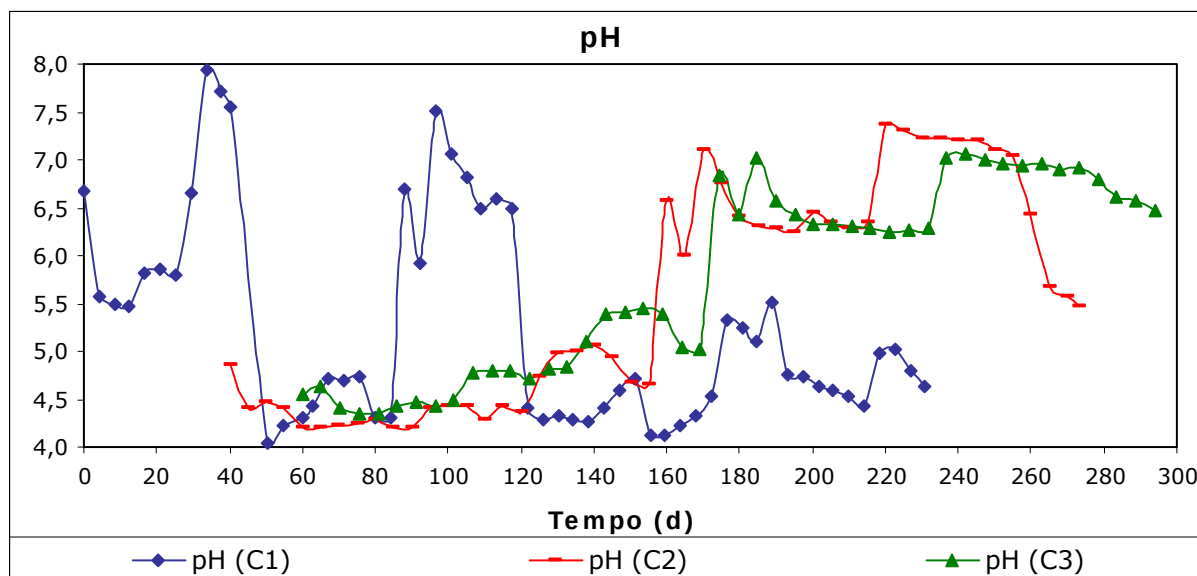


Figura 5.4 Tendência de evolução temporal dos valores de pH na 2ª etapa do trabalho.

Analisando-se a Figura 5.4, verifica-se que os valores de pH obtidos para segunda e a terceira câmaras mantiveram-se sob condições similares de pH, com valores médios de 5,54 e 5,76, respectivamente. Para primeira câmara o valor médio obtido foi de 5,25 unidades de pH, conforme apresenta a Tabela 8.1, em ANEXOS. SAN e ONAY (2001) obtiveram equivalentes valores de pH em torno de 5,5, ao estudarem o impacto da recirculação de lixiviado na degradação de resíduos sólidos urbanos em biodigestor anaeróbio.

Os valores experimentais de pH estão condizentes com as características ligeiramente ácidas reportadas para os resíduos sólidos orgânicos urbanos (Bouallagui et al., 2003; Callaghan et al. 1999, 2002; Leite et al. 2003).

Verifica-se que ao longo da segunda etapa do trabalho os valores de pH mantiveram-se sempre variando. Este fato deve-se ao regime de alimentação aplicado ao reator e a adição de solução de bicarbonato de sódio 1,0 M, utilizado em alguns momentos, ao longo da segunda etapa do trabalho. Os reduzidos valores de pH estão associados às características ácidas liberadas pelos resíduos sólidos vegetais, durante as fases de hidrólise e acidogênese ocasionando na produção de ácidos graxos voláteis (FELIZOLA et al. 2006).

A redução no valor do pH afeta a taxa de crescimento de microrganismos metanogênicos, devido ao acúmulo de ácidos graxos voláteis, comprometendo o desempenho do processo. Entretanto, os reduzidos valores experimentais de pH não contribuíram na totalidade para inibição do processo metanogênico, haja vista ter se verificado produção de metano nas três câmaras de reação, mais especificamente em C₁, ao longo da segunda etapa do trabalho.

Os acréscimos nos valores experimentais de pH estão associados à adição da solução alcalinizante e à presença de mecanismos de tamponação dos resíduos sólidos, retidos no reator, conferindo às etapas acetogênicas e metanogênicas, onde há consumo de substâncias que conferem características ácidas ao material parcialmente bioestabilizado.

Na Figura 5.5 é apresentado o perfil da alcalinidade total ao longo do período de monitoração do sistema experimental, na segunda etapa do trabalho.

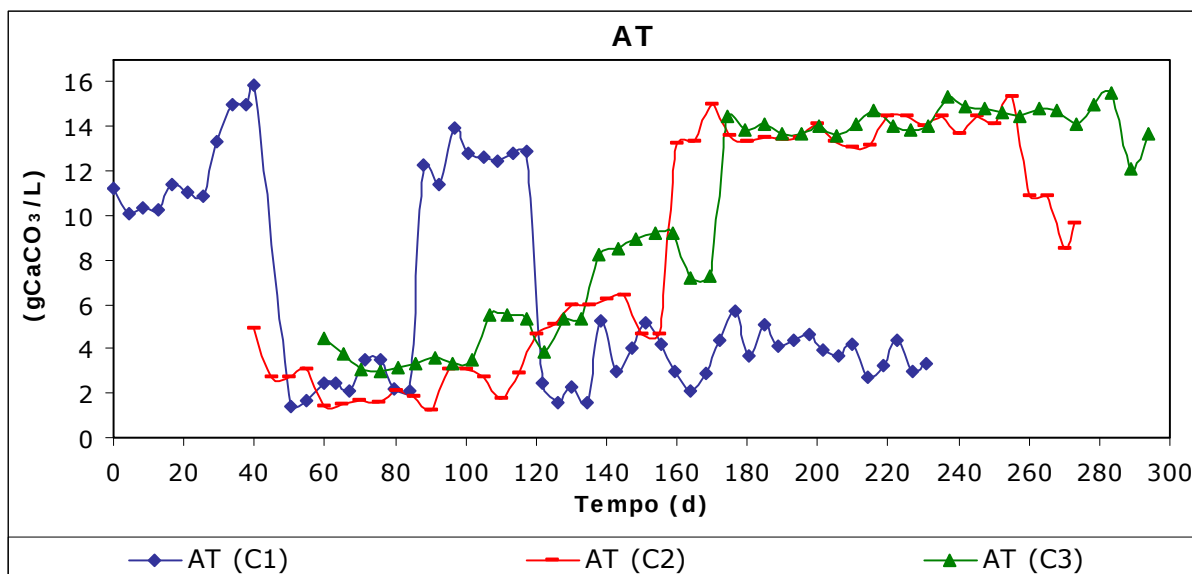


Figura 5.5 Perfil temporal da alcalinidade total, no decorrer da segunda etapa do trabalho.

Analisando-se o comportamento da Figura 5.5, verifica-se que nos primeiros 40 dias de monitoramento a alcalinidade total no conteúdo da câmara C₁ tendeu a aumentar, variando de 11,3 para 15,8 gCaCO₃/L. Este fato deve-se a adição da solução de bicarbonato de sódio ao conteúdo da câmara.

Aos 84 dias de monitoramento os conteúdos das câmaras são transferidos e é perceptível a elevação da concentração de alcalinidade total para as três câmaras de reação, até os 118 dias. A partir deste período é notória a redução na concentração de AT para as três câmaras de reação, mais especificamente para primeira câmara. Vale salientar que a partir dos 176 dias de monitoramento do reator o valor da concentração de AT para primeira câmara manteve-se em uma média de 4,0 gCaCO₃/L.

METCALF e EDDY (2003) mencionam que quando o processo de digestão anaeróbia está ocorrendo de forma satisfatória a alcalinidade terá valores situados entre 2 e 4 gCaCO₃/L. Observa-se que após os 176 dias de monitoramento do reator o conteúdo da primeira câmara se encontra na faixa teoricamente recomendada pelos autores para o bom desempenho do processo de digestão anaeróbia.

A redução nos valores da alcalinidade total é evidenciada a partir das reduções nos valores de pH, em maior relevância para primeira câmara de reação, onde a alcalinidade acompanhou este decréscimo, atingindo valor mínimo de 1,6 gCaCO₃/L aos 134 dias de monitoração. Este fato foi verificado por FELIZOLA (2006), a autora ressalta que estas variações devem-se ao fato de no interior da primeira câmara ter ocorrido à predominância das etapas de hidrólise e acidogênese, ocasionando à produção dos ácidos graxos voláteis.

AQUINO e CHERNICHARO (2005) relatam que a inibição de microrganismos pela acumulação de produtos provenientes da acidogênese resulta na acumulação de ácidos graxos voláteis, contribuindo para o consumo de alcalinidade e redução no valor do pH.

CHERNICHARO (1997) menciona que o monitoramento da alcalinidade em sistemas de tratamento anaeróbio é mais importante que a verificação do valor do pH, pelo fato deste ser expresso em escala logarítmica.

Os elevados valores de alcalinidade total a partir dos 174 dias de monitoramento do reator observado para as câmaras C₂ e C₃ estão associados à elevação da concentração de AGV para este período, conforme se verifica na Figura 5.6, além das elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, presentes no substrato afluente, que contribui para produção de alcalinidade.

Na Figura 5.6 apresenta-se o comportamento da evolução temporal das concentrações de ácidos graxos voláteis, ao longo do período de monitoração, na segunda etapa do trabalho.

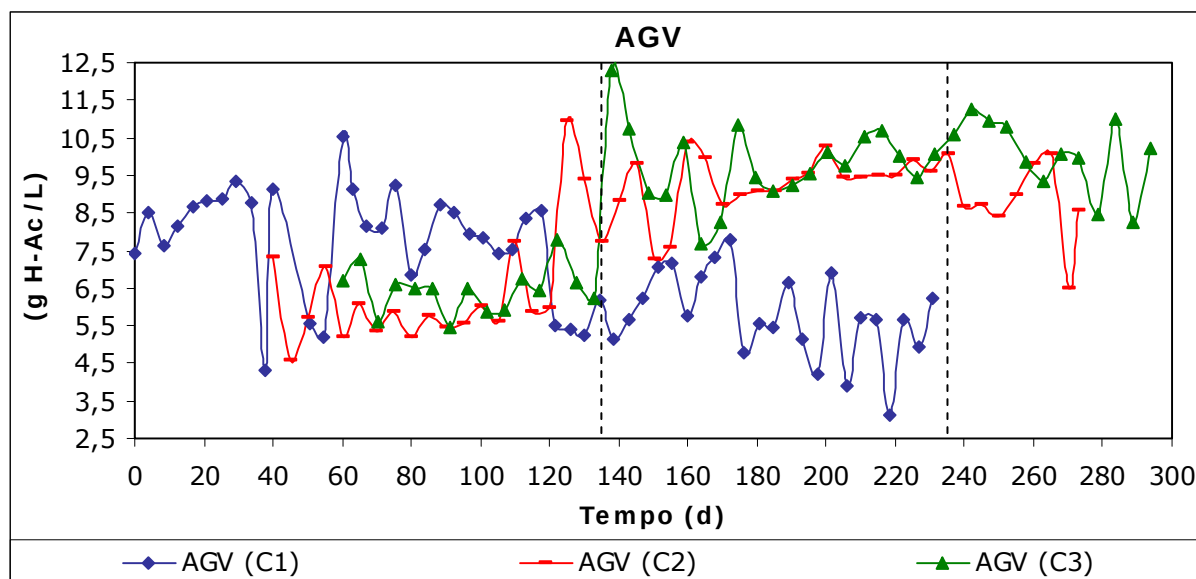


Figura 5.6 Comportamento da evolução temporal da concentração de ácidos graxos voláteis durante a segunda etapa do trabalho.

Analisando-se a Figura 5.6, verifica-se que as concentrações de ácidos graxos voláteis no decorrer da segunda etapa do trabalho apresentaram tendências de evolução de 7,8-10,1 gH-Ac/L e de 6,2-10,5 gH-Ac/L para as câmaras C₂ e C₃, respectivamente, mais especificamente entre 135 e 235 dias de monitoramento, atingindo valores médios de 9,2 e 9,8 gH-Ac/L, respectivamente para este intervalo, haja vista o substrato afluente já apresentar elevada concentração de AGV, na magnitude de 7,3 e 6,7 gH-Ac/L para as duas câmaras, conforme verificado na Tabela 5.1.

Apesar dos elevados percentuais de remoção de DQO total e solúvel verificados para as câmaras C₂ e C₃ a concentração de AGV ainda permaneceu elevada. Este comportamento também foi verificado por SALGADO (2003), ao analisar o processo de digestão anaeróbia aplicada à fração orgânica de resíduos sólidos urbanos recirculado com percolado. Entretanto, a câmara que apresentou maior estabilidade em termos de remoção de AGV foi C₁, com concentração média de 5,8 gH-Ac/L, entre 135 e 231 dias de monitoramento. Para este período o valor mínimo foi observado aos 218 dias, na ordem de 3,1 gH-Ac/L, conforme apresenta a Tabela 8.1, em ANEXOS . Vale salientar que durante a segunda etapa do

trabalho o menor valor médio para concentração de AGV foi obtido em C₁, na ordem de 6,9 gH-Ac/L, para C₂ e C₃ os valores médios foram de 8,0 e 8,8 gH-Ac/L, respectivamente. PICANÇO (2004) ao monitorar um reator anaeróbio de batelada de um estágio sem recirculação tratando fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (ST = 13%), inoculado com lixiviado de aterro sanitário só obteve redução gradual na concentração de AGV após 100 dias de monitoramento.

FELIZOLA (2006), em estudo similar ao adotado no presente trabalho relata que nos processos de tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos, a redução na concentração de ácidos graxos voláteis implica no acréscimo acentuado do percentual de metano no biogás gerado. Os maiores quantitativos de biogás e de metano foram verificados para primeira câmara, ao longo da segunda etapa do trabalho experimental, conforme apresentado nas Tabelas 5.4 e 5.6, sendo o percentual de metano contido no biogás de 61,5%.

Na Figura 5.7 apresenta-se a tendência de evolução temporal da relação AGV/AT ao longo da segunda etapa do trabalho.

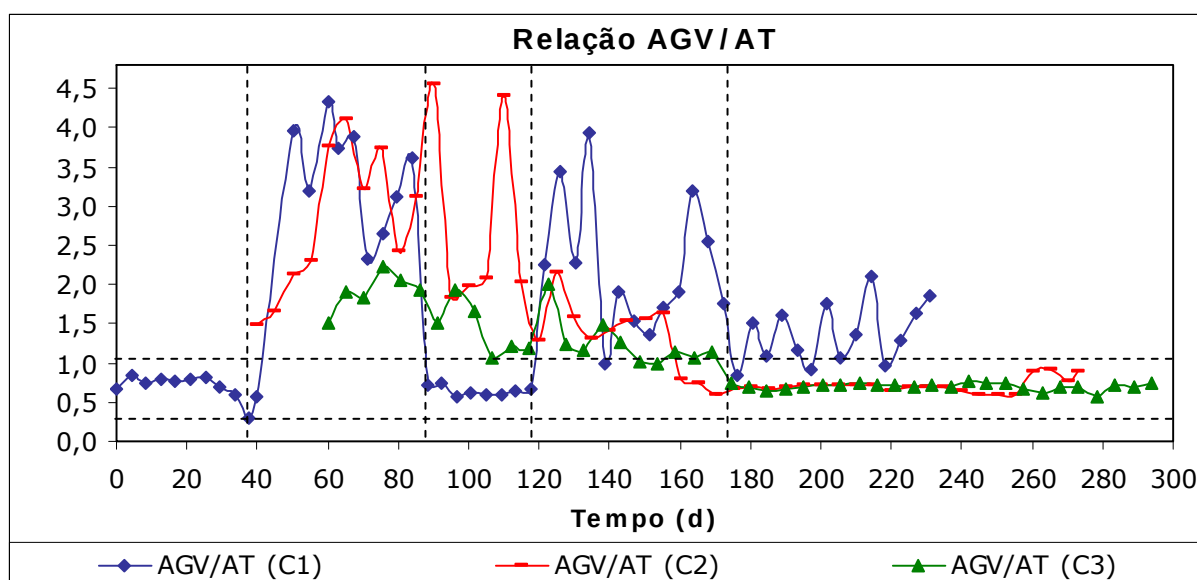


Figura 5.7 Variação temporal da relação AGV/AT na segunda etapa do trabalho.

O valor da relação AGV/AT informa sobre a estabilidade dos processos de bioestabilização anaeróbia. A literatura recomenda relações situadas entre 0,1 – 0,3 unidades. Analisando-se os valores experimentais das relações AGV/AT para as câmaras C₁, C₂ e C₃ verifica-se que estes valores se mantiveram superiores aos ideais para o processo de tratamento anaeróbio, estes fatos estão atribuídos as elevadas concentrações de ácidos graxos voláteis presentes no conteúdo do reator. No entanto, não foram evidenciados sérios problemas de instabilidade no decorrer da pesquisa.

Conforme se verifica, os maiores valores experimentais foram obtidos para as câmaras C₂ e C₁ atingindo valores de 4,5 e 4,3 unidades, respectivamente, além de apresentarem os maiores valores médios, na ordem de 1,55 e 1,66 unidades. Para C₃ a relação AGV/AT manteve-se em torno de 1,07, as médias dos valores se encontram na Tabela 8.1, em ANEXOS.

Vale ressaltar que apesar do conteúdo da primeira câmara apresentar valores superiores aos recomendados pela literatura, aos 38 dias de monitoramento, observou-se valor inferior ao preconizado por CHERNICHARO (1997), haja vista ter se obtido razão AGV/AT de 0,29 unidades, o autor recomenda relações inferiores a 0,3 unidades. Valores próximos aos ideais foram obtidos entre os 88 e 118 dias, indicando uma boa capacidade de tamponamento para o período mencionado.

Para as câmaras C₂ e C₃ verifica-se a tendência de decréscimo da relação a partir dos 174 dias, à medida que a alcalinidade aumenta. É importante mencionar que as reduções nos valores das relações AGV/AT em alguns casos foram alcançadas a partir de uso de solução de bicarbonato de sódio.

Na Figura 5.8 apresenta-se o perfil da variação temporal da DQO total ao longo da segunda etapa do trabalho.

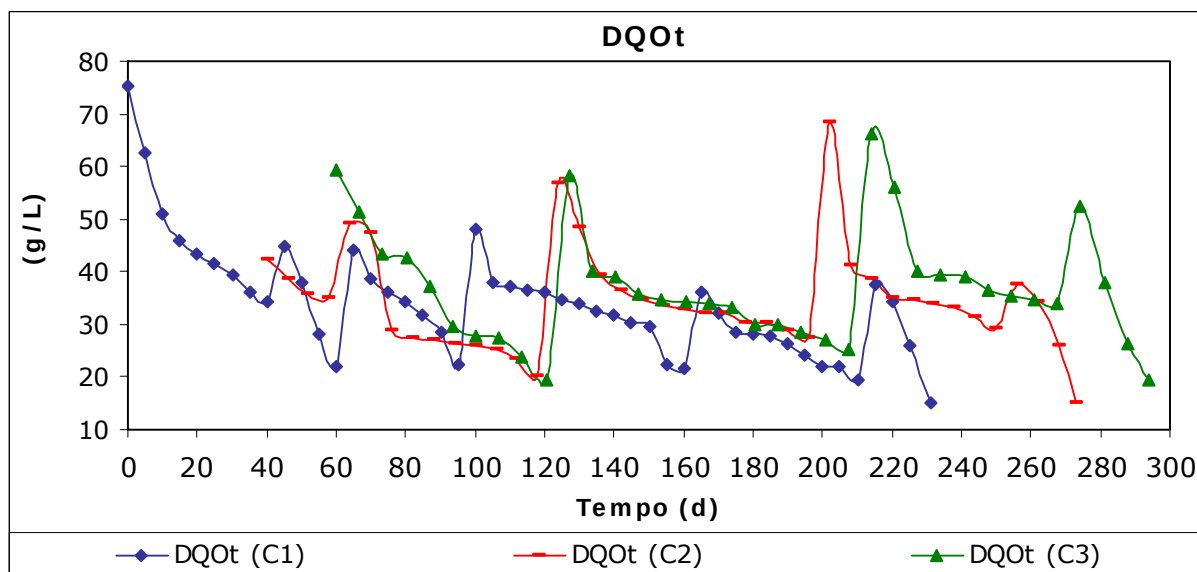


Figura 5.8 Perfil da concentração da DQO total ao longo da segunda etapa do trabalho.

A partir da Figura 5.8 é possível se verificar elevadas variações nas concentrações de DQO total para as três câmaras de reação, ao longo da segunda etapa do trabalho. As variações são decorrentes do regime de alimentação aplicado ao reator e da transferência de material parcialmente bioestabilizado para as câmaras C_2 e C_3 . Conforme se verifica, no início de cada alimentação as concentrações de DQO total são sempre superiores para cada câmara, no decorrer do tempo, as mesmas tentem a diminuir gradativamente.

Para os primeiros 40 dias de monitoramento da primeira câmara a remoção de DQO total foi de 54,6%. Ao longo da segunda etapa do trabalho foi possível atingir-se eficiência de remoção de DQOt em C_1 na ordem de 79,8%. Nota-se claramente que ao fim do período de monitoração a câmara que mostrou melhor desempenho foi a primeira câmara, haja vista as eficiências alcançadas para as câmaras C_2 e C_3 terem sido de 77,7% e 70,9%, respectivamente.

Constata-se que os valores obtidos para as remoções das formas de DQO no presente trabalho foram bem superiores ao encontrado por LEITE et al. (2009), ao tratarem resíduos sólidos vegetais em reator anaeróbio

compartimentado não mecanizado, onde obtiveram 40% de eficiência de remoção de DQO.

Na Figura 5.9 apresenta-se a variação temporal para concentração de DQO solúvel, no decorrer da segunda etapa do trabalho.

