

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

Leonardo Pinheiro Bezerra

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA *ON LINE*, PARA A
AQUISIÇÃO DE PARÂMETROS DE PROJETOS DE REATORES
ANAERÓBIOS

CAMPO GRANDE, MS
2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

Leonardo Pinheiro Bezerra

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA *ON LINE*, PARA A
AQUISIÇÃO DE PARÂMETROS DE PROJETOS DE REATORES
ANAERÓBIOS

Dissertação apresentada para obtenção do grau de mestre
no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias
Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do
Sul, na área de Saneamento Ambiental e Recursos
Hídricos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide

Co – Orientador: Prof. Dr. Marc Árpád Boncz

Aprovada em: 19 de novembro de 2007

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide
Orientador - UFMS

Prof. Dr. Marc Árpád Boncz
Co – Orientador -UFMS

Profª Drª. Paula Loureiro Paulo
UFMS

Prof. Dr. Gilson Arimura Arima
UCDB

CAMPO GRANDE, MS
2007

Bezerra, Leonardo Pinheiro

Desenvolvimento de um sistema *on line*, para a aquisição de parâmetros de projetos de reatores anaeróbios / Leonardo Pinheiro Bezerra – Campo Grande, 2007.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2007.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide

Co-orientador: Prof. Dr. Marc Àrpárd Boncz

DEDICATÓRIA

Às mulheres maravilhosas,
presentes em minha vida:

Cleuza, minha mãe tão querida.

Minhas irmãs e companheiras,
Melissa e Vanessa.

E minha amada Jolene, por sua
doçura e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Ao professor, Dr. Carlos Nobuyoshi Ide, pela orientação, quase paterna, ao longo dos sete anos de vida acadêmica.

Ao professor, Dr. Marc Àrpárd Boncz, pela orientação e dedicação fiel ao projeto de pesquisa e à minha dissertação.

À professora, Dr^a Paula Loureiro Paulo, pelo auxílio em todos os momentos críticos.

Aos bolsistas de iniciação científica, ligados ao grupo de pesquisa da professora Paula que, de forma exaustiva, realizaram as análises em laboratório.

Em especial, aos bolsistas Alexandre Maximovitch e Adriana Braga, pelo esforço e dedicação manifestados além do esperado.

Aos funcionários do LAQUA pelo auxílio nas análises, em especial, ao professor Me. José Luiz Gonçalves e aos técnicos do laboratório, Marcelo e Cristina.

À FUNDECT pelo financiamento do projeto e bolsa concedida e seus funcionários, pela paciência e dedicação, demonstradas por esse projeto.

Ao Departamento de Hidráulica e Transportes da UFMS pelo suporte físico ao projeto e aos seus professores e pesquisadores, que são o alicerce da excelência em pesquisa na UFMS.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Características físicas e socioeconômicas de Mato Grosso do Sul.....	4
3.2. Agroindústrias de Mato Grosso do Sul.....	4
3.3. Características dos efluentes brutos gerados pelas agroindústrias de interesse na pesquisa.....	6
3.4. Etapas da digestão anaeróbia ocorridas em um UASB.....	7
3.5. Características de reatores UASB e monitoramento de suas condições de equilíbrio.....	9
3.5.1. Alcalinidade, acidez e pH.....	11
3.5.2. Potencial de oxi-redução (ORP).....	14
3.5.3. Carga Orgânica Volumétrica (COV).....	16
3.5.4. Produção de biogás em reatores.....	17
3.5.4.1. Produção de CH ₄	19
3.5.4.1.1. Atividade Metanogênica específica (AME).....	21
3.5.4.2. Produção de CO ₂	22
3.5.5. Temperatura.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1. Levantamento do potencial de degradabilidade de efluentes das principais agroindústrias do Estado de MS, pelo teste de Atividade Metanogênica Específica (AME).....	25
4.1.1. Tratamento do lodo para inoculação.....	26
4.1.2. Teste de AME.....	27
4.1.2.1. Leituras de gases pelo Método da Medição Direta do Volume de Metano.....	29
4.1.2.2. Testes em bateladas.....	30
4.1.2.3. Tratamentos dos dados obtidos pelo AME.....	31
4.2. Desenvolvimento do sistema de monitoramento <i>on line</i> de um reator UASB.....	32
4.2.1. Estrutura de aquisição de dados <i>on line</i>	35
4.2.1.1. Software de monitoramento <i>on line</i>	37
4.2.2. Teste de calibração do sistema de monitoramento <i>on line</i>	39
4.2.3. Tratamento estatístico dos dados <i>on line</i> e <i>off line</i>	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1. Atividade metanogênica específica.....	42
5.1.1. Efluente de Farinheira (manipueira).....	42
5.1.2. Efluente de curtume.....	43
5.1.3. Efluente de Destilaria.....	45