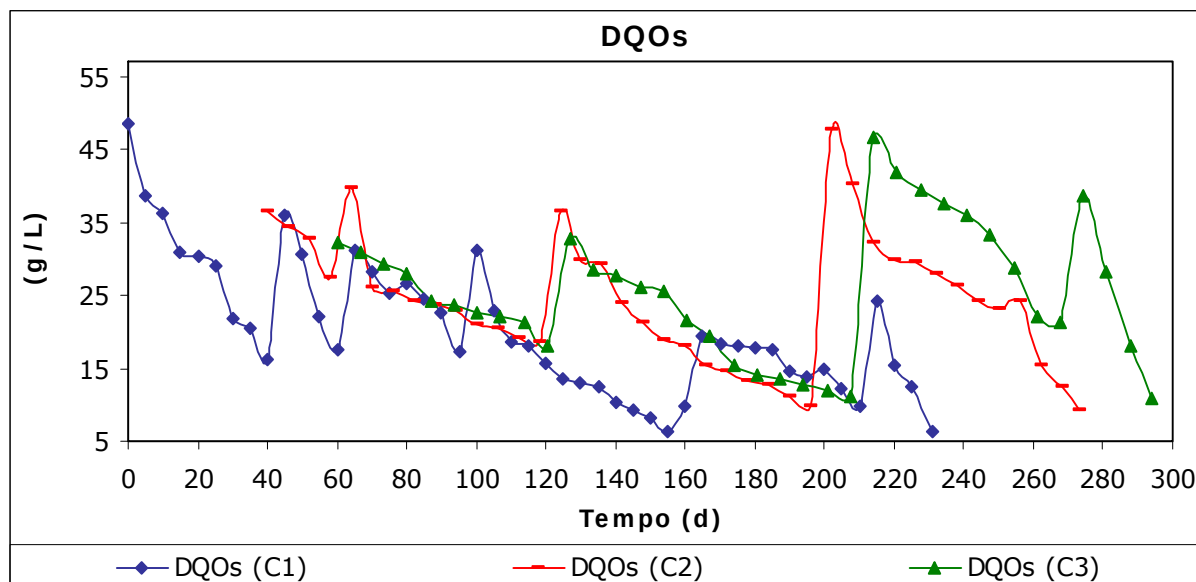


Figura 5.9 Variação temporal da concentração de DQO solúvel ao longo da segunda etapa do trabalho.

Analisando-se a Figura 5.9 verifica-se que as oscilações observadas para DQO solúvel acompanharam àquelas observadas para DQO total, sendo esta em uma menor magnitude. As variações observadas para as concentrações de DQO solúvel devem-se ao regime de alimentação do reator, conforme mencionado para DQO total.

A DQO solúvel representa o material orgânico dissolvido e de fácil assimilação por parte dos microrganismos mediadores do processo de digestão anaeróbia.

Ao analisar-se a Figura 5.9 verifica-se que a maior eficiência de remoção de DQO solúvel foi alcançada para primeira câmara de reação, na ordem de 87,2%, seguida da segunda câmara com 80,5% e de 76,4% para terceira. METCALF e EDDY (2003) destacam que a remoção de matéria orgânica em sistemas anaeróbios chega a atingir valores situados

entre 75% e 85%. No entanto, os valores obtidos para as três câmaras ao longo da segunda etapa se encontram no patamar recomendado pelos autores para o processo de tratamento anaeróbio.

Comparando-se as eficiências de remoções alcançadas para DQO total e a DQO solúvel constata-se que é mais favorável a remoção do material orgânico em sua forma dissolvida por ser esta de mais fácil assimilação por parte dos microrganismos mediadores do processo anaeróbio. Este fato demonstra que a maior parte do material orgânico solúvel foi removida nas três câmaras. No entanto, nota-se que a primeira câmara ao longo da segunda etapa do trabalho atingiu os melhores desempenhos em termos de remoção de material orgânico total e solúvel, expressos em termos de concentração de DQO total e solúvel.

PEREIRA-RAMIREZ et al. (2000) ao monitorarem um reator anaeróbio de 2m³, desprovido de agitação mecânica, tratando efluentes de indústria de óleo de arroz, alcançaram eficiências máximas para remoção de DQO total e solúvel de 63,6% e 58,5%, respectivamente.

NOUR (1996) ao avaliar o desempenho de um reator anaeróbio compartimentado tratando esgoto doméstico obteve eficiências de remoção de DQO total variando de 29,7% a 75,7%.

Conforme se verifica, o RAC adotado para o presente trabalho apresentou melhores desempenhos em termos de remoção de DQO total e solúvel que os reatores mencionados pelos autores citados.

Na Figura 5.10 apresenta-se o perfil temporal das concentrações de sólidos totais e sólidos totais voláteis na segunda etapa do trabalho.

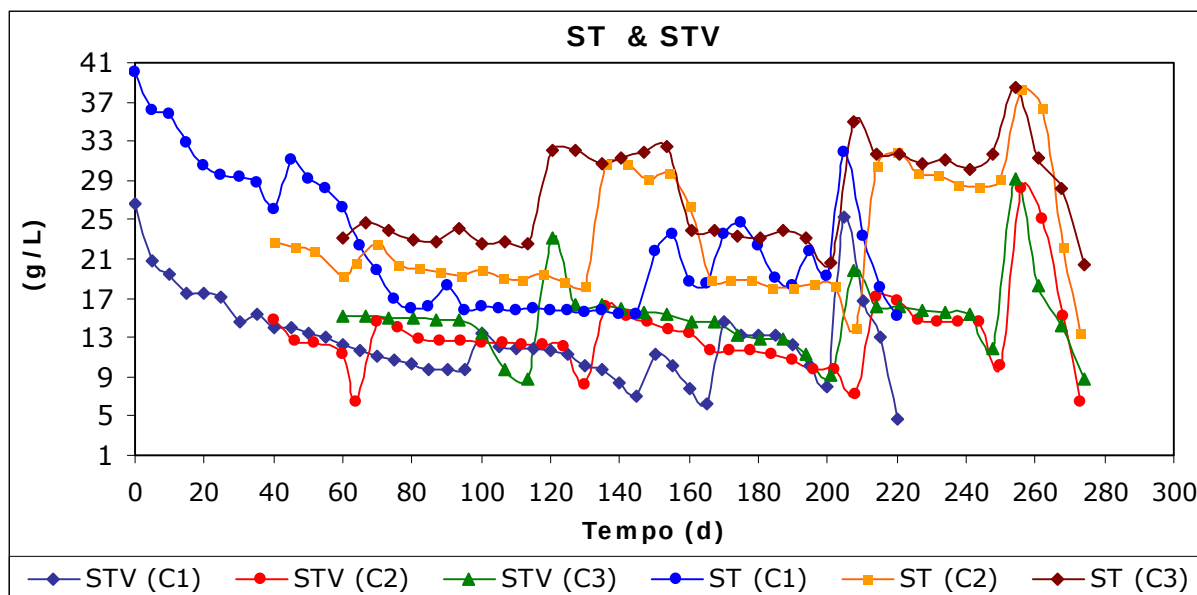


Figura 5.10 Variação temporal das concentrações de sólidos totais e sólidos totais voláteis aplicados ao reator na segunda etapa do trabalho.

Em sistemas de tratamentos biológicos a eficiência de remoção de material orgânico está associada à presença de uma equilibrada biomassa bacteriana, que seja capaz de adaptar-se a flutuações de cargas orgânicas aplicadas, a presença de materiais tóxicos aplicados ao substrato e as variações das condições ambientais inerentes ao sistema.

Ao longo da investigação experimental foi possível obter-se elevada eficiência em remoção de material orgânico, principalmente, de DQO solúvel e sólidos totais voláteis. Ao analisar-se a Figura 5.10 deduz-se que a eficiência de remoção de STV para a câmara C₁ foi de 82,3% para as câmaras C₂ e C₃ foram obtidas eficiências na ordem de 77,0% e 70,2%, respectivamente.

LEITE et al. (2009) ao trabalharem com resíduos sólidos vegetais em reator anaeróbio compartimentado (RAC) não mecanizado sob condições semelhantes de temperatura e concentração média de sólidos totais no patamar de 40 g/L, obtiveram eficiência de remoção de sólidos totais voláteis de 69%. Conforme se verificou, o reator RAC adotado para este trabalho mostrou melhor desempenho para remoção de sólidos totais voláteis que o RAC não mecanizado.

BOUALLAGUI et al. (2003) ao trabalharem com resíduos de frutas e verduras em reator anaeróbio tubular sob condições de mistura mecanizada operado na faixa mesofílica obtiveram eficiência de remoção de sólidos totais voláteis na ordem de 75%, produzindo biogás com 65% de metano. Percebe-se que o reator monitorado pelos autores citados mesmo operando na faixa de temperatura mesofílica (35 ± 1 °C) obteve remoção de STV inferior ao obtido para as câmaras C_1 e C_2 do RAC adotado no presente trabalho, monitorado à temperatura ambiente (20 ± 5 °C).

Em relação aos sólidos totais, a concentração em C_1 variou de 15,2 a 40,0 g/L, em C_2 de 13,5 g/L a 38,2 g/L e em C_3 de 20,5 g/L a 38,4 g/L, conforme apresenta a Tabela 8.1, em ANEXOS.

No decorrer do trabalho foi possível atingir-se percentuais de remoções de 62,0%; 64,6% e 46,6% em C_1 , C_2 e C_3 , respectivamente. Apesar de afirmações feitas por LEITE e POVINELLI (1999) ao mencionarem que o comportamento dos ST não expressa de maneira satisfatória os mecanismos na digestão anaeróbia, conforme já mencionado, foi possível obter-se elevados percentuais de remoções para os sólidos totais, principalmente, em C_1 e C_2 .

A Figura 5.11 apresenta a variação temporal das concentrações de sulfato, ao longo da segunda etapa do trabalho.

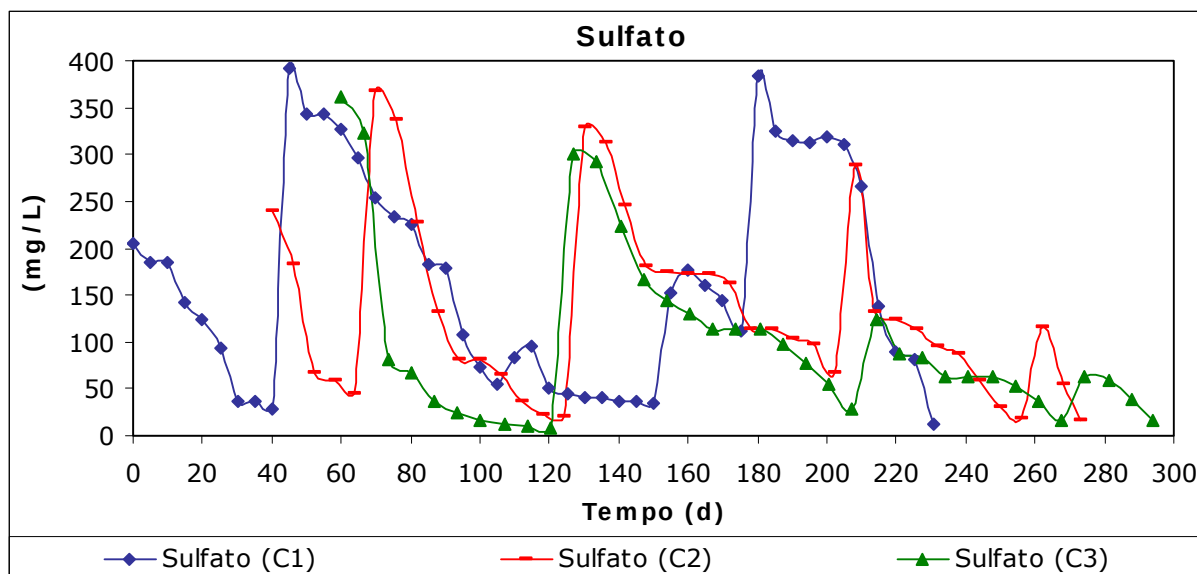


Figura 5.11 Variação temporal da concentração de sulfato ao longo da segunda etapa experimental.

Analizando-se a Figura 5.11, nota-se que as variações nas concentrações de sulfato para as três câmaras são freqüentes, ao longo da segunda etapa do trabalho. Conforme já mencionado, estas variações são decorrentes do regime de alimentação aplicado ao reator.

Nota-se que os maiores picos representando as maiores concentrações de sulfato decrescem progressivamente da primeira para terceira câmara. Significa dizer que as maiores concentrações de sulfato foram aplicadas a primeira câmara, sendo estas removidas gradativamente de C_1 para C_3 . Neste contexto, os percentuais de remoções obtidos foram de 96,9%; 96,5% e 98,0% para C_1 , C_2 e C_3 , respectivamente.

Nota-se que as eficiências máximas em termos de remoção de sulfato foram alcançadas para C_3 e C_1 , indicando a possibilidade de inibição de bactérias metanogênicas por bactérias sulforredutoras, mais especificamente em C_3 .

A redução na eficiência em remoção de sulfato da primeira para terceira câmara pode estar associada à redução de populações de bactérias sulforredutoras da primeira para terceira câmara.

Salienta-se que as eficiências máximas em remoção de material orgânico expresso em termos de STV, DQO total e solúvel também foram observadas para a série de câmaras, obedecendo à mesma sequência observada para sulfato, indicando ser descartável a possibilidade de competição entre bactérias redutoras de sulfato, e bactérias metanogênicas, mais especificamente na primeira câmara, haja vista ter-se obtido as melhores eficiências de remoções.

CHERNICHARO (1997), afirma que na prática uma inibição mais relevante das bactérias metanogênicas só ocorre quando a relação DQO/SO_4^{-2} é inferior a 7, isto com forte influência do pH, ou seja, quando o valor de pH do meio em digestão situa-se fora da faixa situada entre 6,0 e 8,0 unidades de pH, faixa ótima para o crescimento das população de bactérias metanogênicas e a relação DQO/SO_4^{-2} é inferior a 7 unidades, segundo o autor citado.

LENS et al. (1998) relatam que para relação DQO/SO_4^{-2} igual a 0,67, há sulfato suficiente para que toda matéria orgânica seja consumida via sulfetogênese. No caso em que o valor da relação situa-se acima de 0,67 os processos sulfetogênicos e metanogênicos podem ocorrer simultaneamente, no entanto, abaixo desse valor, a sulfetogênese pode limitar o processo.

Os valores experimentais da relação DQO/SO_4^{-2} obtidos para as câmaras C_1 , C_2 e C_3 mantiveram-se bem além dos valores indicativos de inibição reportados por Chernicharo (1997) e Lens et al. (1998), variando de 37-599, 53-1.730 e de 89-2.510 para C_1 , C_2 e C_3 , respectivamente.

Conforme verificado, no decorrer do monitoramento do sistema experimental ao longo da segunda etapa do trabalho a relação DQO/SO_4^{-2} manteve-se sempre acima das faixas reportadas pelos autores citados, chegando a alcançar valores exorbitantes, na ordem de 2.510 unidades para C_3 . Este fato deve-se a reduzida concentração de sulfato aos 120 dias, em C_3 , no decorrer da segunda etapa do trabalho.

A Figura 5.12 apresenta a evolução temporal das concentrações de sulfeto para segunda etapa do trabalho.

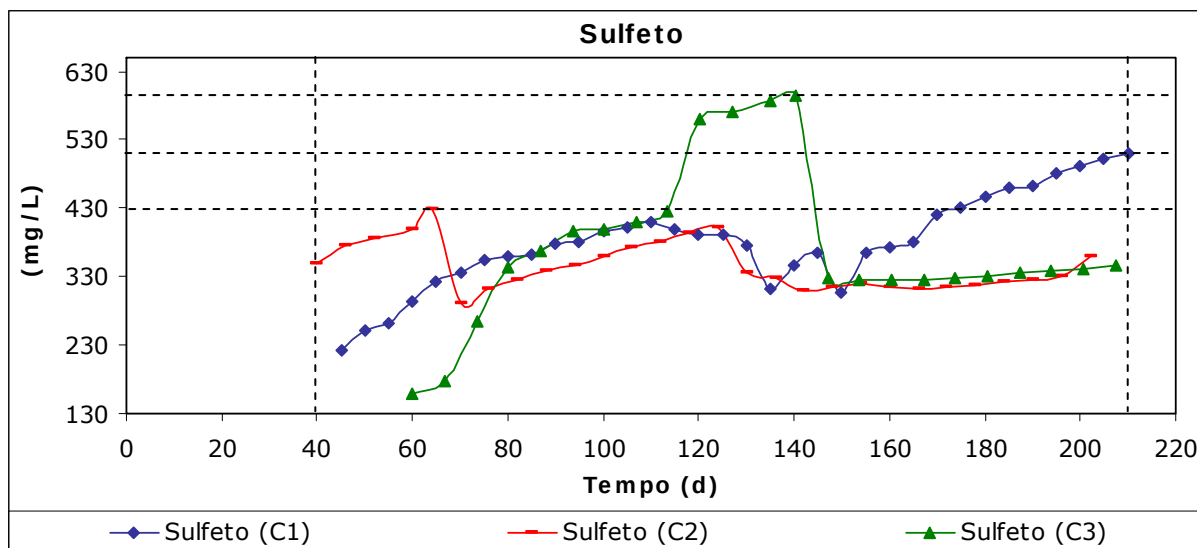


Figura 5.12 Perfil temporal da concentração de sulfeto para segunda etapa do trabalho.

Analisando-se a Figura 5.12 verifica-se que o sulfeto foi monitorado entre os 40 e 210 dias de operação do reator.

Verifica-se que as maiores concentrações de sulfeto foram identificadas para as câmaras C_1 e C_3 , os valores máximos obtidos foram de 510,0 mg/L; 427,0 mg/L e 595,0 mg/L para as câmaras C_1 , C_2 e C_3 , respectivamente, conforme indicado na Figura 5.12 e apresentado na Tabela 8.1, em ANEXOS.

Para terceira câmara foi obtido o maior valor médio experimental, na ordem de 373,0 mg/L, conforme apresentado na Tabela 8.1. Constata-se que os valores máximos obtidos para as concentrações de sulfeto estão diretamente relacionados com as eficiências máximas de remoções de sulfato, conforme já mencionado.

ISA et al. (1986); HARADA et al. (1994) comentam que a presença de sulfato no meio em digestão pode ocasionar interações competitivas entre bactérias sulforredutoras, bactérias acidogênicas e àquelas produtoras de metano.

É importante ressaltar que o sulfato esteve presente nas três câmaras de reação, ao longo do período experimental. No entanto, os indicativos de competição entre bactérias sulforredutoras e metanogênicas

foram descartados pelo valor da relação DQO/SO_4^{2-} . Entretanto, as concentrações de sulfeto nas três câmaras se encontram acima da faixa de toxicidade, conforme menciona RINZEMA (1989) citado por VAN HAANDEL e LETTINGA (1994).

Na Figura 5.13 é apresentada a variação temporal da concentração de fósforo total, na segunda etapa do trabalho.

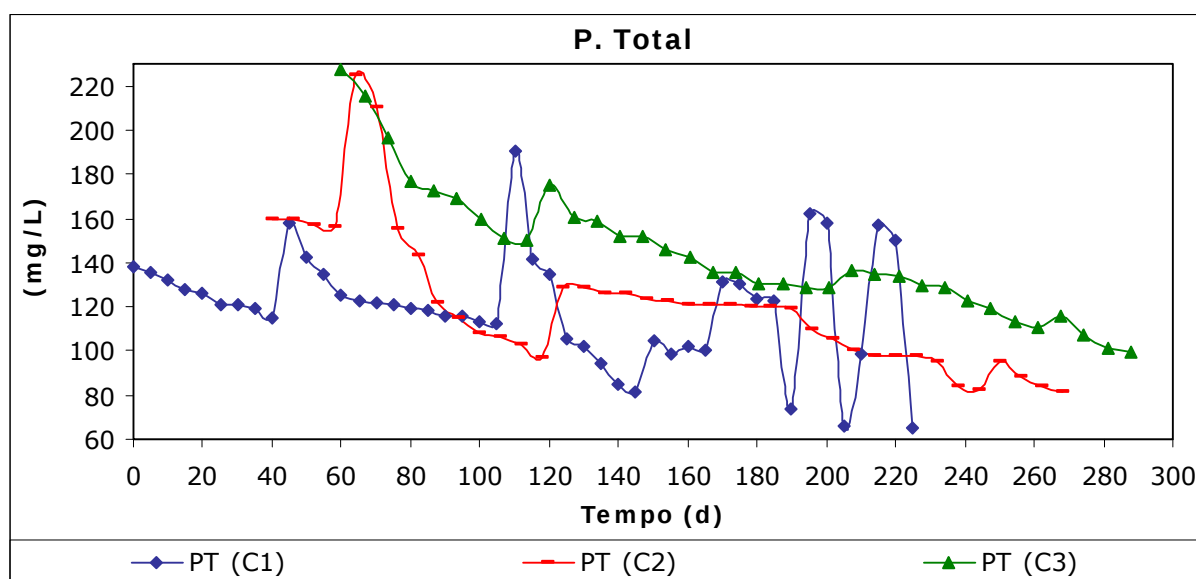


Figura 5.13 Variação temporal das concentrações de fósforo total para as três câmaras no decorrer da segunda etapa do trabalho.

Ao analisar-se a Figura 5.13, verificam-se elevadas variações nas concentrações de fósforo total para as três câmaras de reação. É importante salientar que no caso específico de reator anaeróbio de mistura completa, alimentado em regime de batelada, ocorrem apenas transformações e incorporação das formas de fósforo à biomassa, resultantes dos processos bioquímicos desenvolvidos no interior do reator. Neste caso, o material permanece em suspensão, ficando retido como massa acumulada no conteúdo do sistema, segundo afirmações feitas por CARNEIRO (2005), já mencionadas. Este fato é evidenciado ao se comparar os valores médios das concentrações de fósforo total no interior das três câmaras de reação, que foram de 120,3 mg/L, 120,9 mg/L e

144,3 mg/L para as câmaras C₁, C₂ e C₃, respectivamente, conforme apresentado em ANEXOS, na Tabela 8.1. Vindo realçar as afirmações feitas por CARNEIRO (2005), ao mencionar que em sistemas biológicos o fósforo inorgânico tende a ficar acumulado, sendo a fração orgânica utilizada para o metabolismo bacteriano.

Nota-se claramente as evidências de acumulação de fósforo total no conteúdo da terceira câmara, haja vista no conteúdo de C₃ conter maior concentração de fósforo total, visto que, durante todo o período de monitoração (294 dias) o material parcialmente bioestabilizado permaneceu acumulado, ou seja, não houve descarga de efluentes do reator durante todo o período experimental, havendo apenas a coleta de material para análise.

Na Figura 5.14 apresenta-se a variação temporal das concentrações de ortofosfato solúvel ao longo da segunda etapa do trabalho.

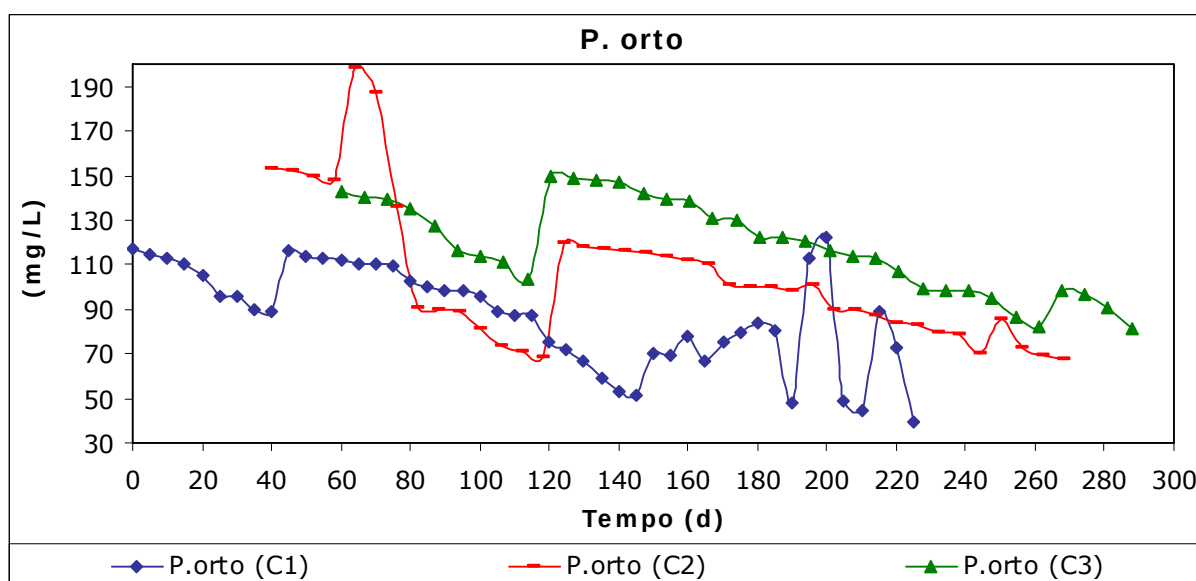


Figura 5.14 Variação temporal da concentração de ortofosfato solúvel ao longo da segunda etapa do trabalho.

O ortofosfato solúvel constitui as formas de fósforo diretamente disponíveis para o metabolismo bacteriano.

Ao analisar-se a Figura 5.14, verifica-se que as concentrações experimentais de ortofosfato acompanham relativamente às mesmas variações verificadas para o fósforo total, sendo este em menor magnitude.

Os acréscimos observados nas concentrações de ortofosfato estão associados ao regime de alimentação aplicado ao reator e ao processo de hidrólise, solubilização das formas de fósforo presentes no conteúdo do reator, desenvolvida nas três câmaras de reações.

MALAVOLTA (1976) afirma que no tratamento de esgotos o fósforo orgânico é convertido (hidrolisado) a ortofosfatos. Salienta-se que além das formas de fósforo contidas nos RSV ainda havia a fração proveniente do esgoto doméstico, utilizado na preparação do substrato, ao longo da segunda etapa do trabalho. Von Sperling (1996); Metcalf e Eddy (1991) afirmam que polifosfatos sofrem hidrólise em soluções aquosas para formar ortofosfatos, porém, ressaltam que as reações do processo de hidrólise são muito lentas.

Um outro fator de elevação nas concentrações de ortofosfato pode estar associado à acumulação do mesmo no conteúdo de cada câmara, mais especificamente em C₃. As evidências de acumulação são constatadas a partir dos valores médios das concentrações de ortofosfato solúvel nas três câmaras de reações, que foram de 87,7 mg/L; 104,3 mg/L e 118,4 mg/L, em C₁, C₂ e C₃, respectivamente, conforme apresentado em ANEXOS, na Tabela 8.1.

No decorrer do presente trabalho as eficiências de remoções obtidas para as concentrações de ortofosfato foram de 68,1%; 65,7% e 45,6% nas câmaras C₁, C₂ e C₃, respectivamente. A redução nas eficiências de remoções observadas ao longo de período experimental em cada câmara pode estar associada à incorporação de fosfatos à biomassa, além de processos de precipitação química. VON SPERLING (1998) menciona que o fósforo constitui um dos nutrientes essenciais para o crescimento dos microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica nos

sistemas biológicos. No entanto, o autor considera insatisfatória a remoção das formas de fósforo para reator anaeróbio compartimentado.

Na Figura 5.15 apresenta-se a variação temporal das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl no decorrer da segunda etapa do trabalho.

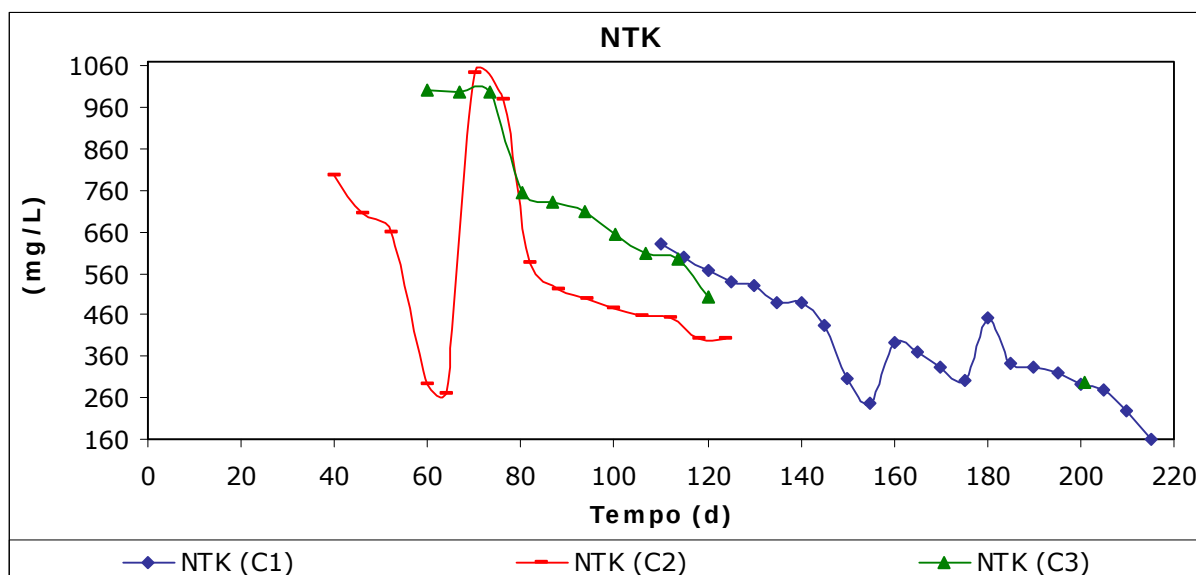


Figura 5.15 Variação da concentração de nitrogênio total Kjeldahl na segunda etapa do trabalho.

Ao analisar-se a Figura 5.15 verifica-se que as concentrações de NTK variaram de 162,0 g/L a 632,6 g/L em C₁, de 270,5 g/L a 1.042,0 g/L em C₂ e de 500,8 g/L a 999,2 g/L em C₃, os dados se apresentam na Tabela 8.1, em ANEXOS.

As eficiências de remoções obtidas para as câmaras C₁, C₂ e C₃ foram de 74,4%, 74,0% e 49,9%, respectivamente. No entanto, NOUR (1996) ao monitorar um RAC tratando esgoto doméstico relata que obteve baixas eficiências em remoção de NTK, o autor atribuiu o baixo desempenho às características do processo anaeróbio. É importante salientar que os níveis de NTK presentes nos RSV são bem superiores aos encontrados nos esgotos domésticos.

Nota-se claramente que a primeira câmara apresentou o melhor desempenho em termos de remoção de NTK. Este fato pode ser atribuído

ao valor da relação C/N aplicada ao reator, na ordem de 23,4, sendo C_1 a única câmara a apresentar o maior valor experimental da referida relação, ao longo da segunda etapa do trabalho, conforme verificado na Tabela 5.1. LEITE et al. (2002) e YADVIKA et al. (2004), afirmam que o valor teoricamente recomendado para relação C/N de substratos aplicados a reatores anaeróbios deve variar de 20 a 30 unidades.

A menor relação C/N foi aplicada em C_3 , na ordem de 8,5 unidades, além da menor carga de NTK aplicada de 2,9 mgNTK/d, conforme verificado na Tabela 5.1. Neste contexto, a menor eficiência em remoção de NTK alcançada em C_3 pode estar atribuída a estes fatores.

Na Figura 5.16 é apresentada a tendência de evolução temporal das concentrações de nitrogênio amoniacal para segunda etapa do trabalho. O monitoramento deste parâmetro é de grande importância, pois dependendo da concentração existente no reator sua presença pode ser benéfica ou até mesmo limitante para o processo metanogênico. LIMA (2002) relata que a bioestabilização de compostos ricos em proteínas conduz a formação de bicarbonato de amônia atuando como fonte de nitrogênio e funcionando como agente tampão para massa de resíduos sólidos orgânicos.

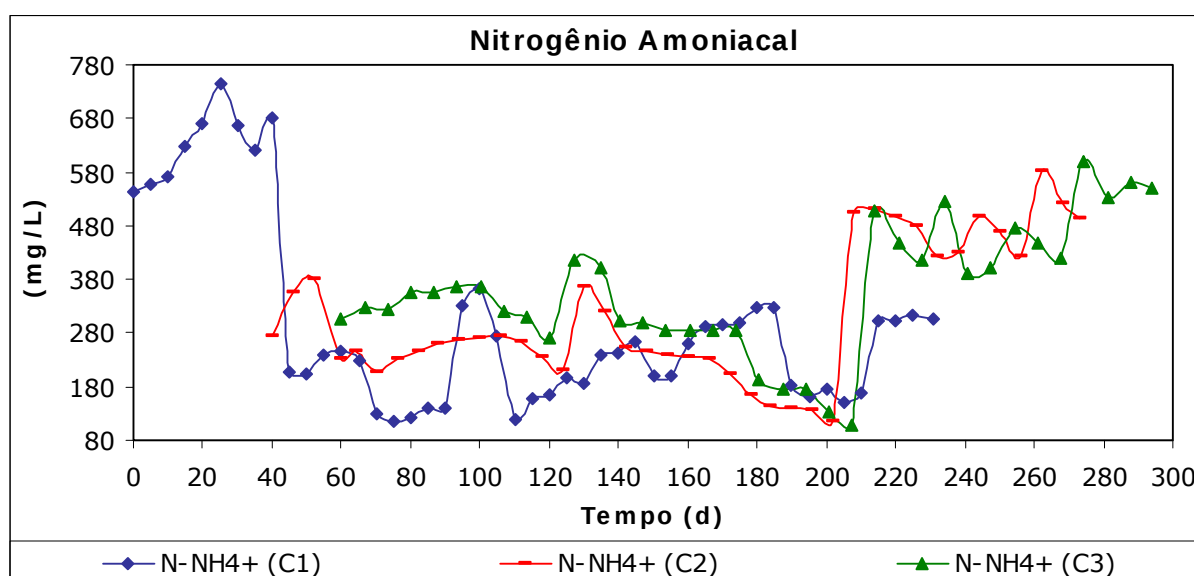


Figura 5.16 Variação temporal da concentração de nitrogênio amoniacal para segunda etapa do trabalho.

Analisando-se a Figura 5.16, observa-se que nos primeiros 25 dias de monitoramento do reator a concentração de nitrogênio amoniacal em C_1 atingiu o valor máximo de 746,0 mg/L, conforme apresentado em ANEXOS, na Tabela 8.1, quando condições de anaerobiose prevaleciam no interior da referida câmara, reduzindo-se para 621,6 mg/L aos 35 dias de operação do reator. Este decréscimo está associado a uma adição de solução alcalina (bicarbonato de sódio) ao conteúdo de C_1 , haja vista haver a possibilidade de a solução adicionada conter oxigênio dissolvido, ocasionando o processo denominado de nitrificação no conteúdo da primeira câmara.

MALAVOLTA (1976) menciona que na nitrificação ocorre o processo de oxidação biológica da amônia a nitrato via nitrito mesmo a baixas concentrações de oxigênio molecular (0,3 mgO₂/L).

O processo de nitrificação é evidenciado nas Figuras 5.17 e 5.18, onde as concentrações de nitrito e nitrato são aumentadas respectivamente de 0,01 mg/L para 0,07 mg/L e de 5,3 mg/L para 18,7 mg/L, no período compreendido entre 25 e 35 dias de monitoramento do reator. Pode-se constatar que em um processo anaeróbio bem balanceado, todos os produtos de uma etapa metabólica anterior são convertidos para a etapa seguinte, sem acúmulo significativo dos produtos intermediários.

O efeito da solução alcalinizante também é evidenciado nas Figuras 5.4 e 5.5 a partir da elevação dos valores do pH de 5,83 a 7,94 e da alcalinidade total de 10,9 a 15,0 gCaCO₃/L, entre 25 e 35 dias. O mesmo caso foi verificado para as câmaras C_1 e C_3 no período compreendido entre 125 e 130 dias; para as câmaras C_1 , C_2 e C_3 entre 145 e 150 dias e para C_2 entre 135 e 145 dias de monitoramento do reator.

Salientar-se que a redução na concentração de nitrogênio amoniacal, em C_1 aos 35 dias, ainda pode está associado à utilização de amônia para o metabolismo bacteriano, haja vista o nitrogênio ser um nutriente necessário para os microrganismos. Este fato é constatado por

OLIVEIRA (1993) ao afirmar que o nitrogênio é um dos nutrientes requeridos para digestão anaeróbia.

Após 40 dias de monitoramento do reator a concentração de nitrogênio amoniacal presente em C_1 manteve-se na média de 225,9 mg/L, valor bem inferior ao obtido para as câmaras C_2 e C_3 , evidenciando o fato de que o processo de hidrólise ainda não havia se desenvolvido de maneira satisfatória.

No período compreendido de 50 e 200 dias de monitoramento as concentrações de nitrogênio amoniacal em C_2 e C_3 mantiveram-se na média de 236,0 e 297,0 mg/L, respectivamente. Após este período é perceptível um brusco aumento nas concentrações de amônia das referida câmaras, mantendo-se na média de 486,0 e 456,0 mg/L, respectivamente. Este aumento foi decorrente de uma alimentação aplicada ao reator.

A elevação na concentração de nitrogênio amoniacal pode causar situações de instabilidade ao reator, ocasionada pela toxicidade por amônia. OLIVEIRA (1993) afirma que a amônia livre (NH_3) em concentrações acima de 150 mg/L ocasiona inibição ao processo de fermentação. O autor comenta que a toxicidade ocasionada por amônia pode ser corrigida através do controle da relação C/N, ou pela diluição com água.

BAERE et al. citado por KAPARAJU e RINTALA, (2005) comentam que concentrações de nitrogênio amoniacal na forma iônica (NH_4^+) podem ser inibitórias para valores situados acima de 4 g/L. No entanto, a possibilidade de toxicidade por amônia é descartada por GONÇALVES (2005) ao afirmar que em pH igual ou inferior a 7,2 a forma predominante é a iônica (NH_4^+), considerada menos tóxica que a forma livre (NH_3) que é predominante em meio alcalino.

VON SPERLING (1996a) é mais tolerante, assegurando que em situações em que o pH do meio é inferior a 8,0 praticamente toda amônia se encontra na forma ionizada, por sua vez quando o pH é igual a 9,5,

aproximadamente 50% do nitrogênio amoniacal se encontra na forma molecular (NH_3) e 50% na forma iônica.

No caso do presente trabalho, o reator foi monitorado a pH abaixo da faixa indicativa de toxicidade pelas formas de amônia livre e iônica. O valor máximo do pH experimental foi de 7,94 unidades, obtido em C_1 aos 35 dias de monitoramento do reator.

Os acréscimos nas concentrações de nitrogênio amoniacal após a alimentação do reator em C_1 e C_2 ainda podem estar associados à conversão biológica de materiais orgânicos nitrogenados, presentes nos resíduos sólidos vegetais, tais como proteínas, aminoácidos e uréia que são convertidos à amônia em um processo denominado de amonificação.

IGLESIAS et al. (1999) ao tratarem resíduos sólidos municipais verificaram que o nitrogênio amoniacal é resultante da decomposição do nitrogênio orgânico contido nos resíduos. Salienta-se que para as câmaras C_2 e C_3 as produções de nitrogênio amoniacal foram bastante similares, sendo que em C_3 foi obtida a menor eficiência em remoção de NTK. Este problema foi enfrentado por NOUR (1996), o autor atribui a baixa eficiência de remoção de NTK às características do processo anaeróbio, haja vista VAN HAANDEL e LETTINGA (1994) mencionarem que para se efetuar a remoção biológica de nitrogênio se faz necessário que se submeta o substrato a ser tratado a períodos alternados de presença e ausência de oxigênio dissolvido, em suma, a remoção de nitrogênio requer sistemas conjugados, aeróbio-anaeróbio.

É importante mencionar que apenas para as câmaras C_2 e C_3 os valores da relação C/N mantiveram-se abaixo dos valores preconizados pela literatura que é de 20 a 30. Os valores experimentais obtidos para referida relação nas referidas câmaras foram de 10,3 e 8,5 unidades, respectivamente.

Na Figura 5.17 são apresentadas às tendências de evoluções temporais das concentrações de nitrito no decorrer da segunda etapa do trabalho.

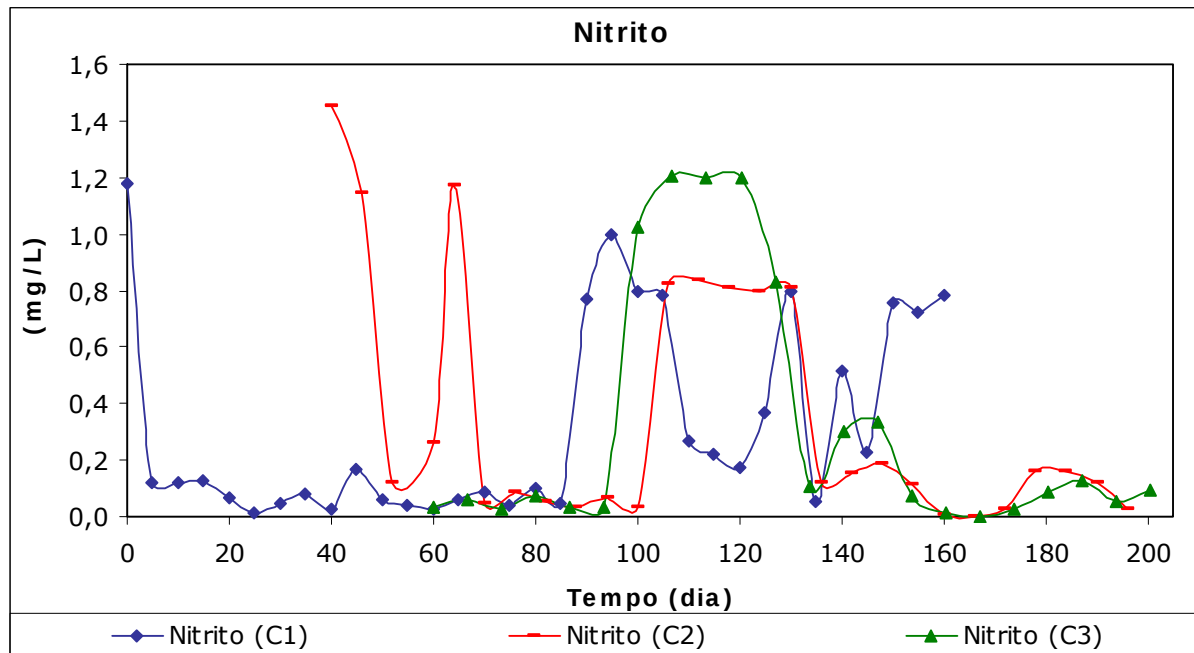


Figura 5.17 Comportamento da variação temporal das concentrações de nitrito para segunda etapa do trabalho.

Analisando-se a Figura 5.17, observa-se que as concentrações de nitrito nas três câmaras de reação apresentaram variações ao longo da segunda etapa do trabalho. Estas variações estão associadas ao regime de alimentação aplicado ao reator e a adição da solução alcalina, ocasionando o processo de nitrificação quando há presença de oxigênio dissolvido no meio e a desnitrificação quando passa a predominar condições de anaerobiose, conforme observações feitas anteriormente.

VAN HAANDEL e LETTINGA (1994) alegam que os processos nitrificação e desnitrificação ocorrem em diferentes ambientes, ou seja, em situações opostas de presença e ausência de oxigênio dissolvido, respectivamente. No entanto, a remoção de nitrito ocorre desde que condições de anaerobiose sejam mantidas no interior do reator.

As maiores eficiências em remoções de nitrito obtidas para as câmaras C₁, C₂ e C₃ foram de 99,0%; 95,9% e 91,1%, respectivamente, alcançadas nos períodos compreendidos entre 0-25; 64-70 e de 114-135 dias, respectivamente. No entanto, ao fim do período de monitoração os percentuais alcançados para as câmaras C₁, C₂ e C₃ foram de 99,0%,

99,9% e 99,9%. TIEDJE (1988) afirma que o primeiro passo para desnitrificação é a redução de nitrato a nitrito e de nitrato a óxidos de nitrogênio e nitrogênio molecular.

VICTORIA et al. (1992) mencionam que em condições de valores de pH acima de 7,0 a liberação de nitrogênio molecular (N_2) será favorecida, sendo que valores inferiores a 6,0 unidades favorecem a liberação de óxidos de nitrogênio. No caso deste trabalho os valores de pH mantiveram-se abaixo de 8,0 unidades, apontando para liberação de óxidos de nitrogênio no biogás gerado.

Com relação à temperatura VICTORIA et al. (1992) relatam que a faixa ótima para que ocorra a desnitrificação está compreendida entre 25 e 65 °C para valores superiores ou inferiores a desnitrificação será reduzida. Conforme já mencionado o RAC utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi monitorado à temperatura ambiente (20 ± 5 °C). No entanto, a partir dos elevados percentuais de remoções de nitrito, da faixa de pH e da temperatura operacional pode-se verificar que praticamente não houve possibilidades de interrupções no processo de desnitrificação.

Na Figura 5.18 são apresentadas às tendências temporais das concentrações de nitrato concernentes à segunda etapa do trabalho.