5.1.4. Efluente de Frigorífico.....	46
5.2. Monitoramento <i>off line</i> do reator UASB	47
5.2.1. Eficiência do sistema de medição de vazão de CH ₄	47
5.2.2. Resposta do sistema de monitoramento às mudanças de operação do reator UASB.	49
5.2.2.1. Período 1	49
5.2.2.2. Período 3	51
5.2.2.3. Período 5	52
5.2.2.4. Período 6	53
5.2.2.5. Período 8	54
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
APÊNDICE A	69
APÊNDICE B	70

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1	Etapas metabólicas e os cinco grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	8
FIGURA 3.2	Desenho esquemático de um reator UASB.....	10
FIGURA 3.3	A importância do bicarbonato no efeito do tamponamento.....	13
FIGURA 3.4	Variação de ORP nas diferentes condições de operação do reator.....	15
FIGURA 3.5	Comportamento de um reator UASB quando submetido à uma sobrecarga orgânica.....	17
FIGURA 3.6	Comportamento da produção de biogás com sobrecarga orgânica.....	18
FIGURA 3.7	Tempo de incubação e produção de CH ₄ com 1,97gSTV.L ⁻¹ de lodo de reator de efluentes de conservas vegetais.....	21
FIGURA 3.8	Determinação gráfica da taxa máxima de produção de metano.....	22
FIGURA 4.1	Ativação do lodo para o teste de AME.....	27
FIGURA 4.2	Agitador da marca Nova Ética (mod. 109), adaptado com controle de temperatura, para o teste de AME.....	29
FIGURA 4.3	Leitura da produção de CH ₄ pelo método da medição direta do volume de metano.....	30
FIGURA 4.4	Vista frontal do reator UASB.....	33
FIGURA 4.5	Esquematização da estrutura de aquisição de dados.....	34
FIGURA 4.6	Medidores de vazão de biogás e concentração de CO ₂	36
FIGURA 4.7	Medidor de vazão de biogás.....	36
FIGURA 4.8	Sistema de monitoramento <i>on line</i>	37
FIGURA 4.9	Interface do Software “Guardian”.....	38
FIGURA 4.10	Interface de calibração do medidor de pH do reator UASB.....	39
FIGURA 5.1	Teste de AME com efluente de farinha.....	42
FIGURA 5.2	Teste de AME com efluente de curtume.....	44
FIGURA 5.3	Teste de AME com efluente de destilaria.....	45
FIGURA 5.4	Teste de AME com efluente de frigorífico.....	46