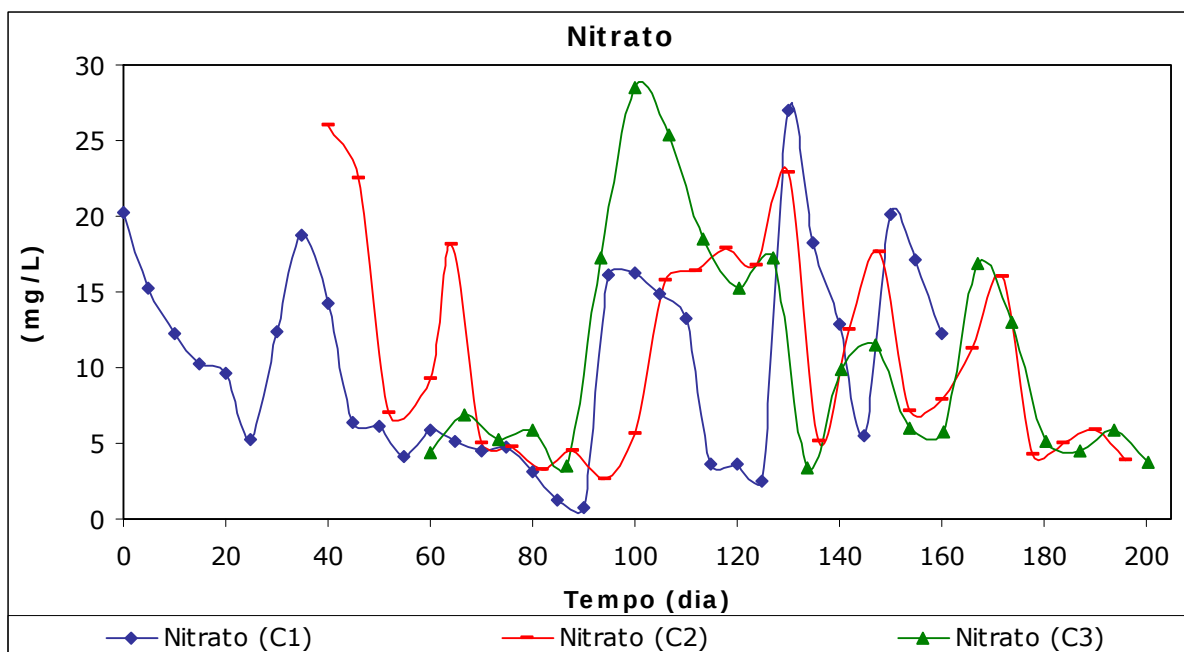


Figura 5.18 Comportamento da variação temporal das concentrações de nitrato para segunda etapa do trabalho.

Analisando-se a Figura 5.18, observa-se um comportamento similar ao observado para o perfil temporal das concentrações de nitrito. Este fato está associado às observações feitas para o comportamento das concentrações de nitrito nas três câmaras do RAC monitorado neste trabalho. No decorrer da segunda etapa do trabalho as concentrações de nitrato para as câmaras C₁, C₂ e C₃ variaram de 0,7 a 27,1 mg/L de 2,6 a 26,0 mg/L e de 3,3 a 28,5 mg/L, respectivamente, conforme apresentado em ANEXOS, na Tabela 8.1. Nota-se que a maior variação foi observada para primeira câmara, a única que recebe substrato “fresco”, ou seja, àquele que havia mantido contato recente com oxigênio do ar.

Conforme já mencionado, MALAVOLTA (1976) afirma que 0,3 mgO₂/L já é suficiente para ocorrer a oxidação de amônia a nitrato via nitrito. As maiores eficiências em remoções de nitrato obtidas para as câmaras C₁, C₂ e C₃ foram de 79,8%, 73,0% e 80,6% respectivamente, alcançadas nos períodos compreendidos entre 130-145; 40-52 e 127-135 dias, respectivamente. Ao fim do período de monitoramento do reator foi possível alcançar-se eficiências de remoções para as referidas câmaras de

97,4%, 90,0% e 88,3%, respectivamente. Os elevados percentuais de remoção de nitrato estão associados ao processo de desnitrificação ocorrido no interior do reator. Nota-se que nas três câmaras de reação estes percentuais de remoções foram sempre inferiores aos obtidos para remoção de nitrito. Este fato está associado à instabilidade dos íons nitrito no meio em reação. WELCH et al. (1992) mencionam que os íons nitrito a baixas concentrações são facilmente oxidados a nitrato.

Em resumo, pode-se afirmar que a segunda etapa do trabalho deu certo, haja vista a redução na carga orgânica aplicada ao reator possibilitar redução na concentração de sólidos totais e favorecer o processo de digestão anaeróbia, propiciando o aumento nas eficiências de remoção de material orgânico, expresso em termos de DQO total, DQO solúvel e STV, favorecer a remoção de nutrientes e contribuir para estabilidade do sistema, visto que em C_1 o valor da relação AGV/AT atingiu a faixa teoricamente recomendada pela literatura, além de se ter alcançado produção de biogás com 61,5% de metano.

Os percentuais de remoção de material orgânico na segunda etapa do trabalho foram aumentados na seguinte ordem: DQO total de 54,1% a 79,8%, DQO solúvel de 54,0% a 87,2% e STV de 41,9% a 82,3%.

Em relação aos nutrientes, mais especificamente sulfato, NTK, nitrito e nitrato as eficiências foram aumentadas na seguinte ordem: sulfato de 35,6% a 98,0%, NTK 67,3% a 74,4%, nitrito de 86,0% a 99,0% e nitrato de 41,4% a 97,4%.

Salienta-se que as melhores eficiências de remoções para todos os parâmetros aqui mencionados foram obtidas apenas para primeira câmara de reação, ao longo da segunda etapa do trabalho. Este caso pode ser atribuído ao fato do substrato recentemente preparado ter mantido o primeiro contato na primeira câmara de reação e do material mais facilmente biodegradável ter sido consumido no interior da referida câmara. Neste contexto, verifica-se que a primeira câmara se destacou entre as três, mostrando os melhores desempenhos ao longo da segunda etapa do trabalho.

5.2 – Fração Gasosa

O volume de biogás produzido durante o processo de bioestabilização anaeróbia do material orgânico estudado foi medido continuamente e os volumes da produção acumulada do biogás para as duas etapas do trabalho são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Produção acumulada do biogás produzido durante o período de monitoração do sistema experimental, ao longo das duas etapas do trabalho.

Etapas	Câmaras	Período de Monitoração (dias)	Produção Acumulada de Biogás (L)
1ª Etapa	C ₁	50	23,6
2ª Etapa	C ₁	231	56,0
	C ₂	273	25,3
	C ₃	294	7,4

Analisando o comportamento da produção acumulada de biogás apresentado na Tabela 5.4, observa-se que ao final do período de monitoração do reator o maior volume quantificado de biogás foi obtido para primeira câmara de reação, no decorrer da segunda etapa do trabalho, haja vista os maiores percentuais de remoção de material orgânico terem ocorrido no conteúdo da referida câmara.

O menor volume de biogás foi obtido para terceira câmara. A média geral de produção de biogás por câmara de reação ao fim do período de monitoração do reator variou na seguinte ordem: C₁ = 79,6 L; C₂ = 25,3 L e C₃ = 7,4 L. Valendo salientar que as medidas de volumes foram realizadas à temperatura ambiente 20±5 °C, sob pressão de 1 atm.

A redução na taxa de produção de biogás observada para as câmaras C₂ e C₃ pode estar associada à predominância da etapa acidogênica, ocasionando à elevação das concentrações de ácidos graxos voláteis originadas no conteúdo do reator, no decorrer da segunda etapa

do trabalho, conforme verificado na Figura 5.6. Visto que, no período compreendido de 180 a 235 dias as concentrações de AGV aumentaram consideravelmente, onde mantiveram-se com valores médios de 9,6 e 9,9 gH-Ac/L, permanecendo elevadas até o final do período de monitoração.

Este problema foi enfrentado por SALGADO (2003), conforme já mencionado. Ressalta-se que a primeira câmara que apresentou maior produção de biogás foi a que apresentou o menor valor médio da concentração de AGV, na ordem de 6,9 gH-Ac/L, conforme se deduz na Figura 5.6.

Na Tabela 5.5 são apresentadas às taxas de produção de biogás em função das massas de DQO total e STV transformadas, durante o período de monitoração do sistema experimental, ao longo das duas etapas do trabalho.

Tabela 5.5 Taxas de produções específicas de biogás em função das massas de DQO total e STV aplicadas.

Etapas	Câmaras	L biogás.g ⁻¹ .DQOt	L biogás.g ⁻¹ .STV
1ª Etapa	C ₁	0,08	0,25
2ª Etapa	C ₁	0,25	0,71
	C ₂	0,49	1,41
	C ₃	0,15	0,57

Analizando-se a Tabela 5.5, observa-se que na segunda etapa do trabalho a taxa de produção de biogás em função da massa de DQO_t aplicada em C₂ foi cerca de 2 vezes maior que a obtida em C₁, sendo esta aproximadamente 3 vezes maior que a obtida em C₃. O mesmo caso foi verificado para produção de biogás em função das massas de STV aplicadas.

Ao comparar-se as duas etapas estudadas verifica-se que as taxas de produções na segunda etapa foram de duas a seis vezes superiores às encontradas na primeira. Ainda é possível se verificar para todos os casos

que as taxas de produção de biogás em função das massas de STV foram sempre superiores às aquelas em função da DQO total aplicada. Supostamente, devido ao fato dos STV serem mais facilmente assimiláveis pelas populações mediadoras do processo anaeróbio, haja vista na DQO total conter a fração particulada que se torna de difícil assimilação por parte dos microrganismos. Visto que, LEITE e POVINELLI (1999) mencionam que a eficiência de transformação de massas de sólidos totais voláteis deve-se a presença de compostos de fácil biodegradação, do tipo proteínas, açúcares, lipídios e outros.

Salienta-se que os valores experimentais das taxas específicas de produção de biogás expressas em termos de L de biogás/gSTV presentes na Tabela 5.5, exceto em C₂, estão dentro das faixas reportadas por Rao et al. (2000); Stroot et al. (2001); Bouallagui et al. (2003); Murto et al. (2004); Rao e Singh (2004), ao monitorarem biodigestores anaeróbios com diferentes configurações, tratando a FORSU com diferentes tipos de substratos orgânicos, diferentes concentrações de sólidos totais, a diferentes temperaturas e tempos de retenções hidráulicas. Sendo que o terceiro autor trabalhou com a biodigestão anaeróbia de resíduos de frutas e verduras.

Na Tabela 5.6 são apresentados os volumes da produção acumulado do metano contido no biogás, produzido nas três câmaras do reator, no decorrer da segunda etapa do trabalho.

Convém salientar que para primeira etapa do trabalho não foi observada produção de metano, supostamente devido ao fato da elevada carga orgânica aplicada e situações de toxicidade ocasionada por ácidos graxos voláteis, sulfato e sulfeto, causando situações de instabilidade ao conteúdo da primeira câmara.

A tendência de produção de metano em reator anaeróbio tratando resíduos sólidos orgânicos é aumentar no decorrer do tempo. Isto em decorrência da presença de compostos carbonáceos, de nutrientes e de condições ambientais favoráveis. Ao longo do período de bioestabilização

anaeróbia ocorrerá a redução das fontes de carbono e nutrientes, ocasionando a redução do metano no biogás.

Tabela 5.6 Produção acumulada de metano ao longo da segunda etapa do trabalho.

Etapa	Câmaras	Período de Monitoração (dias)	Produção Acumulada de CH ₄ (L)
2ª Etapa	C ₁	231	3,44
	C ₂	273	1,84
	C ₃	294	0,12

Analizando-se os dados da Tabela 5.6 verifica-se que ao final de 231 dias de monitoramento do reator a primeira câmara produziu uma quantitativo de metano cerca de 2 vezes maior que a segunda câmara, esta, por sua vez, atingiu taxa de produção 15 vezes maior que a terceira câmara. Constata-se que C₁ foi cerca de 29 vezes mais eficiente em termos de produção de metano que a terceira câmara, durante todo o processo de bioestabilização anaeróbia dos resíduos sólidos vegetais, na segunda etapa do trabalho. Neste período, o percentual de metano no biogás gerado foi de 61,5%.

No entanto, ao compararem-se os processos de remoção de material orgânico e os processos sulfetogênicos com os processos metanogênicos verifica-se que existe uma relação entre ambos, ou seja, em C₁, no decorrer da segunda etapa foram atingidos os maiores percentuais de remoção de material orgânico, expressos em termos de STV e DQO total e solúvel, na ordem de 82,3%, 79,8% e 87,2%, respectivamente, onde foi observada a maior produção de metano. Ao contrário de C₃, onde foi observada a maior concentração de sulfeto, na ordem de 595,0 mg/L aos 140 dias, além do maior valor médio entre as três câmaras, na ordem de 373,0 mg/L, conforme se verifica na Figura 5.12. Neste contexto, supõe-se que o sulfato presente em C₃ pode ter ocasionado uma possível competição entre bactérias sulforedutoras e bactérias metanogênicas.

Pois, se no meio em digestão contiver sulfato ocorrem interações competitivas entre bactérias redutoras de sulfato, bactérias acidogênicas produtoras de ácido propiônico, bactérias sintróficas acetogênicas e arqueas metanogênicas (Isa et al. 1986; Harada et al. 1994).

Entretanto, a deficiência de produção de metano verificada para terceira câmara pode estar associada a processos de redução de sulfato, ocasionando a toxicidade por sulfetos. Embora se tenha constatado evidência de redução de sulfato na primeira câmara, implica dizer que os processos sulfetogênicos e metanogênicos podem ter ocorrido simultaneamente, sem prejuízos para ambos.

Em resumo, ao analisar-se os percentuais de remoção de material orgânico especificamente em C₁, na segunda etapa do trabalho onde foi obtido biogás com 61,5% de metano, constata-se que o processo de digestão anaeróbia aponta como uma alternativa ecológica e economicamente favorável, haja vista possibilitar o aproveitamento dos RSV resultando na preservação do meio ambiente e no aproveitamento energético com a utilização do metano produzido.

Os resíduos sólidos vegetais representam uma fonte de energia renovável, sua disposição em lixões, aterros sanitários, aterros controlados ou de qualquer forma depositados no meio ambiente possibilitam o processo de digestão anaeróbia, resultando na emissão de gases nocivos que ao não serem coletados e destinados de forma racional são responsáveis pelo efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono e o metano.

A partir da digestão anaeróbia ainda é possível produzir-se um composto conhecido como biofertilizante, podendo servir como agente condicionador do solo.

GOMES et al. (1991) mencionam que $3,46 \cdot 10^6$ toneladas de RSU quando tratados anaerobiamente gera o equivalente a 140 milhões de m³ de gás metano.

De posse destes dados pode-se fazer uma estimativa de aproveitamento energético, por exemplo, a cidade de Campina Grande-PB

com uma população estimada de 360 mil habitantes considerando a taxa de produção *per capita* de $511 \text{ g.hab}^{-1}.\text{d}^{-1}$ gera algo em torno de 184 toneladas de resíduos sólidos urbanos por dia, estes resíduos quando tratados anaerobiamente gera o equivalente a $7.445,1 \text{ m}^3$ de gás CH_4 por dia.

SCARLATO e POINTI (1992) citam que 1 m^3 de biogás com 60% de metano é equivalente a 0,62 L de gasolina; 0,79 L de álcool combustível; 0,56 L de óleo diesel; 0,48 kg de GLP e 1,43 kWh de energia elétrica.

De posse destas equivalências, pode-se constatar que os RSU produzidos na cidade de Campina Grande pode produzir diariamente o equivalente a 4.467,1 L de gasolina; 5.881,6 L de álcool combustível; 4.169,2 L de óleo diesel; 3.576,3 kg GLP ou ainda 10.646,5 kWh de energia elétrica.

Conforme se verifica, os resíduos sólidos orgânicos constituem uma fonte de matéria prima que normalmente vem sendo desperdiçada, ocasionado sérios problemas ambientais, de saneamento básico e até mesmo de saúde pública, que através do processo de digestão anaeróbia pode se tornar em uma importante fonte de energia pelo seu elevado potencial energético, podendo contribuir na matriz energética nacional, trazendo benefícios sociais, econômicos e ambientais.

5.3 – Balanço de Massa

Na Tabela 5.7 são apresentados os dados referentes ao balanço de massa de DQO_t , DQO_s , STV, sulfato e NTK aplicado ao reator ao longo das duas etapas do trabalho.

Tabela 5.7 Balanço de massa de DQO_t, DQO_s, STV, sulfato e NTK aplicado ao reator ao longo da investigação experimental.

Parâmetros		1ª Etapa	2ª Etapa		
		Câmaras			
		C ₁	C ₁	C ₂	C ₃
DQOt (g)	M _{AP}	285,0	224,4	51,1	50,9
	M _{AC}	170,3	189,8	38,4	41,5
	M _{TR}	114,7	34,6	12,7	9,4
DQOs (g)	M _{AP}	210,7	144,0	44,3	27,6
	M _{AC}	125,6	129,9	36,6	22,2
	M _{TR}	85,1	14,1	7,8	5,4
STV (g)	M _{AP}	93,3	79,2	17,9	13,0
	M _{AC}	45,7	68,3	12,5	8,7
	M _{TR}	47,6	10,9	5,4	4,3
SO ₄ ²⁻ (mg)	M _{AP}	819,4	612,0	289,8	309,9
	M _{AC}	356,1	584,0	275,8	302,0
	M _{TR}	463,3	28,0	14,0	7,9
NTK (mg)	M _{AP}	1.872,2	1.671,1	964,9	855,4
	M _{AC}	1.334,3	1.294,8	531,9	473,7
	M _{TR}	537,9	376,2	433,0	381,7

Analisando-se os dados da Tabela 5.7, constata-se que as eficiências de transformações de massas expressas em termos de material orgânico e de nutrientes variaram de 43,5% a 97,5%.

Conforme se verifica, para segunda etapa do trabalho esta faixa ainda se estreita, variando de 55,1% a 97,5%.

LOPES (2000) obteve resultados bastante similares, ao estudar a biodigestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos inoculados com rumem bovino. O autor obteve eficiências de transformação de massas de DQO, STV e NTK variando de 59,7% a 98,9%. Comparando-se os parâmetros monitorados pelo autor com os mesmos monitorados no presente trabalho verifica-se que a variação estudada foi de 55,1% a 90,2%.

MODESTO (2002) ao tratar resíduos sólidos orgânicos, mais especificamente resíduos de frutas e verduras com lodo de esgoto

sanitário obteve eficiência de transformação em termos de STV variando de 19,7% a 45,5%. Conforme se observa na Tabela 5.7, os resultados obtidos são bastante similares aos obtidos pelos autores, apresentando melhores resultados que os obtidos pelo segundo autor.

Na Figura 5.19 apresenta-se o desenho esquemático do fluxo de massa para primeira câmara de reação ao longo da segunda etapa do trabalho.

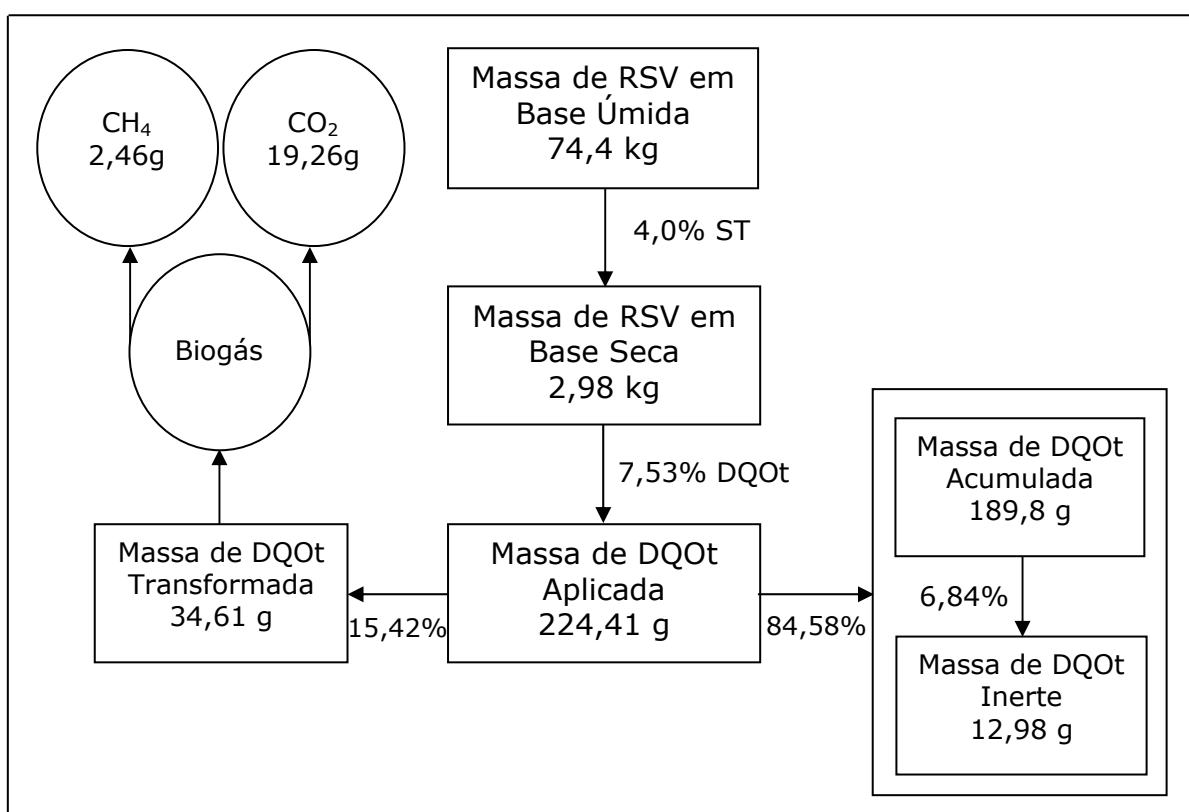


Figura 5.19 Modelo esquemático do balanço de massa para DQO total aplicado a primeira câmara de reação, na segunda etapa do trabalho.

Analisando-se a Figura 5.19, verifica-se que dos 74,4 kg de substrato aplicado a primeira câmara no decorrer de 231 dias uma pequena fração equivalente a 2,98 kg era de sólidos totais, contendo 7,53% de DQO total, o equivalente a 224,4 g de DQO total em base seca. Deste quantitativo, 84,58% ficou retido no reator como material

acumulado, sendo que uma fração equivalente a 12,98 g constituiu o material inerte, ficando retido no reator juntamente com o material acumulado e o equivalente a 34,61 g, equivalendo a 15,42% da DQO total aplicada ao reator foi transformado. No entanto, verifica-se que 34,61 g de DQO total transformada foi convertida a metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrogênio molecular, óxidos de nitrogênio e traços de outros gases. Sendo que uma pequena fração equivalente a 2,46 g da DQO total transformada foi direcionada a produção de metano, o equivalente a 3,44 L. Conforme mencionado, as medições do biogás foram realizadas à temperatura ambiente $20 \pm 5^\circ\text{C}$ e pressão de 1 atm.