FIGURA 5.5	Variações dos parâmetros <i>on line</i> no período 1.....	50
FIGURA 5.6	Variações dos parâmetros <i>on line</i> no período 3.....	51
FIGURA 5.7	Variações dos parâmetros <i>on line</i> no período 5.....	53
FIGURA 5.8	Variações dos parâmetros <i>on line</i> no período 6.....	54
FIGURA 5.9	Variações dos parâmetros <i>on line</i> no período 8.....	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1	Parque agroindustrial de Mato Grosso do SUL.....	5
TABELA 3.2	Evolução do consumo industrial de energia elétrica em mWh, no setor agroindustrial.....	5
TABELA 3.3	Equivalência energética de biogás.....	6
TABELA 3.4	Características físico-químicas de efluentes de atividades agroindustriais.....	7
TABELA 3.5	Influência da temperatura na produção de biogás usando TRH usual, tomando como partida 1 kg de sólidos voláteis de lodo.....	24
TABELA 4.1	Solução de nutrientes.....	26
TABELA 4.2	Teste de batelada para determinação da atividade metanogênica específica (AME).....	31
TABELA 4.3	Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos monitorados <i>off line</i> ...	40
TABELA 4.4	Parâmetros físico-químicos monitorados <i>on line</i>	40
TABELA 4.5	Testes de sobrecarga orgânica e variação de substrato.....	41
TABELA 5.1	Produção teórica de CH ₄ e produção CH ₄ e CO ₂ , obtida pelo sistema <i>on line</i> , em períodos de recirculação.....	48
TABELA 5.2	Resultados médios dos parâmetros físico-químicos, monitorados <i>off line</i>	49
TABELA A.1	Cálculos de atividade metanogênica específica para efluentes de farinha, curtume, destilaria de álcool e frigorífico.....	70
TABELA B.1	Correlação dos parâmetros monitorados, segundo o coeficiente de correlação de Pearson.....	71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AB – Alcalinidade Bicarbonato
AGV – Ácidos Graxos Voláteis
AME – Atividade Metanogênica Específica
AT – Alcalinidade total
AV – Acidez Volátil
CCET – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
CHV – Carga Hidráulica Volumétrica
CNTPT – Condições Normais de Temperatura e Pressão
COV - Carga Orgânica Volumétrica
DHT – Departamento de Hidráulica e Transporte
DQO – Demanda Química De Oxigênio
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
FAMASUL – Federação da Agricultura e Pecuária de Mato Grosso do Sul
FIEMS – Federação das Indústrias do Estado de Mato Grosso do Sul
FUNDECT – A Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LAQUA – Laboratório de Qualidade Ambiental
O&G – Óleos e Graxas
ORP – Oxidation Reduction Potential (Potencial de Oxidação e Redução)
SEMAC – Secretaria de Estado do Meio Ambiente, das Cidades, do Planejamento, da Ciência e Tecnologia
SEPROD - Secretaria de Estado da Produção
SV – Sólidos Voláteis
STV – Sólidos Totais Voláteis
THR – Tempo De Retenção Hidráulica
UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo)
UFMS – Universidade Federal de Mato Grosso Do Sul
USB – Universal Serial Bus

RESUMO

BEZERRA, L.P. (2007). *Desenvolvimento de um sistema on line para a aquisição de parâmetros de projetos de reatores anaeróbios*. Campo Grande, 2007. 71p. Dissertação (Pós-graduação em Tecnologias Ambientais) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

O presente estudo avaliou a resposta do monitoramento *on line* de um reator anaeróbio, de fluxo ascendente e manta de lodo em escala de bancada, com volume útil de 40L, operando em regimes sucessivos de estresse e recuperação. O monitoramento *on line* foi realizado com sensores de ORP, pH, CO₂ e T, juntamente com análises de DQO, Alcalinidade Total e Acidez Volátil no monitoramento *off line* do reator. O software “Guardian” foi desenvolvido com a tarefa de monitorar o sistema e realizar calibrações, auxiliado pelo operador. Para os testes do reator, foi realizada a escolha do efluente através do teste de atividade metanogênica específica (AME) para os efluentes das indústrias de farinha, curtume, destilaria e frigorífico. O efluente de farinha apresentou o maior potencial de estresse para a atividade metanogênica, com possibilidade de recuperação, utilizando bicarbonato de sódio como suplementação de alcalinidade. O AME do efluente de farinha com bicarbonato de sódio foi de 0,33 gDQO.gSTV⁻¹.d⁻¹. Os testes realizados no reator foram divididos em oito períodos, dos quais foram discutidos, no presente estudo, os períodos 1, 3, 5, 6, 8 por apresentarem melhores condições de análises. No período cinco foi realizado um teste, utilizando acetato de sódio como substrato para a realização do balanço de DQO_{consumida} e CH₄_{produzido}, captado pelo monitoramento *on line*. O balanço não foi conclusivo, pois o sistema captou apenas 72,7% de CH₄ da produção teórica prevista para esse tipo de substrato. Nos testes consecutivos de estresse e recuperação, o sistema de monitoramento *on line* apresentou um quadro de operação do reator, similar ao estado vigente. O monitoramento de ORP e pH apresentou retardo nas respostas de estresse, sofrido pelo reator, sendo o monitoramento da produção CO₂, o mais representativo nas respostas, antecipando-se aos resultados de ORP e pH.