5.4 – Parâmetros Cinéticos

5.5.1 – Avaliação da Biodegradabilidade Anaeróbia

Os parâmetros cinéticos estudados foram obtidos utilizando as técnicas de diferenciação e integração indicadas por SILVEIRA (1996).

A equação cinética que representa o modelo estudado pode ser representada pela Equação (25).

Com os resultados das análises de DQO total e solúvel foram plotadas curvas de substrato *versus* tempo, a partir das quais foi possível se observar o comportamento da remoção da DQO e posteriormente se obter os valores dos parâmetros cinéticos para cada etapa, em cada câmara de reação.

5.5.1.1 – Primeira Etapa (A)

Na Tabela 5.8 são apresentados os dados advindos do período de monitoração do reator, utilizados para o cálculo das constantes cinéticas referentes às remoções das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato, ao longo da primeira etapa do trabalho.

Tabela 5.8 Variação da concentração de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em função do tempo, para primeira etapa da pesquisa.

Tempo (dia)	DQO _t (g/L)	DQO _s (g/L)	NTK (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
0	169,2	125,1	1.111,6	486,5
5	154,3	99,2	1.106,0	468,5
7	151,9	91,6	988,4	448,2
12	149,4	89,0	890,4	418,8
14	132,6	88,7	809,2	415,9
21	125,1	85,2	579,6	406,9
28	108,3	72,7	526,4	380,9
34	84,2	58,8	389,2	346,5
50	77,6	57,6	364,0	313,5

O acompanhamento da DQO e dos nutrientes nos sistemas de tratamento biológico serve como base para avaliar a presença e o consumo de matéria orgânica e de nutrientes nesses sistemas.

Na Figura 5.20 apresenta-se graficamente as remoções das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em função do tempo para primeira etapa do trabalho.

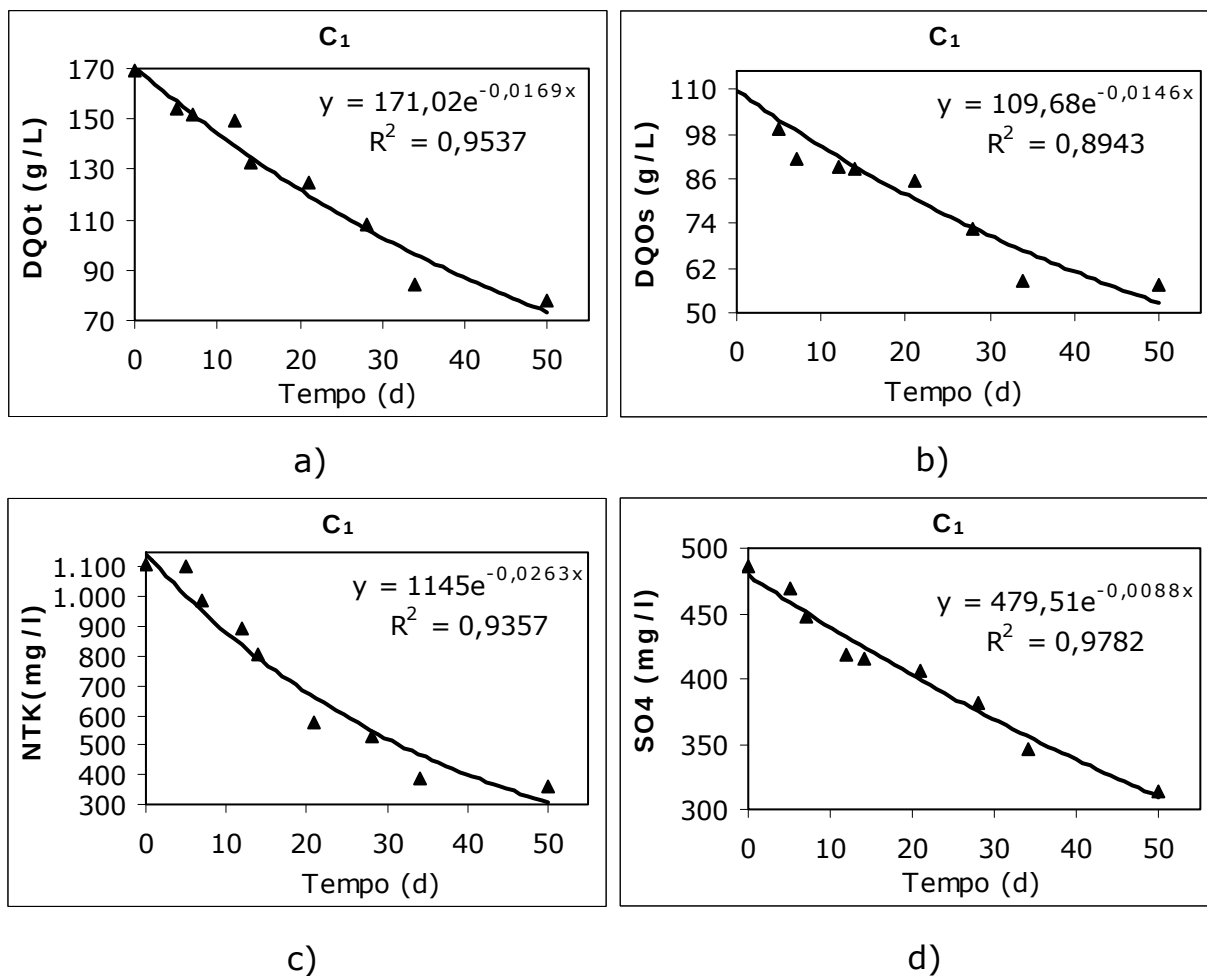


Figura 5.20 Comportamento das tendências de reduções temporais das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C₁, na primeira etapa do trabalho; a) remoção de DQO total; b) remoção de DQO solúvel; c) remoção de NTK; d) remoção de sulfato.

A bioconversão do material orgânico expresso em termos de DQO total e solúvel e dos nutrientes NTK e sulfato ocorreu em um processo de duas fases, sendo assim denominadas: fase rápida e fase lenta, representados pelos modelos cinéticos de primeira ordem, conforme apresentado nas Figuras 5.21, 5.23, 5.25 e 5.27, ao longo das duas etapas do trabalho.

Na Figura 5.21 são apresentadas às curvas ajustadas para os modelos cinéticos de primeira ordem para fração orgânica dos resíduos sólidos vegetais em termos de DQO total e solúvel, NTK e sulfato.

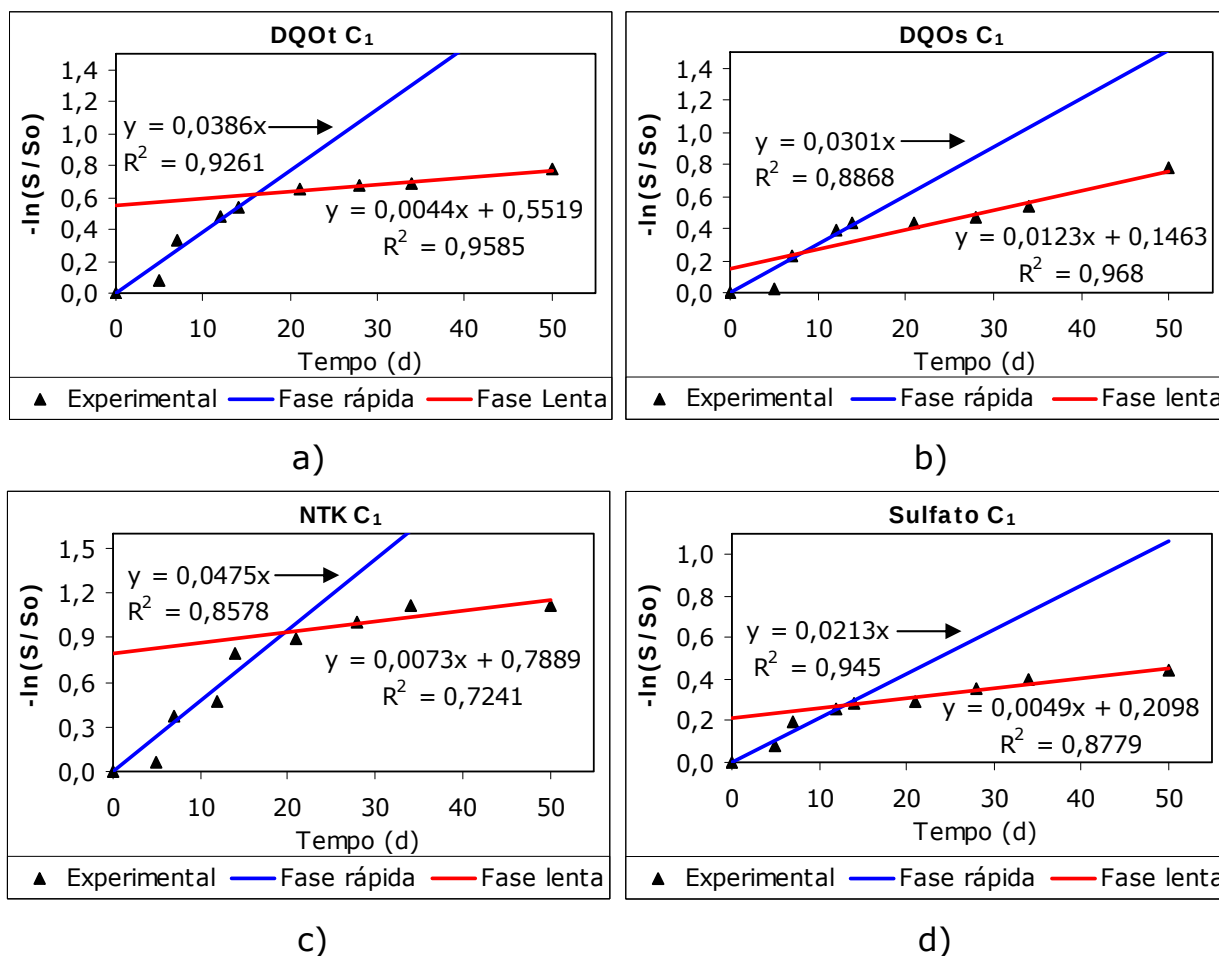


Figura 5.21 Curvas ajustadas e coeficientes de bioconversão para os modelos cinéticos de primeira ordem em C_1 , na primeira etapa do trabalho; a) DQO total; b) DQO solúvel; c) NTK; d) sulfato.

A partir das equações advindas dos ajustes das curvas da Figura 5.21, pode-se obter as expressões ajustadas aos pontos experimentais, representadas pelas Equações (5.1) a (5.8) para DQO total e solúvel, NTK e sulfato, respectivamente, além dos respectivos coeficientes de determinação (R^2):

➔ DQO total: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0386 * t \quad (5.1)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0044 * t \quad (5.2)$$

$$R^2 = 0,9261$$

$$R^2 = 0,9585$$

➔ DQO solúvel: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0301 * t \quad (5.3)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0123 * t \quad (5.4)$$

$$R^2 = 0,8868$$

$$R^2 = 0,968$$

➔ NTK: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0475 * t \quad (5.5)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0073 * t \quad (5.6)$$

$$R^2 = 0,8578$$

$$R^2 = 0,7241$$

➔ Sulfato: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0213 * t \quad (5.7)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0049 * t \quad (5.8)$$

$$R^2 = 0,945$$

$$R^2 = 0,8779$$

No entanto, as constantes cinéticas de biodegradação (k) para remoção de material orgânico expresso em termos de DQO total e solúvel, NTK e sulfato para as fases rápida e lenta são respectivamente:

$$k_{DQO_t(R)} = 3,86.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{DQO_t(L)} = 4,4.10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{DQO_s(R)} = 3,01.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{DQO_s(L)} = 1,23.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{NTK(R)} = 4,75.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{NTK(L)} = 7,3.10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{SO_4(R)} = 2,13.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{SO_4(L)} = 4,9.10^{-3} d^{-1}$$

Analisando-se os valores das constantes cinéticas relacionadas bioconversão de material orgânico verifica-se que foi conferida maior velocidade de decomposição para DQO total na fase rápida, haja vista o valor de $k_{DQO_t(R)}$ ser superior ao obtido para $k_{DQO_s(R)}$. Este fato é evidenciado ao analisar-se a Tabela 5.8, onde no início do trabalho da DQO_t aplicada ao reator um percentual equivalente a 73,9% era composto por DQO_s , ao término esta fração foi aumentada para 74,2%. No entanto, o equivalente a 0,3% da DQO_t foi hidrolisada, permanecendo no reator como material acumulado.

Em relação à bioconversão de matéria orgânica e de nutrientes pode-se constatar que os valores das constantes de bioconversão foram bastante similares. No entanto, foi mais favorável a biodegradação de NTK, haja vista ter-se obtido os maiores valores das constantes cinéticas para as fases rápida e lenta, respectivamente.

5.5.1.2 – Segunda Etapa (B)

5.5.1.2.1 – Primeira Câmara (C₁)

Na Tabela 5.9 são apresentados os dados utilizados para o cálculo das constantes cinéticas, a partir dos perfis temporais de decaimento das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C₁, na segunda etapa do trabalho.

Tabela 5.9 Variação temporal das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato na primeira câmara, ao longo da segunda etapa do trabalho.

Tempo (d)	DQO _t (g/L)	DQO _s (g/L)	NTK (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Tempo (d)	DQO _t (g/L)	DQO _s (g/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
0	75,4	48,4	632,6	391,0	120	33,9	13,1	142,6
5	62,7	38,7	598,3	383,0	125	32,5	12,6	137,4
10	51,0	36,2	568,4	343,7	130	32,0	18,3	123,6
15	48,2	31,2	539,0	343,7	135	31,7	24,4	110,7
20	45,8	30,9	530,3	327,7	140	31,7	10,3	108,0
25	45,0	36,0	489,4	325,2	145	30,4	9,2	96,0
30	44,0	31,2	487,8	318,2	150	29,7	8,2	92,8
35	43,5	30,4	452,0	315,0	155	28,6	22,5	90,0
40	41,6	29,0	432,5	312,8	160	28,5	18,2	83,0
45	39,4	21,8	392,0	310,6	165	28,2	22,2	82,1
50	38,7	28,3	369,5	296,6	170	28,2	17,9	72,3
55	38,1	30,6	344,0	265,0	175	27,6	17,5	55,3
60	37,9	22,9	332,9	253,0	180	26,4	14,7	51,6
65	37,6	24,3	332,4	233,7	185	25,8	12,4	45,5
70	37,1	18,5	321,6	225,9	190	24,3	13,8	39,7
75	36,6	18,0	306,7	205,6	195	22,3	17,3	39,7
80	36,2	20,5	303,0	184,7	200	22,3	6,4	37,1
85	36,2	25,2	293,0	184,7	205	22,1	14,8	36,4
90	36,1	15,7	278,0	183,2	210	22,0	17,5	36,4
95	36,1	19,5	247,5	177,9	215	21,8	12,3	36,0
100	34,5	13,5	227,9	175,7	220	21,5	9,9	34,2
105	34,5	15,5	162,0	159,5	225	19,3	9,9	28,0
110	34,4	26,6	-	152,0	231	15,2	6,2	12,3
115	34,2	16,3	-	143,2	-	-	-	-

Na Figura 5.22 são apresentados graficamente os perfis temporais das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C₁, na segunda etapa do trabalho.

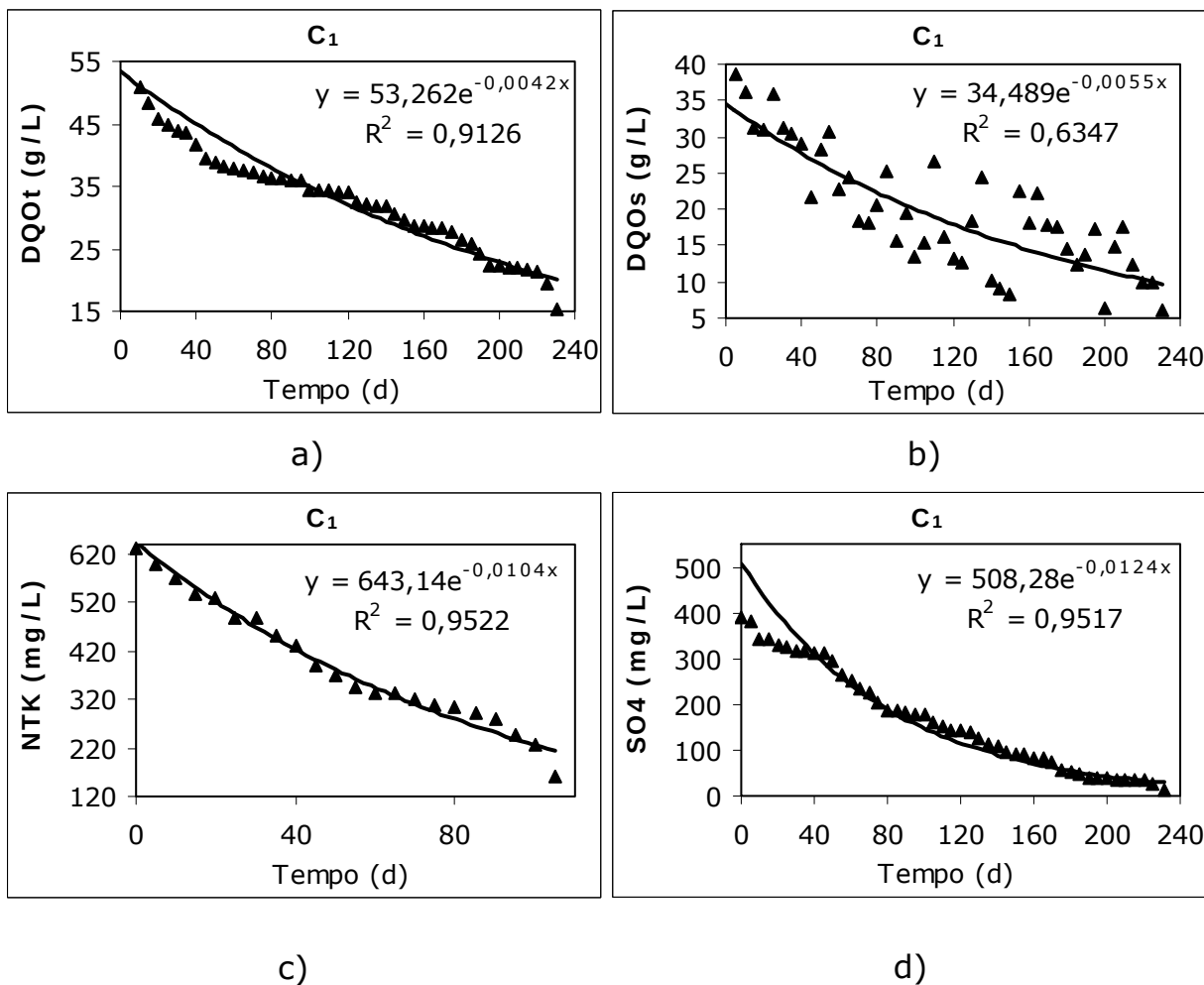


Figura 5.22 Variação das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em função do tempo, em C₁, na segunda etapa do trabalho; a) remoção de DQO total; b) remoção de DQO solúvel; c) remoção de NTK; d) remoção de sulfato.

A Figura 5.23 apresenta as curvas ajustadas para os modelos cinéticos de primeira ordem na segunda etapa do trabalho e as constantes cinéticas para remoção das formas de DQO total e solúvel, NTK e sulfato.

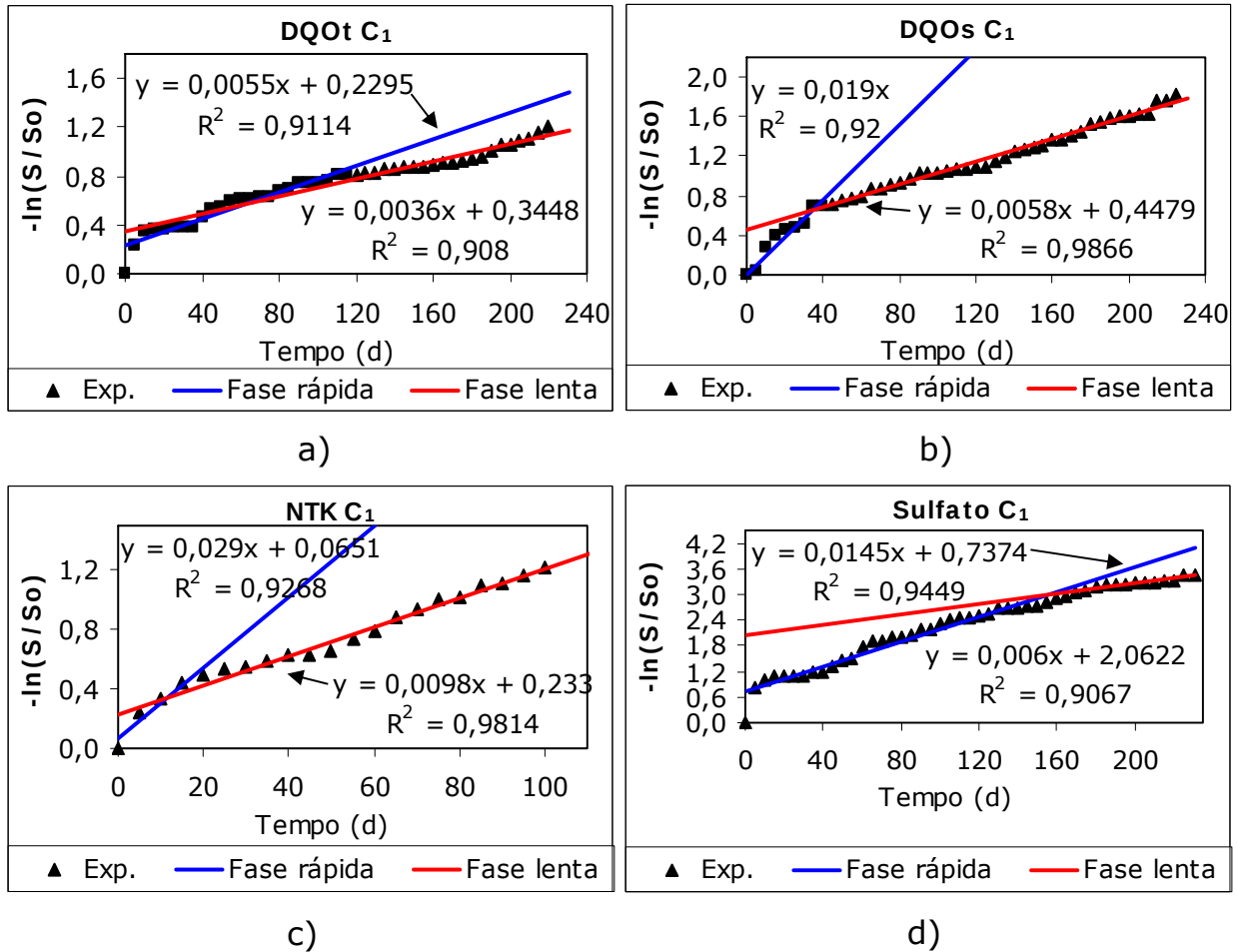


Figura 5.23 Curvas ajustadas e coeficientes de bioconversão para os modelos cinéticos de primeira ordem em C_1 , na segunda etapa do trabalho; a) DQO total; b) DQO solúvel; c) NTK; d) sulfato.