Palavras-Chaves: estresse em reator UASB, digestão anaeróbia, atividade metanogênica específica.

ABSTRACT

BEZERRA, L.P. (2007). *Development of an on-line system for the acquisition of project parameters for anaerobic bioreactor. Campo Grande – MS, Brazil, 2007. 71p. Dissertation (MSc in Environmental Technology) – Federal University of Mato Grosso do Sul.*

The work presented here studies the responses observed during on-line monitoring of a lab scale (40 liter) Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor operating in intermittent regimes of stress and recovery. The on-line monitoring was carried out using sensors for ORP, pH, temperature, CO₂, Turbidity and biogas flow, supplementing offline measurements of COD, Total Alkalinity and VFAs. The software package called “Guardian” was developed for monitoring the system and to permit manually calibrating measurements. For the tests with the UASB reactor to be carried out, batch experiments (Specific Methanogenic Activity Tests) were performed testing the anaerobic digestion of effluents of a cassava processing plant, a tannery, a distillery and a slaughterhouse. The effluent of the cassava processing showed the most stress-generating, but, recoverable using sodium bicarbonate, response. The methanogenic activity test with the cassava processing effluent, using addition of sodium bicarbonate, showed a degradation rate of 0,33 gCOD.gVSS⁻¹.d⁻¹. The tests carried out with the reactor were divided in 8 periods, of which 5 are discussed here for showing the best results. In one period, a test to verify the closing of the COD balance over the reactor using the biogas monitoring was carried out using sodium acetate as the sole substrate. The test however was not conclusive as only 72,7% of the supplied COD was accounted for. In successive stress and recovery tests the on-line monitoring system identified operational conditions comparable to those identified by off-line measurements. The monitoring of ORP and pH showed a delay in identifying stress of the reactor, and the monitoring of the CO₂ concentration in the biogas turned out to be the most representative indicator, anticipating results of the ORP and pH measurements.

Keywords: UASB reactor stress, anaerobic digestion, specific methanogenic activity tests.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a maioria das estações de tratamento de efluentes industriais utiliza lagoas de estabilização, por possuírem baixo custo de implantação e manutenção. Contudo, nos últimos anos houve um crescimento, no uso de reatores anaeróbios do tipo Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB), devido às suas diversas vantagens, como baixa produção de lodo, baixo consumo energético e alta produção de metano, associada às características do efluente.

O UASB pode receber altas cargas orgânicas volumétrica (COV), próximas de $15 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (CHERNICHARO, 2007), isso torna o seu uso viável para efluentes com altas concentrações de matéria orgânica, características de efluentes de agroindústrias.

O Estado de Mato Grosso do Sul possui uma grande atividade agropecuária que, ao se desenvolver, acaba por alavancar o crescimento industrial no setor agroindustrial. Nos últimos anos, o Estado tem expandido seu setor agroindustrial por várias de suas regiões, representando uma forte fonte de possíveis poluições dos recursos hídricos.

Visando à proteção e manejo sustentável desses recursos hídricos, as leis ambientais se tornam cada vez mais restritivas, relativamente aos lançamentos de efluentes em corpos receptores; assim como se tornam mais restritivos os usos desses recursos hídricos em todo o país.

A eficiência de determinado processo de tratamento está diretamente ligado à qualidade de monitoramento e operação desse sistema. A manutenção de reatores UASB requer um monitoramento preciso, pois, no tratamento de efluentes de agroindústrias, o sistema está susceptível a constantes choques quer seja de natureza hidráulica, quer seja de natureza orgânica.