A partir da Figura 5.23 pode-se obter as expressões ajustadas aos pontos experimentais, representadas pelas Equações (5.9) a (5.16) para DQO total e solúvel, NTK e sulfato, respectivamente, além dos respectivos coeficientes de determinação ajustados aos pontos experimentais (R^2):

→ DQO total: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0055 * t \quad (5.9)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0036 * t \quad (5.10)$$

$$R^2 = 0,9114$$

$$R^2 = 0,908$$

➔ DQO solúvel: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,019 * t \quad (5.11)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0058 * t \quad (5.12)$$

$$R^2 = 0,9200$$

$$R^2 = 0,9866$$

➔ NTK: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,029 * t \quad (5.13)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0098 * t \quad (5.14)$$

$$R^2 = 0,9268$$

$$R^2 = 0,9814$$

➔ Sulfato: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0145 * t \quad (5.15)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,006 * t \quad (5.16)$$

$$R^2 = 0,9449$$

$$R^2 = 0,9067$$

No entanto, as constantes cinéticas de biodegradação (k) para remoção de material orgânico expresso em termos de DQO total e solúvel, NTK e sulfato para as fases rápida e lenta são respectivamente:

$$k_{DQO_t(R)} = 5,5.10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{DQO_t(L)} = 3,6.10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{DQO_s(R)} = 1,9.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{DQO_s(L)} = 5,8.10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{NTK(R)} = 2,9.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{NTK(L)} = 9,8.10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{SO_4(R)} = 1,45.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{SO_4(L)} = 6,0.10^{-3} d^{-1}$$

Verifica-se que os valores das constantes cinéticas em C_1 referentes à remoção de DQO total e solúvel, exceto $k_{DQO_s(R)}$, no decorrer da segunda etapa do trabalho se encontram numa mesma ordem de grandeza.

Para bioconversão de NTK e sulfato verifica-se que os valores das constantes para a fase rápida indicam velocidades na ordem de dez vezes superiores as obtidas para a fase lenta. No entanto, pode-se constatar que a maior velocidade de bioconversão foi atribuída à remoção de nutrientes, mais especificamente para bioconversão de NTK, haja vista ter-se obtido o maior valor de k . FELIZOLA et al. (2006) afirmam que quanto maior o valor da constante cinética de bioconversão menor será o tempo requerido para estabilização do material orgânico no reator.

Ao analisar-se individualmente os valores obtidos para as constantes de bioconversão relacionadas à remoção de material orgânico verifica-se que a constante $k_{DQO_s(R)}$, é ligeiramente superior. Este caso deve-se ao fato da DQO total aplicada ao reator ser composta por uma fração equivalente a 64,2% de DQO solúvel. Entretanto, ao fim do período de monitoração a

fração de DQO solúvel presente na DQO total foi reduzida para 40,8%. Ressalta-se que além da DQOs presente no material parcialmente bioestabilizado aplicado ao reator 23,4% da DQO total ainda foi hidrolisada à DQO solúvel e esta convertida a biogás. Conferindo à remoção de material orgânico solúvel maior velocidade de bioconversão.

5.5.1.2.2 – Segunda Câmara (C₂)

Na Tabela 5.10 são apresentadas às variações temporais das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato advindo do período de monitoração da segunda câmara, utilizados para o cálculo das constantes cinéticas no decorrer da segunda etapa do trabalho.

Tabela 5.10 Variação das concentrações de DQO total e solúvel em função do tempo na segunda câmara, ao longo da segunda etapa do trabalho.

Tempo (d)	DQO _t (g/L)	DQO _s (g/L)	NTK (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Tempo (d)	DQO _t (g/L)	DQO _s (g/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
40	68,3	47,8	1.042,0	487,2	160	33,3	26,4	98,8
46	56,9	36,5	979,9	338,0	166	32,7	18,1	97,9
52	49,3	39,7	796,7	328,8	172	32,1	15,5	95,3
60	48,3	29,8	705,6	313,7	178	32,0	14,6	95,3
64	47,2	26,0	657,7	287,7	184	31,5	24,1	87,7
70	42,2	36,6	585,4	245,0	190	30,4	13,4	81,3
76	41,3	40,1	521,8	239,3	196	30,2	12,7	80,7
82	39,2	29,2	500,6	181,7	202	29,3	23,2	67,5
88	38,6	34,4	476,0	181,3	208	28,8	11,1	66,1
94	38,5	32,1	455,3	174,0	214	28,7	25,6	65,8
100	37,6	24,3	453,9	172,9	220	27,4	9,9	58,7
106	36,4	24,0	402,5	172,0	226	27,3	24,1	58,4
112	35,8	32,8	402,5	163,0	232	26,9	23,6	55,2
118	35,0	27,3	294,0	132,1	238	26,4	23,0	45,1
124	35,0	29,9	270,5	123,6	244	25,8	12,4	37,1
130	34,8	29,5	-	116,3	250	25,8	21,1	31,3
136	34,6	21,4	-	113,3	256	25,1	20,4	22,5
142	34,5	15,5	-	113,2	262	23,4	19,1	21,1
148	33,9	28,0	-	113,2	268	20,3	18,6	18,4
154	33,4	18,9	-	102,8	273	15,2	9,3	16,8

A Figura 5.24 apresenta graficamente o perfil da variação temporal das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C₂, na segunda etapa do trabalho.

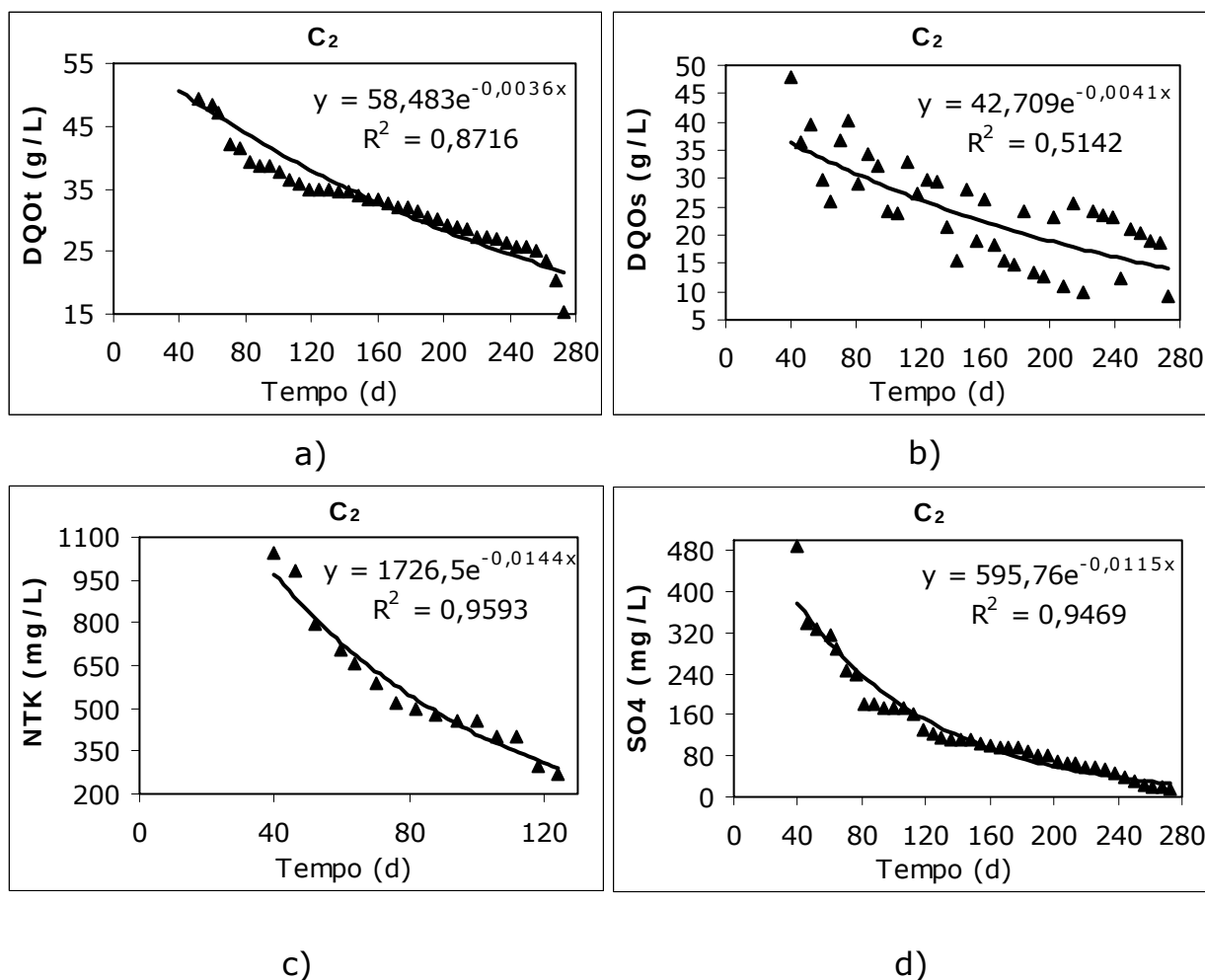


Figura 5.24 Variação temporal das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C₂, na segunda etapa do trabalho; a) remoção de DQO total; b) remoção de DQO solúvel; c) remoção de NTK; d) remoção de sulfato.

Na Figura 5.25 são apresentadas às curvas ajustadas aos pontos experimentais para os modelos cinéticos de primeira ordem, advindos dos dados referentes às concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C₂, ao longo da segunda etapa do trabalho.

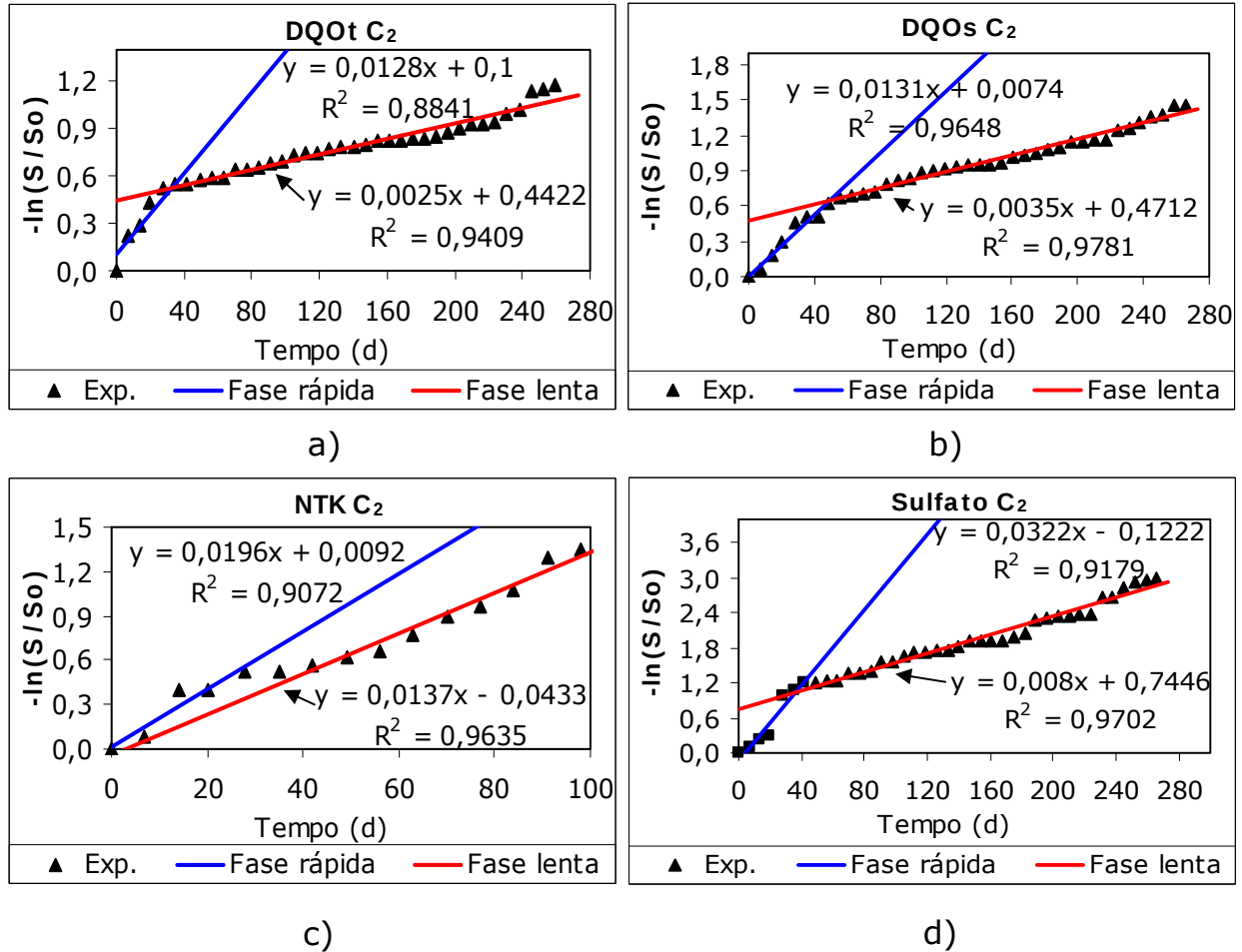


Figura 5.25 Curvas ajustadas e coeficientes de bioconversão para os modelos cinéticos de primeira ordem em C₂, na segunda etapa do trabalho; a) DQO total; b) DQO solúvel; c) NTK; d) sulfato.

A partir da Figura 5.25 pode-se obter as expressões ajustadas aos pontos experimentais, representadas pelas Equações (5.17) a (5.24) para DQO total e solúvel, NTK e sulfato, assim como os respectivos coeficientes de determinação ajustados aos pontos experimentais (R^2):

→ DQO total: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0128 * t \quad (5.17)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0025 * t \quad (5.18)$$

$$R^2 = 0,8841$$

$$R^2 = 0,9409$$

➔ DQO solúvel: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0131 * t \quad (5.19)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0035 * t \quad (5.20)$$

$$R^2 = 0,9648$$

$$R^2 = 0,9781$$

➔ NTK: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0196 * t \quad (5.21)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0137 * t \quad (5.22)$$

$$R^2 = 0,9072$$

$$R^2 = 0,9635$$

➔ Sulfato: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0322 * t \quad (5.23)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,008 * t \quad (5.24)$$

$$R^2 = 0,9179$$

$$R^2 = 0,9702$$

No entanto, as constantes cinéticas de biodegradação k para remoção de material orgânico expresso em termos de DQO total e solúvel, NTK e sulfato para as fases rápida e lenta são respectivamente:

$$k_{DQO_t(R)} = 1,28.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{DQO_t(L)} = 2,5.10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{DQO_s(R)} = 1,31.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{DQO_s(L)} = 3,5.10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{NTK(R)} = 1,96.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{NTK(L)} = 1,37.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{SO_4(R)} = 3,22.10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{SO_4(L)} = 8,0.10^{-3} d^{-1}$$

Analisando-se os valores dos coeficientes cinéticos para bioconversão de material orgânico, expressos em termos de DQO total e solúvel para as fases rápida e lenta verifica-se que ambos se encontram na mesma ordem de grandeza. No entanto, percebe-se que os valores obtidos para k_{DQO_s} em ambas às fases foram sempre superiores aos obtidos para k_{DQO_t} . Este fato pode ser evidenciado a partir das concentrações de DQO total e solúvel aplicadas ao reator.

Ao analisar-se a Tabela 5.10, verifica-se que da DQO total aplicada a segunda câmara um percentual equivalente a 70,0% corresponde a DQO solúvel. Ao fim do período de monitoração verifica-se que o percentual de DQO_s presente na DQO_t foi reduzido para 61,2%. Ou seja, significa dizer que 8,8% de DQO_t foi hidrolisada a DQO_s , sendo uma fração direcionada ao metabolismo bacteriano e o restante a produção de biogás, vindo conferir a esta maior velocidade de decomposição, indicada pelo valor da constante cinética de bioconversão (k).

Ao analisar-se os dados referentes à biodegradação de material orgânico e de nutrientes, a partir dos valores de k , em ambas as fases,

verifica-se que a velocidade de bioconversão dos nutrientes superou a de material orgânico, em sua totalidade.

5.5.1.2.3 – Terceira Câmara (C₃)

Na Tabela 5.11 são apresentados os dados das variações temporais das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C₃, utilizados para o cálculo das constantes cinéticas na segunda etapa do trabalho.

Tabela 5.11 Variação temporal das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C₃ na segunda etapa do trabalho.

Tempo (d)	DQO _t (g/L)	DQO _s (g/L)	NTK (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Tempo (d)	DQO _t (g/L)	DQO _s (g/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
60	66,2	46,6	999,2	362,0	181	34,8	24,3	65,6
67	59,5	41,8	997,3	322,6	187	34,7	23,8	64,2
73	58,3	39,3	996,9	299,7	194	34,2	22,7	63,7
80	55,9	38,5	756,3	292,7	201	33,8	22,2	62,1
87	52,4	37,6	729,6	223,9	207	33,8	22,1	58,4
94	51,2	36	708,4	165,6	214	33,2	21,6	55,6
100	43,2	33,2	652,6	144,7	221	30	21,3	53,2
107	42,7	32,8	609,3	130,8	228	29,8	21,3	39,5
114	40	32,2	594,1	123,6	234	29,6	19,5	37,1
120	40	31	500,8	113,9	241	28,5	18,2	36,4
127	39,4	29,4	-	113,3	248	27,8	18,1	29,4
135	39,1	28,7	-	113,1	254	27,3	15,4	25,2
140	39	28,4	-	97,4	261	27	14,2	16,3
147	38	28,1	-	87,7	268	26,2	13,5	16,1
154	37,3	28	-	82,6	274	25,1	12,7	15,8
161	36,3	27,6	-	80,7	281	23,7	11,8	13,1
167	35,7	26,1	-	76,6	288	19,3	11,1	9,3
174	35,4	25,5	-	66,2	294	19,25	11	7,2

Na Figura 5.26 são apresentados os perfis temporais das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato para terceira câmara, ao longo da segunda etapa do trabalho.

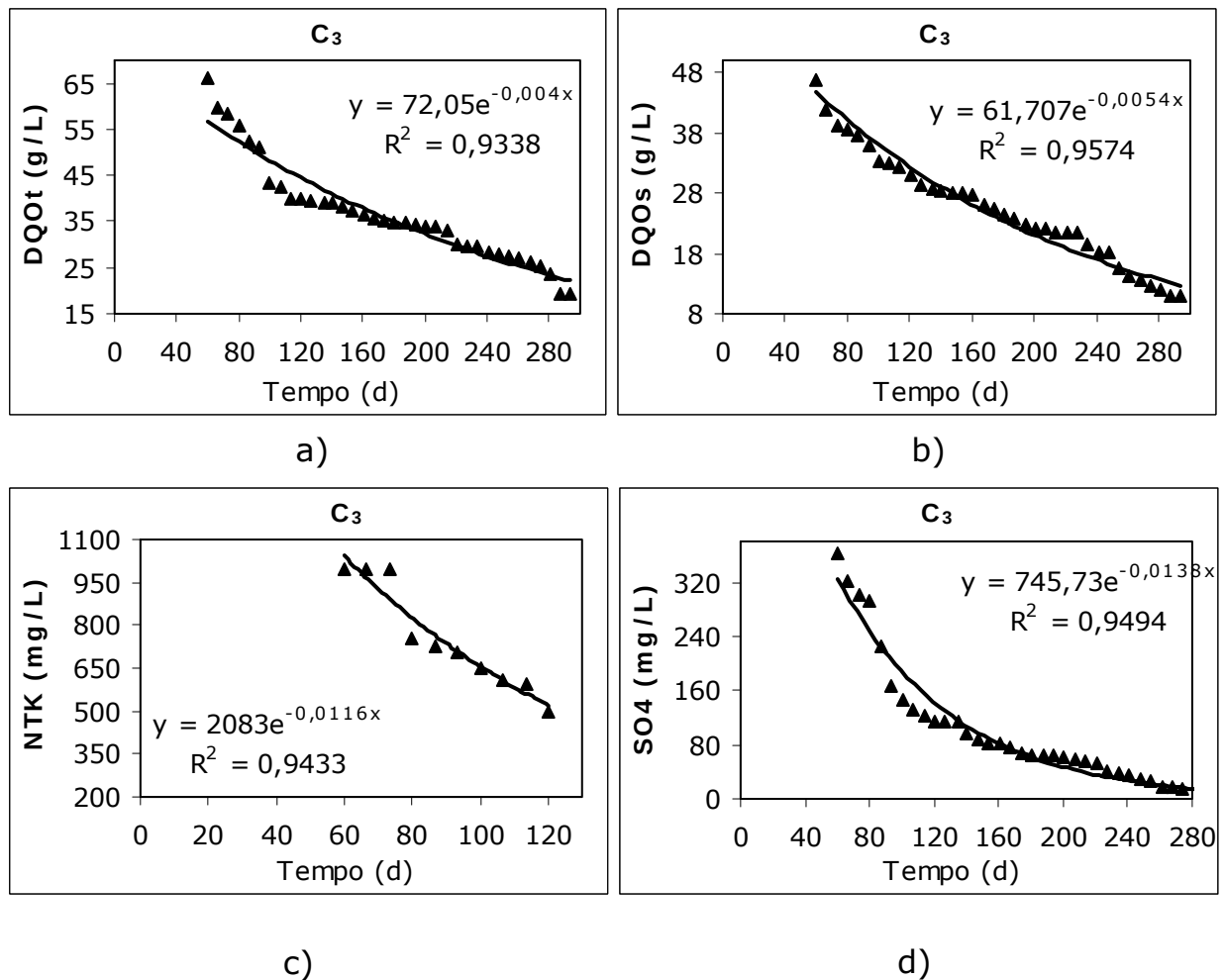


Figura 5.26 Variação temporal das concentrações de DQO total e solúvel, NTK e sulfato em C₃, na segunda etapa do trabalho; a) remoção de DQO total; b) remoção de DQO solúvel; c) remoção de NTK; d) remoção de sulfato.