Neste contexto, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas no uso de monitoramento, *on line*, de reatores aeróbios e anaeróbios, pois os parâmetros monitorados, segundo os pesquisadores, refletem o seu estado de operação.

No monitoramento de reatores UASB, parâmetros obtidos *off line* são os mais usuais, principalmente o consumo de DQO pelo reator e a relação AV/AT dentro do reator. Parâmetros que podem ser adquiridos *on line* como ORP, pH, temperatura, produção de biogás e concentração de CO_2 e CH_4 no biogás são muito importantes no monitoramento de reatores UASB. Apesar de serem menos precisos quanto ao estado de estabilidade dentro do

reator, os parâmetros *on line* podem ser obtidos, instantaneamente, após a ocorrência de algum distúrbio físico-químico ou biológico.

O presente trabalho avaliou a possibilidade do uso dessa tecnologia, a aquisição de dados *on line* no monitoramento de um reator UASB, em escala de bancada, para o tratamento de efluente de indústria farinheira sob o efeito de choques orgânicos e hidráulicos, para determinar a aderência do sistema de monitoramento *on line* na descrição do estado de funcionamento do reator UASB.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Objetiva-se a construção de um sistema de aquisição de dados *on line*, através de sensores, com o auxílio de um programa computacional, que permita auxiliar no monitoramento do estado de operação de um reator UASB.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar a biodegradabilidade e fatores limitantes, em processos anaeróbios, dos efluentes de atividades agroindustriais do Estado de Mato Grosso do Sul (Farinheira; Curtume; Frigorífico e Destilaria de álcool), de interesse para o projeto, através de testes de AME.
- Calibrar os sensores do sistema de monitoramento *on line*, para se tornar o mais representativo possível, do estado de operação de um reator UASB.
- Verificar a capacidade do sistema *on line*, na determinação do estado de operação do reator UASB e o tempo de resposta do sistema, perante o início de um estresse.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Características físicas e socioeconômicas de Mato Grosso do Sul

Mato Grosso do Sul é um dos Estados que compõe a região Centro-Oeste, possui 78 municípios e 88 distritos em uma área de 357.124,96 km². (Mato Grosso do Sul, 2004a). O Estado conta com uma população de 2.264.468 habitantes e uma densidade demográfica em torno de 6,34 hab/km², estimativa feita para 2005 (BRASIL, 2004a). O Estado de Mato Grosso do Sul divide-se, basicamente, em duas grandes bacias hidrográficas: a do Paraná, a Leste e a do Paraguai, a Oeste. O clima do Estado pode ser dividido em duas classificações gerais: clima tropical úmido, com estação chuvosa no verão e seca no inverno e clima mesotérmico úmido, sem estiagem (Mato Grosso do Sul, 2004c).

A economia do Estado (dados de 2003) baseia-se, principalmente, em:

- Pecuária (Brasil, 2004b) - Com 24.715.372 cabeças de bovinos, Mato Grosso do Sul tem o maior rebanho do País. O setor de suínos apresenta 838.026 cabeças. A produção de leite de vaca foi de 491.098.000 litros.
- Agricultura (Brasil, 2004c) – Principalmente soja (3.282.705 t), trigo (197.325 t), cana de açúcar (9.572.305 t) e mandioca (491.195 t).

3.2. Agroindústrias de Mato Grosso do Sul

De acordo com Bezerra *et al.* (2002), das características vocacionais da economia de Mato Grosso do Sul, as agroindústrias sobressaem-se entre as demais atividades industriais implantadas no Estado. Dentre essas, destacam-se os frigoríficos, os curtumes, os abatedouros de aves, as fábricas de óleos vegetais (soja), os laticínios, seguidos pelas destilarias de álcool, fecularias, fabricantes de ração animal e moinhos de trigo.

Segundo dados de Mato Grosso do Sul (2004c), o parque industrial do Estado é constituído, basicamente, por quatro pólos em fase de expansão e consolidação, que podem ser assim distribuídos: Pólo industrial de Campo Grande com segmentos industriais de frigoríficos, lácteos, farinhas, farelos e óleos, curtumes, indústrias de madeira, mobiliária, vestuário etc., liderado pelos municípios de Campo Grande, Terenos e Sidrolândia; Pólo industrial de Dourados, com indústrias de farelo e óleos vegetais, frigoríficos (carne bovina, aves e suínos), indústria do álcool e do açúcar, erva-mate, têxtil, curtumes, beneficiamento de arroz etc., destacando os municípios de Dourados, Fátima do Sul, Itaporã e Rio Brillhante;

Pólo industrial de Três Lagoas, com indústria frigorífica, láctea, biscoitos, cerâmica, embalagens, álcool e açúcar, curtume, indústrias de bebidas e de madeira etc., com maior expressão nos municípios de Três Lagoas, Paranaíba e Aparecida do Taboado e Pólo Industrial de Corumbá, com indústria extrativa mineral, indústria de cimento, calcário, láctea, frigorífica e estaleiros, nos municípios de Corumbá, Ladário, Bodoquena e Aquidauana.

As agroindústrias de interesse possuem um grande parque industrial no Estado de Mato Grosso do Sul, como pode ser visto na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Parque agroindustrial de Mato Grosso do Sul.

Tipologia	Unidades industriais
Curtumes	Wet-blue: 9
Farinheiras/Fecularias	Indústria de Fécula: 13
Matadouros/Frigoríficos	Bovinos: 35
	Suínos: 3
	Aves: 7
	Pequenas unidades: 37 (entre suínos e bovinos)
Destilarias de álcool	Implantadas: 11
	Em implantação: 31
	Em negociação: 28

Fonte: Adaptado de FIEMS (2007); Mato Grosso do Sul (2004c).

O consumo de energia elétrica pelo setor agroindustrial tem aumentado nos últimos anos, como pode ser observado na Tabela 3.2, a seguir.

TABELA 3.2 - Evolução do consumo industrial de energia elétrica em mWh, no setor agroindustrial.

Gênero de Atividade	2001	2002	2003
Couros e Peles	12.354	12.666	13.480
Produtos Alimentares	261.303	294.878	298.684

Fonte: Adaptado de Mato Grosso Do Sul (2004d).

O custo com o consumo de energia elétrica pode ser um atrativo a mais no uso de reatores UASB, onde sua principal característica é a produção de biogás, com alta concentração de metano. O biogás pode substituir outras fontes energéticas, como pode ser observado na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 – Equivalência energética de biogás.

Fonte de energia	Consumo	Consumo de biogás equivalente (m ³)
Óleo diesel	1 litro	1,80
Óleo combustível	1 litro	2,00
Petróleo médio	1 litro	1,81
Álcool combustível	1 litro	1,26
Lenha	1 quilo	0,65
Carvão vegetal	1 quilo	1,36
Energia elétrica	1 kWh	0,70

Fonte: Adaptado de Comastri F° (1981).

3.3. Características dos efluentes brutos gerados pelas agroindústrias de interesse na pesquisa.

A caracterização de um efluente industrial (Görgün *et al.*, 1999) se torna significativa quando for relacionada ao processo produtivo da indústria. Confiar na avaliação da qualidade do efluente final, através de pesquisa analítica, pode gerar uma imagem local que, às vezes, se mostra totalmente equivocada. Como a característica do efluente é totalmente dependente do esquema de produção na fábrica, apresentam variações com o tempo. Um método, muito mais confiável, é o de projetar e criar um banco de dados estruturado no inventário ambiental da indústria, incluindo categorização industrial junto com o perfil da poluição, numericamente relacionado à atividade e produção industrial. Esses bancos de dados podem então, fornecer os parâmetros mais significantes do fluxo de efluente, em termos de uma unidade selecionada de produção (m³ de esgoto; kg de DQO por tonelada de produto).