Na Figura 5.27 são apresentadas às curvas ajustadas para os modelos cinéticos de primeira ordem para fração orgânica dos resíduos sólidos vegetais em termos de DQO total e solúvel, NTK e sulfato.

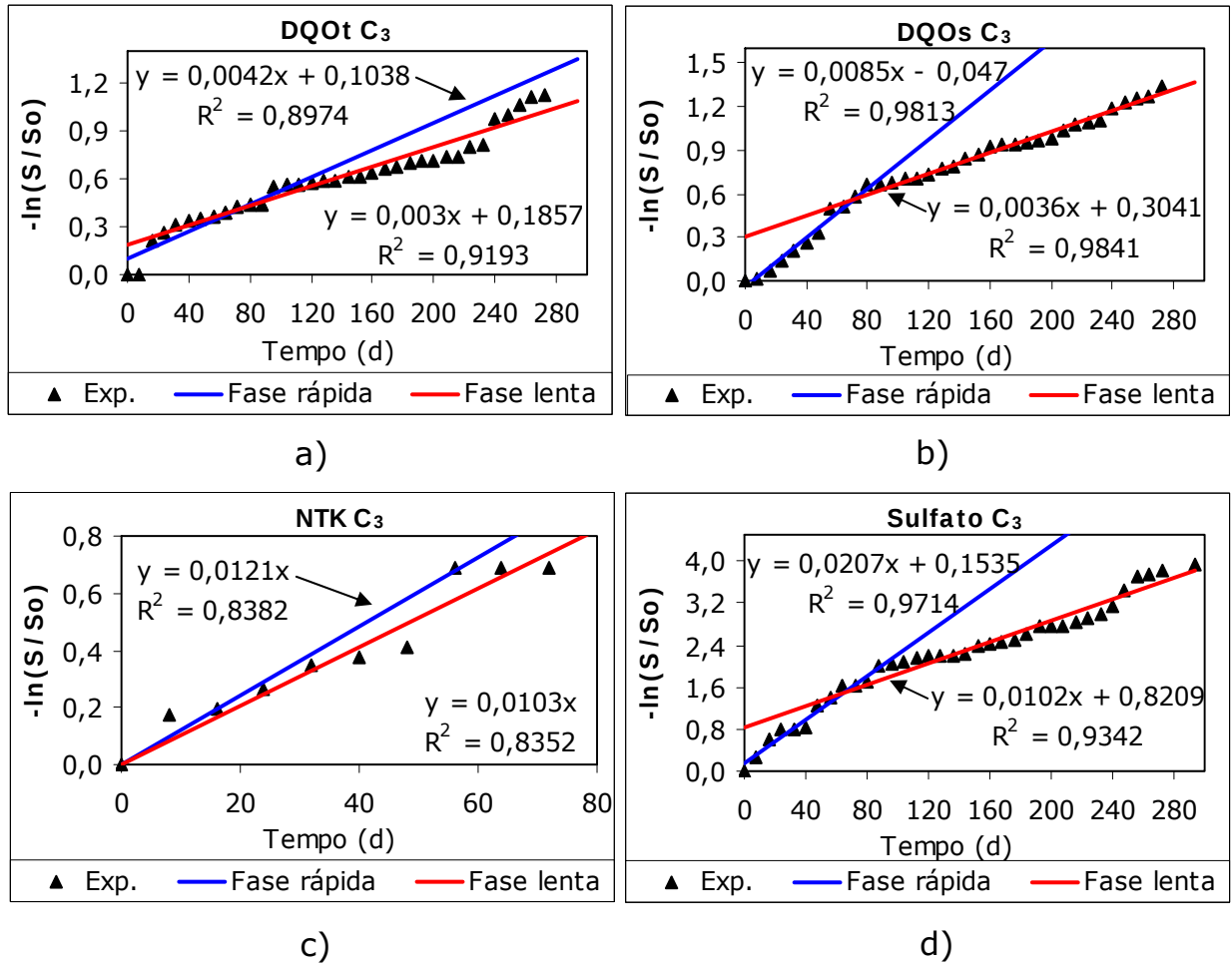


Figura 5.27 Curvas ajustadas e coeficientes de bioconversão para os modelos cinéticos de primeira ordem em C₃, na segunda etapa do trabalho; a) DQO total; b) DQO solúvel; c) NTK; d) sulfato.

A partir da Figura 5.27 pode-se obter as expressões ajustadas aos pontos experimentais, representadas pelas Equações (5.25) a (5.33) para bioconversão de DQO total e solúvel, NTK e sulfato, respectivamente, além dos coeficientes de determinação (R^2) ajustados aos dados experimentais, monitorados ao longo da segunda etapa do trabalho.

➔ DQO total: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0042 * t \quad (5.25)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,003 * t \quad (5.26)$$

$$R^2 = 0,8974$$

$$R^2 = 0,9193$$

➔ DQO solúvel: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0085 * t \quad (5.27)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0036 * t \quad (5.28)$$

$$R^2 = 0,9813$$

$$R^2 = 0,9841$$

➔ NTK: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0121 * t \quad (5.29)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0103 * t \quad (5.30)$$

$$R^2 = 0,8382$$

$$R^2 = 0,8352$$

➔ Sulfato: fases rápida e lenta, respectivamente:

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(R)} = 0,0207 * t \quad (5.31)$$

$$-\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)_{(L)} = 0,0102 * t \quad (5.32)$$

$$R^2 = 0,9714$$

$$R^2 = 0,9342$$

No entanto, as constantes cinéticas de biodegradação k para remoção de material orgânico expresso em termos de DQO total e solúvel, NTK e sulfato para as fases rápida e lenta são respectivamente:

$$k_{DQO_t(R)} = 4,2 \cdot 10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{DQO_t(L)} = 3,0 \cdot 10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{DQO_s(R)} = 8,5 \cdot 10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{DQO_s(L)} = 3,6 \cdot 10^{-3} d^{-1}$$

$$k_{NTK(R)} = 1,21 \cdot 10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{NTK(L)} = 1,03 \cdot 10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{SO_4(R)} = 2,07 \cdot 10^{-2} d^{-1}$$

$$k_{SO_4(L)} = 1,02 \cdot 10^{-2} d^{-1}$$

Analisando-se os valores obtidos para os coeficientes cinéticos de bioconversão de material orgânico e de nutrientes é possível se verificar a diferença das ordens de grandezas entre ambos. Indicando mais uma vez maior velocidade de biodegradação para os nutrientes, em maior relevância para sulfato. As discrepâncias entre os valores das constantes cinéticas obtidas para degradação de DQO total e a solúvel estão associadas às taxas de remoção do material orgânico solúvel no conteúdo de C_3 . Este fato pode ser evidenciado a partir das concentrações de DQO total e solúvel aplicadas ao reator, conforme se verifica na Tabela 5.11. No início do período de monitoração da terceira câmara a DQO_t representava 70,4% de DQO_s , ao fim do período de monitoração a fração de DQO_s na DQO_t foi reduzida para 57,1%. Conferindo ao material orgânico solúvel, expresso em termos de DQO_s , maior velocidade de biodegradação.

A Tabela 5.12 apresenta os parâmetros cinéticos de primeira ordem k , estimados para remoção de DQO total e solúvel, NTK e sulfato, os períodos de meia-vida e os respectivos coeficientes de determinação

ajustados aos pontos experimentais, obtidos para cada câmara, no decorrer da investigação experimental.

Tabela 5.12 Parâmetros cinéticos de primeira ordem, coeficientes de determinação e os respectivos períodos de meia-vida, ao longo das duas etapas estudadas.

Parâmetros			1ª Etapa	2ª Etapa		
			Câmaras			
			C ₁	C ₁	C ₂	C ₃
CCBCP (d ⁻¹)	k _{DQOt}	F _{.(R)}	3,86.10 ⁻²	5,50.10 ⁻³	1,28.10 ⁻²	4,20.10 ⁻³
		F _{.(L)}	4,40.10 ⁻³	3,60.10 ⁻³	2,50.10 ⁻³	3,00.10 ⁻³
	k _{DQOs}	F _{.(R)}	3,01.10 ⁻²	1,90.10 ⁻²	1,31.10 ⁻²	8,50.10 ⁻³
		F _{.(L)}	1,23.10 ⁻²	5,80.10 ⁻³	3,50.10 ⁻³	3,60.10 ⁻³
	k _{NTK}	F _{.(R)}	4,75.10 ⁻²	2,90.10 ⁻²	1,96.10 ⁻²	1,21.10 ⁻²
		F _{.(L)}	7,30.10 ⁻³	9,80.10 ⁻³	1,37.10 ⁻²	1,03.10 ⁻²
	k _{SO4}	F _{.(R)}	2,13.10 ⁻²	1,45.10 ⁻²	3,22.10 ⁻²	2,07.10 ⁻²
		F _{.(L)}	4,90.10 ⁻³	6,00.10 ⁻³	8,00.10 ⁻³	1,02.10 ⁻²
CD (R ²)	DQOt	F _{.(R)}	0,9261	0,9114	0,8841	0,8974
		F _{.(L)}	0,9585	0,9080	0,9409	0,9193
	DQOs	F _{.(R)}	0,8868	0,9200	0,9648	0,9813
		F _{.(L)}	0,9680	0,9866	0,9781	0,9841
	NTK	F _{.(R)}	0,8578	0,9268	0,9072	0,8382
		F _{.(L)}	0,7241	0,9814	0,9635	0,8352
	SO ₄	F _{.(R)}	0,9450	0,9449	0,9179	0,9714
		F _{.(L)}	0,8779	0,9067	0,9702	0,9342
t _{1/2} (d)	DQOt	F _{.(R)}	18,0	126,0	54,2	165,0
		F _{.(L)}	157,5	192,5	277,3	231,0
	DQOs	F _{.(R)}	23,0	36,5	52,9	81,5
		F _{.(L)}	56,4	119,5	198,0	192,5
	NTK	F _{.(R)}	14,6	23,9	35,4	57,3
		F _{.(L)}	95,0	70,7	50,6	67,3
	SO ₄	F _{.(R)}	32,5	47,8	21,5	33,5
		F _{.(L)}	141,5	115,5	86,6	68,0

5.5.2 – DISCUSSÃO GERAL

Analisando-se a Tabela 5.12, verifica-se que os valores máximos das constantes cinéticas de primeira ordem relacionados à bioconversão de material orgânico expresso em termos de DQO total e solúvel foram obtidos unicamente para primeira etapa do trabalho, tanto para fase rápida quanto para lenta, variando de $4,40 \cdot 10^{-3}$ a $3,86 \cdot 10^{-2} \text{d}^{-1}$. Os valores obtidos para a fase rápida estão condizentes com o valor médio de $1,1 \cdot 10^{-2} \text{d}^{-1}$ obtido por FELIZOLA et al. (2006), para bioconversão de DQO, sendo que os valores obtidos para fase mencionada do presente trabalho ainda são superiores. Com relação à bioconversão de NTK o valor máximo de k também foi obtido para primeira etapa do trabalho, sendo este de $4,75 \cdot 10^{-2} \text{d}^{-1}$, sendo que para fase lenta o valor máximo alcançado foi de $1,37 \cdot 10^{-2} \text{d}^{-1}$, obtido para C_2 , no decorrer da segunda etapa do trabalho.

Salienta-se que apenas na primeira etapa do trabalho o sistema de agitação foi mais intenso, 30 min de agitação a cada três horas e meia, a 75 rpm; ao passo que na segunda etapa a agitação foi reduzida para 8 min a cada três horas, a 70 rpm. Subtende-se que a intensidade de agitação tenha favorecido o aumento dos valores das constantes cinéticas para remoção de material orgânico. Este fato foi constatado por RATUSZNEI et al. (2001) ao monitorarem um reator anaeróbico tratando esgoto sintético, ao trabalharem com um modelo cinético de primeira ordem também observaram que a intensidade de agitação modifica significativamente o valor da constante cinética, elevando seu valor com o aumento da agitação.

Em relação à bioconversão de sulfato, os valores máximos das constantes cinéticas obtidos para as fases rápida e lenta foram respectivamente para segunda e a terceira câmaras, no decorrer da segunda etapa do trabalho, na ordem de $3,22 \cdot 10^{-2}$ e $1,02 \cdot 10^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente.

Ao analisar-se individualmente a segunda etapa do trabalho constata-se que os quatro maiores valores dos coeficientes cinéticos

relacionados à bioconversão de $DQO_{t(L)}$, $DQO_{s(R)}$, $DQO_{s(L)}$ e $NTK_{(R)}$ foram obtidos respectivamente para primeira câmara de reação, na ordem de $3,60 \cdot 10^{-3}$, $1,90 \cdot 10^{-2}$, $5,80 \cdot 10^{-3}$ e $2,90 \cdot 10^{-2} d^{-1}$, conferindo a C_1 maior velocidade de bioconversão para os parâmetros mencionados. Analisando-se apenas a bioconversão de material orgânico, constata-se que o valor máximo foi o de $k_{DQOs(R)}$, na ordem de $1,90 \cdot 10^{-2} d^{-1}$, indicando ser mais favorável a biodegradação do material orgânico solúvel, por ser este mais facilmente assimilável por parte dos microrganismos mediadores do processo de digestão anaeróbia.

No entanto, os menores valores experimentais das constantes cinéticas relacionadas à bioconversão de DQO total e solúvel em fase rápida foram de $4,20 \cdot 10^{-3}$ e $8,50 \cdot 10^{-3} d^{-1}$, respectivamente foram obtidos em C_3 , ao longo das duas etapas do trabalho e confirma as evidências citadas por GONÇALVES (2005), ao mencionar que apesar do aumento na alcalinidade total não foi observada redução nas concentrações de ácidos graxos voláteis, nem elevação do valor de pH, supostamente devido a processos de inibição ocasionado pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis. Este fato é constatado a partir da tendência de evolução das concentrações de AGV, conforme apresentado na Figura 5.6, que entre 135 e 235 dias de monitoramento apresentou o maior valor médio no decorrer da segunda etapa do trabalho, na ordem de 9,8 gH-Ac/L, permanecendo elevada até o final do período de monitoração do reator, evidenciando a instabilidade da referida câmara.

É importante mencionar que não houve correlação entre maiores valores das constantes cinéticas de primeira ordem com os maiores coeficientes de determinação, ou seja, modelos menos ajustados apresentaram elevados valores das constantes cinéticas. Este fato é evidenciado nas Figuras 5.21(b e c) onde foram obtidos os maiores valores de k para bioconversão de $DQO_{s(R)}$ e de $NTK_{(R)}$, ao longo da investigação experimental sendo os valores dos coeficientes de determinação de 0,8868 e 0,8578, respectivamente. Em contra partida, na segunda etapa do trabalho, Figura 5.27b, foi obtido o segundo menor

valor de $k_{DQOs(L)}$, na ordem de $3,60 \cdot 10^{-3} d^{-1}$ e o segundo maior coeficiente de determinação do modelo, na ordem de 0,9841. Neste contexto, a falta de correlação não apresentou efeito negativo no delineamento dos modelos cinéticos.

Pode-se constatar que 37,5% dos valores obtidos para as constantes cinéticas de primeira ordem, relacionadas à bioconversão de material orgânico, no decorrer das duas etapas deste trabalho se mantiveram na mesma ordem de grandeza que o valor obtido por LUNA (2003) para bioconversão de DQO de resíduos sólidos vegetais, em sistema não mecanizado e VIEIRA (1996) para degradação de glicose em sistemas mecanizados com células imobilizadas.

O período de meia-vida indica o período de tempo necessário para que metade do material orgânico presente no sistema seja biologicamente convertido. Os modelos cinéticos de primeira ordem adotados para bioconversão de materiais orgânicos expressos em termos de DQO total e solúvel permitiram identificar uma etapa de biodegradação relativamente lenta, ao longo das duas etapas do trabalho, cujo período de meia-vida variou de 157,5 a 277,3 dias para DQO total e outra surpreendentemente rápida, variando de 23,0 a 81,5 dias, para o material orgânico solúvel, evidenciando para este maior velocidade de bioconversão, por ser mais facilmente biodegradável. Para o ultimo caso, o período máximo de meia-vida na ordem de 81,5 dias foi obtido em C₃, confirmando as evidências de instabilidade para referida câmara, supostamente ocasionada pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis.

Em relação à bioconversão de nutrientes os períodos de meia-vida para as fases rápida se encontraram em uma menor escala, variando de 14,6 a 57,3 para NTK e de 21,5 a 47,8 dias para sulfato, evidenciando ser mais favorável a biodegradação de sulfato, haja vista necessitar de um menor período para ser convertido no conteúdo do reator.

Na Tabela 5.13 são apresentadas às taxas de utilização de substrato e nutrientes ao longo das duas etapas do trabalho.

Tabela 5.13 Taxas de utilização de substratos e nutrientes para as duas etapas do trabalho.

Parâmetros		1ª Etapa	2ª Etapa		
		C ₁	C ₁	C ₂	C ₃
DQOt	COA(md/d)	5.699,3	971,4	187,2	173,3
	TUS(mg/d)	3.085,5	775,6	145,6	122,9
DQOs	COA(md/d)	4.213,9	623,5	162,4	93,8
	TUS(mg/d)	2.273,7	543,7	130,8	71,6
STV	COA(md/d)	1.866,1	342,7	65,7	44,3
	TUS(mg/d)	781,5	281,9	50,5	31,1
SO ₄ ²⁻	COA(md/d)	16,4	2,65	1,06	1,05
	TUS(mg/d)	5,8	2,57	1,02	1,03
NTK	COA(md/d)	37,4	7,2	3,5	2,9
	TUS(mg/d)	25,2	5,4	2,6	1,5

Analisando-se a Tabela 5.13 verifica-se que as maiores taxas de utilização de substratos e nutrientes foram obtidas para primeira etapa do trabalho, variando de 32,7% a 64,4% da carga orgânica aplicada. Ao analisar-se individualmente a segunda etapa verifica-se que as maiores taxas de utilização de material orgânico e de nutrientes foram obtidas para C₃ e C₂ variando de 2,0% a 50,1% das cargas aplicadas.

Na Tabela 5.14 são apresentadas as constantes cinéticas experimentais para culturas anaeróbias combinadas, determinadas a 20±5 °C, obtidas para o RAC de mistura completa adotado neste trabalho, ao longo das duas etapas experimentais, quando o substrato foi expresso em termos de DQO solúvel.

Tabela 5.14 Constantes cinéticas experimentais para culturas combinadas no RAC de mistura completa, ao longo das duas etapas do trabalho.

Etapas	Câmaras	Y (mg SSV/ mg DQOs)	K _{máx.} (mg DQOs/ mg SSV.d)	μ _{máx.} (d ⁻¹)	μ _x (d ⁻¹)	Ks (g/L)	t _{dup.} (d)
1ª Etapa	C ₁	0,18	0,30	0,053	0,027	86,1	26,0
2ª Etapa	C ₁	0,23	0,20	0,045	0,022	20,7	31,0
	C ₂	0,13	0,55	0,071	0,035	24,6	19,6
	C ₃	0,16	0,33	0,051	0,026	25,2	27,2

Analisando-se os dados da Tabela 5.14 verifica-se que culturas anaeróbias combinadas para o caso específico do reator monitorado neste trabalho podem metabolizar até um máximo de 0,55 mgDQO_s por miligrama de massa bacteriana, expresso em termos de (SSV) por dia, conforme obtido para segunda câmara. O valor experimental obtido no presente trabalho foi cerca de 3,6 vezes inferior ao estimado por HENZEN e HARREMÕES (1983) citado por (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994) para cultura combinada, obtido a partir de uma grande quantidade de resultados experimentais, relatados por diversos autores.

Verifica-se que o resultado do coeficiente de produção de biomassa (Y), obtido para primeira etapa manteve-se no patamar de 0,18 mgSSV/mgDQO_s. Este valor é igual ao reportado por HENZEN e HARREMÕES (1983), citado por (VAN HAANDEL e LETTINGA 1994; CHERNICHARO 1997), obtidos para o tratamento de esgotos domésticos.

É importante mencionar que as características do material orgânico presente nos resíduos sólidos vegetais são bem diferentes daquelas encontradas nos esgotos domésticos.

Os valores experimentais das taxas máximas de crescimento específico (μ_{máx.}), encontraram-se de seis a nove vezes inferiores aos valores reportados pelos autores mencionados para culturas combinadas, sendo que o valor máximo foi obtido para C₂, na segunda etapa do

trabalho, conforme apresentado na Tabela 5.5, onde foram obtidas as taxas máximas de produções específicas de biogás.

Ao analisare-se os valores das concentrações de substrato limitante k_s verifica-se que o valor mínimo encontrado foi de 20,7 g/L, obtido para primeira câmara, na segunda etapa do trabalho, onde foi atingida a eficiência máxima em remoção de material orgânico solúvel, expresso em termos de DQO_s, na ordem de 87,2%, além de se ter alcançado as produções máximas de biogás e de metano, conforme verificado nas Tabelas 5.4 e 5.6. Este fato está associado à presença de microrganismos com baixos valores de k_s , conforme verificado na Tabela 5.14. PINTO (2006) menciona que quanto maior o valor de k_s menor será a afinidade da biomassa pelo substrato e deste modo menor será a taxa de crescimento específico (μ_x).

O tempo de duplicação celular indica o período de tempo necessário para que a massa de microrganismos expressa em termos de sólidos suspensos voláteis (SSV) presente no conteúdo do reator duplique em sua dimensão. Conforme apresentado na Tabela 5.14, ao compara-se as duas etapas do trabalho verifica-se que o menor período de tempo foi obtido para C₂, na segunda etapa, na ordem de 19,6 dias, onde foram obtidas as maiores taxas de produções específicas de biogás, conforme verificado na Tabela 5.5.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Analisando-se os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- ✓ As eficiências em remoções de material orgânico e de nutrientes foram significativamente aumentadas da primeira para segunda etapa com a redução da concentração de sólidos totais e da carga orgânica aplicada ao reator. Os maiores percentuais foram obtidos unicamente na primeira câmara de reação;
- ✓ Os maiores percentuais em transformações de massas expressas em termos de DQO total, DQO solúvel, sólidos totais voláteis e de nutrientes também foram significativamente aumentados com redução da concentração de sólidos totais aplicada ao reator, em maior relevância na primeira câmara;
- ✓ Ambas as etapas estudadas apresentaram elevadas concentrações de ácidos graxos voláteis e reduzidos valores de pH, mesmo apesar da adição de solução tampão ao conteúdo do reator na primeira etapa não foi obtido metano no biogás gerado. A produção de metano só foi alcançada no decorrer da segunda etapa do trabalho, a partir da eliminação de alguns tipos de resíduos utilizados no decorrer da primeira etapa e da redução na carga orgânica e na concentração de sólidos totais aplicada ao reator; sendo que a produção máxima foi obtida em C_1 , onde o biogás apresentou 61,5% de metano;
- ✓ Dentre as duas etapas estudadas, o valor mínimo obtido para constante de meia saturação (k_s), foi de 20,7 g/L, obtido para primeira câmara, justificando a presença de microrganismos com baixos valores de k_s , onde foi atingida a eficiência máxima em

remoção de material orgânico solúvel, além de se ter alcançado a produção máxima de metano.

- ✓ A primeira etapa estudada apresentou taxas de produções específicas de biogás de duas a seis vezes inferiores às obtidas na segunda etapa do trabalho. Os valores experimentais expressos em termos de L de biogás/gSTV para as duas etapas estudadas, exceto para segunda câmara, se encontram dentro das faixas reportadas pela literatura para diversas configurações de reatores.
- ✓ Os maiores valores das constantes cinéticas para bioconversão de DQO total, DQO solúvel e NTK foram obtidos para as fases rápidas, no decorrer da primeira etapa do trabalho, onde o sistema de agitação foi mais intenso, com valores na ordem de $3,86 \cdot 10^{-2}$, $3,01 \cdot 10^{-2}$ e $4,75 \cdot 10^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente, conferindo maior velocidade para bioestabilização de NTK.
- ✓ No decorrer da segunda etapa do trabalho os maiores valores das constantes cinéticas relacionadas à bioconversão de DQO_s e NTK na fase rápida foram obtidos para primeira câmara de reação, na ordem de $1,90 \cdot 10^{-2}$, e $2,90 \cdot 10^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente; sendo que para DQO_t e SO_4^{2-} os maiores valores foram obtidos para C_2 , na ordem de $1,28 \cdot 10^{-2}$ e $3,22 \cdot 10^{-2} \text{d}^{-1}$ respectivamente, onde foi conferida maior velocidade para bioconversão de sulfato.
- ✓ A produção máxima de biogás foi de 56 litros, obtida para primeira câmara de reação, no decorrer da segunda etapa do trabalho, onde foram obtidos os maiores percentuais de remoção de material orgânico, expressos em termos de DQO total, DQO solúvel e sólidos totais voláteis; além dos maiores percentuais de remoção de NTK, fósforo total e ortofosfato solúvel.

Como recomendação para trabalhos futuros, sugere-se que sejam adotadas diferentes configurações de reatores, monitorado com outros níveis de agitação, variando tanto a velocidade aplicada quanto o período de mistura.

Estudar combinações de diferentes tipos de resíduos, preferencialmente os que apresentem elevada concentração de alcalinidade total, objetivando-se evitar o acúmulo de ácidos graxos voláteis e os baixos níveis de pH.

Manter o substrato a ser tratado com uma baixa granulometria, objetivando-se favorecer o processo de bioestabilização do material orgânico.

Trabalhar com diferentes concentrações de sólidos totais e utilizar inóculo com boa capacidade de tamponamento, visando-se uma digestão mais estável com o propósito de melhorar a eficiência de remoção de material orgânico e obter-se uma maior produção de biogás.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, R.; LIDÉN, G. Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. *Renewable Energy*, **33:726, 2008**.

ANDERSON, G. K. et al. O. Microbiological study of two-stage anaerobic digestion during start-up. *Wat. Res.* **28:2383, 1994**

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18.ed. Washington, **1995**. p.1193.

AQUINO, S. F de; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. **10:152,2005**.

ARAÚJO Jr., M. M de. *Reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de água residuária de indústria produtora de lisina*. São Carlos, Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento, USP, **2006**. Tese de doutorado, 136p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR – 10.004. Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, **2004**.

ATKINSON, B.; MAVITUNA, F. Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook. Nova York: Macmillan Publishers Ltd – Stockton Press, **1987**. p.1.119

BARKER, H. A. Studies on methane producing bacteria. *Arch. Microbiol.*, **7:420, 1936**.

BENGTSSON, S. et al. Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production. *Biochemical Engineering Journal*, **40:492, 2008**.

BOROWSKI, S.; SZOPA, J.S. Experiences with the dual digestion of municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, **98:1.199, 2007**.

BOUALLAGUI, H. et al. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology*, **86:85, 2003**.

BOUALLAGUI, H. et al. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry*, **40: 989, 2005**.

BRYANT, M. P. Microbial methane production theoretical aspects. *L. Anim.*, **48:193,1979**.

BUENDÍA, I. M. et al. Biodegradability of meat industry wastes under anaerobic and aerobic conditions. *Water Research*, **42:3767, 2008**.

CALLAGHAN, F. J. et al. Co-digestion of waste organic solids: batch studies. *Bioresource Technology*, **67:117, 1999**.

CALLAGHAN, F. J. et al. Continuous co-digestion of cattle slurry whit fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass and Bioenergy*, **27:71, 2002**.

CAMPOS, J. R. Alternativas para tratamento de esgotos – Pré-tratamento de Águas para Abastecimento. *Publicação nº 09, Consórcio intermunicipal das Bacias dos Rios Piracicaba e Capivari*. Americana, SP. **1994**.

CARNEIRO, P. H. *Efeito da adição de lodo ao inóculo de reator anaeróbio híbrido sólido-líquido tratando fração orgânica de resíduos sólidos urbanos*. São Carlos, Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento, USP, **2005**. Dissertação de mestrado, 115p.

CASSINI, S. T.; VOZOLLER, R. F.; PINTO, M. T. Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás. Rio de Janeiro: ABES, RiMA, **2003**, Capítulo 1, 13p.

CASTILLO, E.F. et al. Study of the operational conditions for anaerobic digestion of urban solid wastes. *Waste Manage.* **26:546, 2006**.

CHEN, T.H. et al Anaerobic digestion of municipal solid waste in a nonmixed solids concentrating digester. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **24:533, 1990**.

CHENG, Y. C. J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, **99:4044, 2008**.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores anaeróbios*. 5ª ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, **1997**. V.5. p.245.

CHERNICHARO, C. A. L. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Belo Horizonte: Projeto PROSAB, **2001**. p.544.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N°305 de 12 de junho de **2002**, anexo I.

CRITES, R. W; TCHOBANOGLOUS, G. *Small & decentralized wastewater management systems*. 1ª ed. Blacklick, Ohio, U.S.A: McGraw-Hill, **1998**, p.1104.

CUETOS, M.J. et al. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochemical Engineering Journal*, **40:99**, 2008.

DENBIGH, K. G; TURNER, J. C. R. *Chemical reactor theory: an introduction*. 3ª ed. Cambridge University Press, **1984**. p. 263.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. Volatile acids by direct titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **33:356**, 1961.

ECKE, H.; LAGERKVIST, A. Anaerobic treatment of putrescible refuse (ATPR). Luleå: The Division of Waste Science & Technology of Luleå University of Technology (LTU), 2000, p.47. Report 2000:01. Disponível em: <<http://pure.ltu.se/ws/fbspretrieve/850245>>. Acesso em 31 jan. **2009**.

FELIZOLA, C. de S. *Estudo cinético do tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos*. Campina Grande-PB, Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, UFPB/UEPB, **2006**. Dissertação de mestrado, 89p.

FELIZOLA, C. de S. et al. Estudo do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás. *Agropecuária Técnica*, **27:53**, 2006.

FENG, C. et al. A pilot plant two-phase anaerobic digestion system for bioenergy recovery from swine wastes and garbage. *Waste Management*, **28:1827**, 2008.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: CAMPOS, J.R. (Coord.).

Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: ABES, p.29-52, **1999**.

FORESTI, E. et al. Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. **5:3, 2006**.

FUENTES et al. Application of two anaerobic digestion models to biofilm systems. *Biochemical Engineering Journal*. **38:259, 2008**.

GHOSH, S. Kinetics of acid-phase fermentation anaerobic digestion. *Biotechnology Bioeng.*, **2:301, 1981**.

GOLUEKE, C. G. Biological processing: Composting and hydrolysis solid waste management. V.N. Reinholds Company, **1977**, p.225

GOMES et al. Produção de biogás e fertilizantes a partir de matéria orgânica de lixo doméstico. Anais do 16º congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, Goiânia – GO, **1991**, v. 2, p. 98-112.

GÓMEZ, X. et al. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes – Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate, *Renewable Energy* **31: 2.017, 2006**.

GONÇALVES, S.C. *Efeito da agitação mecânica na co-digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos*. Fortaleza, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento, UFC, **2005**. Dissertação de mestrado, 86p.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. *Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. Química nova na escola*, edição especial, p. 21, maio **2001**.

HABIBA, L. et al. Improvement of activated sludge stabilisation and filterability during anaerobic digestion by fruit and vegetable waste addition. *Bioresource Technology*, **xxx:xxx**, **2008**, in Press.

HARADA, H. et al. Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate. *Water Research*, **28:355**, **1994**.

HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC (Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.), **2005**, p.876.

INCROPERA, P. F.; DEWITT, D. P. *Fundamentos de transferência de calor e de massa*. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. **1992**, p.455.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo demográfico **2000**.

IGLESIAS, J. R. et al. Biomethanization of municipal solid waste in a pilot plant. *Water Research*, **34:447**, **1999**.

IPT- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS / CEMPRE – COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. *Lixo municipal*. Manual de Gerenciamento Integrado. 2ª ed., São Paulo-SP, **2000**, p.370.

ISA, Z. et al. Sulfate relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: microbiological aspects. *Applied and Environmental Microbiology*, **51:580**, **1986**.

KAPARAJU, P.; RINTALA, J. Anaerobic co-digestion of potato tuber and its industrial byproducts with pig manure. *Resources, Conservation and Recycling*, **43:175**, 2005.

KIN, M. et al. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs. thermophilic. *Water Research*, **36:4369**, 2002.

LABIB, F. et al. Anaerobic butyrate degradation fluidized-bed reactor. Effects of increased concentration of H₂ and acetate. *Environ. Sci. Technol.*, **26:369**, 1992.

LAPA, K. R. *Avaliação de desempenho do reator anaeróbico em batelada seqüencial (ASBR), contendo biomassa imobilizada em pedra pome, para tratamento de esgoto sanitário*. São Carlos, Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento, USP, **2003**. Tese de doutorado, 106p.

LEHNINGER, A. L. *Bioquímica: Catabolismo e a Produção da Energia das Ligações de Fosfato*. São Paulo: Edgard Blücher, **1976**, V.2, p.XII-XIV, Tradução da 2ª ed. Americana.

LEITE, V. D; POVINELLI, J. Emprego do balanço de massa na avaliação do progresso de digestão anaeróbia dos resíduos sólidos urbanos. *Anais do 19º congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental*, Foz do Iguaçu-PR, **1998**, V.único, p1.584-1.589.

LEITE, V. D; POVINELLI, J. Comportamento dos sólidos totais no processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos e industriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. **3:229**, 1999.

LEITE, V.D.; SOUSA, J.T.; LOPES, W.S.; PRASAD. S. Perfil Quali/quantitativo dos Resíduos Sólidos Urbanos no Estado da Paraíba. *VI Seminário Nacional de Resíduos Sólidos*. Gramado - RS, **2002**.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; FILHO, P. B.; PINTO, R. F.; CASTILHOS JR, A. B.; SOARES, H. M.; LIBÂNIO, P. A. C. Bioestabilização de resíduos sólidos orgânicos. In CASSINI, S. T. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento de biogás**. Rio de Janeiro: PROSAB, **2003**. 196p.

LEITE, V.D.; LOPES, W.S.; SOUSA, J.T.; PRASAD. S. Tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos com baixa concentração de sólidos, *Engenharia Sanitária e Ambiental*. **9: 280, 2004**.

LEITE, V.D; SILVA, S. A.; LOPES, W. S.; MESQUITA, E. M. N.; SOUSA, J. T. Taxa de produção per capita e composição física dos resíduos sólidos urbanos da cidade de Campina Grande – PB. João Pessoa – PB, **2006**. I Simpósio Nordeste de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES. 1CD-ROM.

LEITE, V.D; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD. S.; Silva, S. A. Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos. *Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*. **13:190,2009**.

LENS, P. N. L. et al. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Thecnology*, **28:41, 1998**.

LIMA, M. C. S. *Alternativa de tratamento biológico de resíduos líquidos de elevada carga poluidora*. Campina Grande-PB, Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, UFPB/UEPB, **2002**. Dissertação de mestrado, 72p.

LOPES, W. S. *Biodigestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos inoculados com rumem bovino*. Campina Grande-PB, Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, UFPB/UEPB, **2000**. Dissertação de mestrado, 72p.

LUNA, M.L.D. *Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos para pequenas comunidades*. Campina Grande-PB, Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, UFPB/UEPB, **2003**. Dissertação de mestrado, 53p.

MALAVOLTA, E. *Manual de química agrícola*. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, **1976**, v.1. Cap. 6, p.289.

MASSEY, M.L.; POHLAND, F.G. Phase separation of anaerobic stabilization by kinetic controls. *J. Water pollut. Control. Fed.* **50:2204, 1978**.

MATA-ALVAREZ, J. et al. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, **74:3, 2000**.

METCALF, E.; EDDY, M. *Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse*, 3^a ed, Nova York, Estados Unidos: McGraw-Hill, **1991**. p.1.334.

METCALF, E.; EDDY, M. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4^a ed. New York: McGraw-Hill, **2003**. p.1.820.

MODESTO, H. S. *Estudo de escala de reatores anaeróbios de batelada tratando resíduos sólidos orgânicos*. Campina Grande-PB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFPB, **2002**. Dissertação de mestrado, 77p.

MONOD, J. La technique de culture continue, theorie et applications. *Ann. inst. pasteur*, **79:390, 1948**.

MYINT, M. et al. Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis. *Water Research*, **41:323, 2007**.

MOSEY, F. E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science and Technology*, 15:209,**1983**.

MURTO, M. et al. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. *Journal of Environmental Management*, **70:101, 2004**.

NETO, W.S. Cinética de processos fermentativos. *In: Curso fermentation technology*. Florianópolis-SC, **1999**. p.27.

NOUR, E. A. A. *Tratamento de esgoto sanitário empregando-se reator anaeróbio compartimentado*. São Carlos, Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento, USP, **1996**. Tese de doutorado, 148 p.

OLIVEIRA, P. V. A. de, coord. *Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos*, Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, **1993**. 188p.

PEREIRA-RAMIREZ, O. et al. Avaliação de um reator UASB para o tratamento de efluentes da indústria de óleo de arroz. *Revista Brasileira de Agrociência*, **6:115, 2000**.

PICANÇO, A. P. *Influência da recirculação de percolado em sistemas de batelada de uma fase e híbrido na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos*. São Carlos, Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento, USP, **2004**. Tese de doutorado, 135p.

PINTO, R. O. *Avaliação da digestão anaeróbia na bioestabilização de resíduos sólidos orgânicos, lodos de tanques sépticos, dejetos suínos e lixiviado*. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFSC, **2006**. Tese de doutorado, 173p.

RAO, M. S. et al. Bioenergy conversion studies of the organic fraction of MSW: assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal. *Applied Energy*, **66:75**, 2000.

RAO, M. S.; SINGH, S. P Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimization. *Bioresource Technology*, **95:173**, 2004.

RATUSZNEI, S. M. et al. Influence of agitation rate on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Water Science and Technology*, **44:305**, 2001.

RIVARD et al. Anaerobic digestion of processed municipal solid waste using a novel high solids reactor: maximum solids levels and mixing requirements. *Biotechnology Letters*, **12:235**, 1990.

RIZK, M. C. et al. Anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste and sewage sludge. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **5:1**, 2007.

SCARLATO, F. C; PONTIN, J. A. *Do nicho ao lixo. Ambiente, sociedade e educação*. São Paulo: Editora Atual, 1992.

SALGADO, M. T. *Influência da variação da taxa de recirculação de percolado na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos*. São Carlos, Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento, USP, 2003. Dissertação de mestrado, 76p.

SAN, I; ONAY, T. T. Impacts of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **87: 259**, 2001.

SILVEIRA, B. I. *Cinética química das reações homogêneas*, São Paulo, SP: Edgard Blücher Ltda, **1996**, p.172.

SOSNOWSKI, P. et al. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Advances in Environmental Research*, **7(3):609, 2003**.

SOSNOWSKI, P. et al. Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Bioresource Technology*, **99:5731, 2008**.

STROOT, P. G. et al. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions – I. digester performance. *Water Research*, **35:1.804, 2001**.

TICM, Spanish Ministry of Tourism, Trade and Industry, **2007**. Spanish Royal Decree R.D. 661/2007, de 25 de Mayo, por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica régimen especial. BOE 126, 22846–22886 (in Spanish).

TIEDJE, J. M. Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. In: ZEHNDER, J. B. **Biology of anaerobic microorganisms**. New York: Wiley & Sons, **1988**.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. *Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente*. Campina Grande: Epgraf. **1994**, p.208.

VAZOLLER, R. F. Ecologia da digestão anaeróbia – Ênfase às bactérias metanogênicas. *Trabalho apresentado no seminário: Tratamento anaeróbio de resíduos*. EESC-USP, **1990**, Julho.

VEEKEN, A. et al. Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. *Journal of Environmental Engineering*, **126:1076, 2000**.

VICTORIA, R. L. PICCOLO, M. C.; VARGAS, A. A. T. O ciclo do nitrogênio. In: CARDOSO, E. J. B. N. et al. **Microbiologia do solo**. Campinas/SP, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, **1992**. p. 105-119.

VIEIRA, L.G.T. et al. Estimation of Intrinsic Kinetic Parameters in Immobilized Cell Systems for Anaerobic Wastewater Treatment. *Biotechnology Techniques*, **10:635, 1996**.

VON SPERLIG, M.(a) *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. 2ª ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG, **1996**, v.1, p.243.

VON SPERLING, M. *Princípios básicos do tratamento de esgotos*. Belo Horizonte: DESA-UFMG, **1996**, V.2, p.113.

VON SPERLIG, M. *Tratamento e destinação de efluentes líquidos da agroindústria*. Brasília: ABEAS; Viçosa: UFV, Departamento de Engenharia Agrícola, **1998**. 88 p.

WELCH, E. B.; LINDELL, T. *Ecological Effects of wastewater: applied limnology and pollutant effects*, 2nd. ed., Londres, E & FN SPON, **1992**. 425p.

WILKIE, A.C. et al. An economical bioreactor for evaluating biogas potential of particulate biomass. *Bioresource Technology*, **92:103, 2004**.

YADVIKA et al Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques – a review. *Bioresource Technology*, **95:103:2004**.

YANG, S. T.; GUO, M. Kinetics of methanogenesis from whey permeate in packed bed immobilized cells bioreactor. *Biotechnology Bioengineering*, 36:427, **1990**.

ZAIAT, M.; FORESTI, E. Method for estimating the kinetic of substrate degradation in horizontal-Flow anaerobic immobilized sludge reactor. *Biotechnology Techniques*, **11:315, 1997**.

ZHU, B. et al. Characteristics and biogas production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor. *Bioresource Technology*, **100:1.122, 2009**.

ANEXOS

8 - ANEXOS

8.1 – Resumo Estatístico

Na Tabela 8.1 é apresentado um resumo estatístico dos dados referentes aos parâmetros monitorados nas frações semi-sólidas afluentes e efluentes, ao longo das duas etapas do trabalho. São mostrados as médias aritméticas, mínimos, máximos e o desvio padrão populacional (s).

Tabela 8.1 Análises químicas e físicas realizadas nas frações semi-sólidas afluentes e efluentes do RAC.

Parâmetros	1ª Etapa				2ª Etapa											
	C ₁				C ₁				C ₂				C ₃			
	Mín.	Méd.	Máx.	s	Mín.	Méd.	Máx.	s	Mín.	Méd.	Máx.	s	Mín.	Méd.	Máx.	s
pH	4,98	5,24	5,83	0,3	4,05	5,25	7,94	1,07	4,20	5,54	7,36	1,13	4,34	5,76	7,07	0,98
AT(gCaCO ₃ /L)	9,2	10,2	15,0	1,5	1,4	6,4	15,8	4,5	1,2	8,3	15,3	5,2	3,0	10,1	15,5	4,7
AGV(gH-Ac/L)	10,1	12,8	14,6	1,4	3,1	6,9	10,6	1,6	4,6	8,0	10,9	1,8	5,5	8,8	12,3	1,8
AGV/AT	1,0	1,3	1,5	0,2	0,29	1,66	4,33	1,10	0,58	1,55	4,55	1,10	0,57	1,07	2,23	0,47
DQO _t (g/L)	77,6	128,1	169,2	30,4	15,2	34,3	75,4	10,9	15,2	34,3	68,3	9,6	19,3	36,9	66,2	11,0
DQO _s (g/L)	57,6	85,3	125,1	19,6	6,2	20,4	48,4	9,1	9,3	24,2	47,8	8,8	11,0	25,4	46,6	9,0
ST (g/L)	60,2	66,1	75,4	5,3	15,2	22,4	40,0	6,7	13,5	23,3	38,2	6,0	20,5	27,3	38,4	4,7
STV (g/L)	32,20	40,3	55,4	8,0	4,7	12,8	26,6	4,3	6,5	13,2	28,2	4,0	8,7	15,0	29,2	3,9
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	313,5	408,6	486,5	53,9	12,3	166,0	391,0	112,4	16,8	132,5	487,2	102,6	7,2	362,0	99,0	91,4
S ²⁻ (mg/L)	160,0	274,6	448,0	79,8	223,0	296,6	510,0	177,2	290,4	345,0	427,0	34,1	158,4	373,0	595,0	112,1
PT (mg/L)	458,6	498,0	528,8	22,5	65,4	120,3	190,4	24,9	81,8	120,9	225,0	31,2	99,9	144,3	227,5	29,2
P. Orto (mg/L)	325,5	348,2	378,7	15,5	39,0	87,7	122,0	22,4	68,0	104,3	198,0	31,5	81,2	118,4	149,3	20,5
NTK (mg/L)	364,0	751,6	1.111,6	278,0	162,0	392,8	632,6	126,1	270,5	569,6	1.042,0	221,1	500,8	754,5	999,2	173,8
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	122,4	294,7	487,0	114,7	115,3	746,0	303,5	174,2	115,3	314,9	581,3	126,7	106,8	358,6	598,5	119,6
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0,150	0,849	1,150	0,4	0,012	1,181	0,323	0,3	0,002	0,357	1,454	0,4	0,001	0,315	1,205	0,4
NO ₃ ⁻ (mg/L)	20,6	30,0	39,5	5,4	0,7	10,4	27,1	6,6	2,6	10,9	26,0	6,8	3,3	10,6	28,5	7,2