A poluição, de origem agroindustrial, é um dos principais fatores responsáveis pela degradação dos recursos hídricos no Estado de Mato grosso do Sul. O termo agroindústria é utilizado para reunir um significativo grupo de atividades industriais baseado em produtos da agropecuária, envolvendo inúmeras indústrias, tais como o de esmagamento de soja, açúcar e álcool, matadouro/frigorífico, curtume, polpa e papel, laticínio etc. Apesar da maioria dos efluentes da agroindústria ser compatível com os diferentes tipos de tratamento biológico, o uso de lagoas de estabilização é o sistema de tratamento preferido por projetistas e industriais do Estado. Entretanto, os sistemas mais antigos implantados, não têm apresentado um bom desempenho, por uma série de razões. Uma delas é a ausência de informações sobre os dados primários, passando pela caracterização dos efluentes a serem tratados, ausência de parâmetros de projeto e estudos de tratabilidade (Bezerra *et al.*, 2002).

Para determinar o tipo de tratamento de um determinado efluente, precisa-se conhecer a concentração de matéria orgânica presente, assim como a composição de elementos que possam ser tóxicos ou inibidores de uma determinada etapa do processo de degradação do efluente. Na Tabela 3.4 podem ser observados valores de concentração de parâmetros físico-químicos de interesse nos efluentes em estudo.

TABELA 3.4 - Características físico-químicas de efluentes de atividades agroindustriais.

Tipologia industrial	Parâmetros de interesses	Fonte
Matadouro/Frigorífico	DQO: 3900 a 7000 mgO ₂ .L ⁻¹ Alcalinidade: 360 a 512 mgCaCO ₃ .L ⁻¹	Aguilar <i>et al.</i> (2002).
Curtume	DQO: 3000 a 10000 mgO ₂ .L ⁻¹ Sulfato: 2500 mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹ pH: 7,5	Reemtsma & Jekel (1997); SAUER (2006)
Farinheira e Fecularia (Manipueira)	DQO: 69000 A 78000 mgO ₂ .L ⁻¹ Alcalinidade: 2300 a 3300 mgCaCO ₃ .L ⁻¹ Acidez Volátil: 3100 a 4500 mg CH ₃ COOH.L ⁻¹	Fernandes Jr & Cereda (1996)
Destilaria de álcool (vinhoto – mosto do caldo de cana)	DQO: 25000 a 33000 mgO ₂ .L ⁻¹ pH: 4.0 a 6.0 Sulfato: 600 a 760mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹	Akarsubasi <i>et al.</i> (2006); Prada <i>et al.</i> (1998)

3.4. Etapas da digestão anaeróbia ocorridas em um UASB

Segundo Steyer (2006), a digestão anaeróbia é um processo dividido em várias etapas, onde o material orgânico complexo é convertido em compostos mais simples, sem o uso do oxigênio e nitrato comoceptor final de elétrons. A digestão anaeróbia está presente no ecossistema, pois está envolvida em muitos ciclos bioquímicos de materiais orgânicos. A digestão anaeróbia pode ser considerada uma das mais antigas tecnologias de tratamento de águas residuárias, sendo largamente utilizada no final do século 19.

A digestão anaeróbia tem a vantagem da baixa produção de lodo (Chernicharo, 2007), cerca de 5 a 10 vezes menor que os processos aeróbios de tratamento de efluentes (Steyer, 2006) e tem a capacidade de degradar efluentes com altas concentrações de matéria orgânica e com baixo consumo de energia, pois não necessita de aeração (Lettinga, 1998). A digestão anaeróbia ainda possui a vantagem de proporcionar uma fonte de energia, que é o biogás produzido, como metano e hidrogênio (Steyer, 2006).

As etapas da digestão anaeróbia e os microrganismos atuadores podem ser observadas na Figura 3.1.

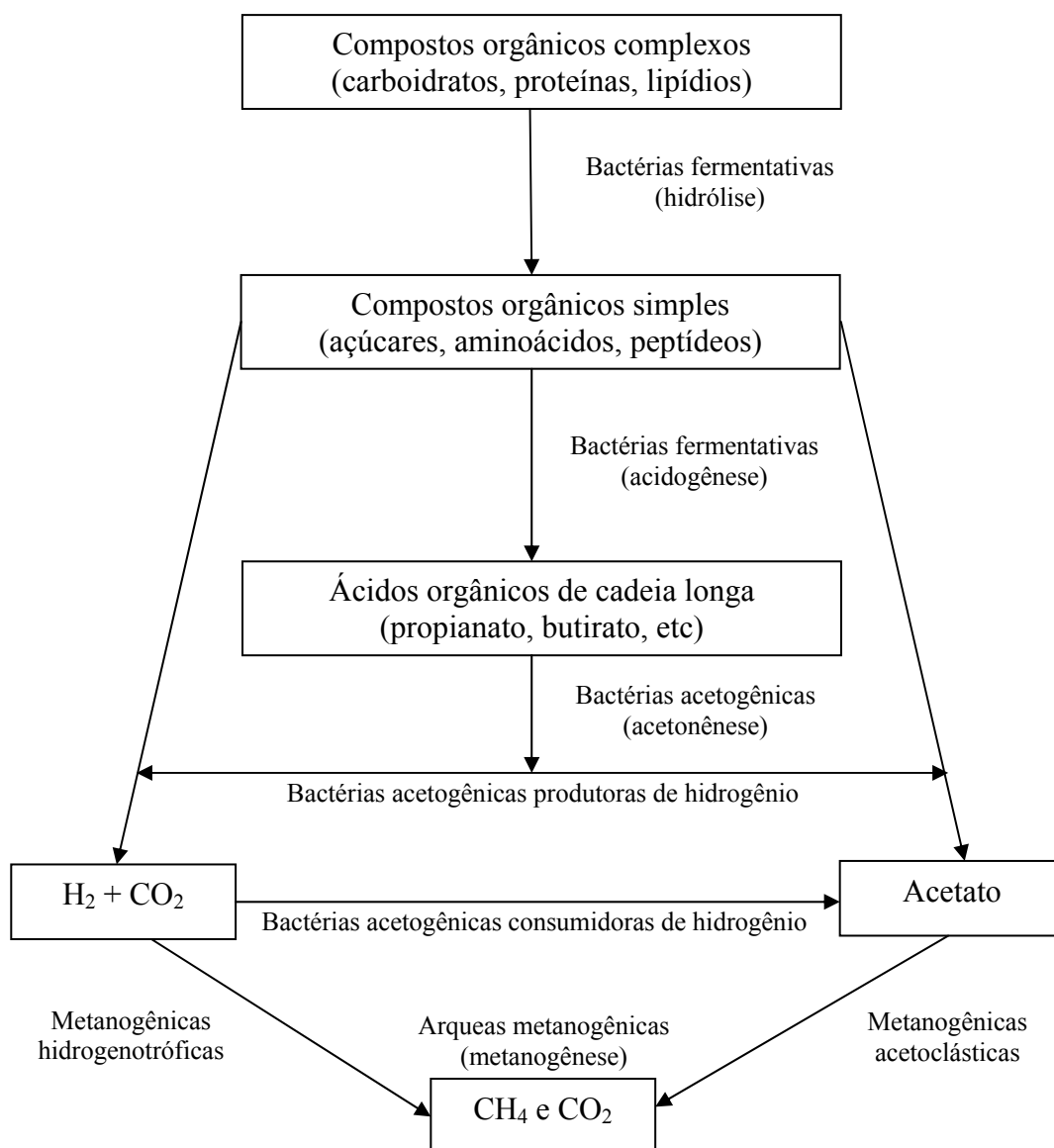


FIGURA 3.1: Etapas metabólicas e os cinco grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007); Lettinga *et al.* (1998).

As comunidades de microrganismos, presentes no reator, devem ser mantidas no sistema em equilíbrio, proporcionado o consumo de ácidos voláteis pelas arqueas metanogênicas hidrogenotróficas e acetoclásticas, na mesma velocidade que são produzidos (Chernicharo (2007); Moosbrugger *et al.* (1993)).

3.5. Características de reatores UASB e monitoramento de suas condições de equilíbrio

O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo foi desenvolvido na Holanda na década de 70 e começou a ser largamente utilizado, na década de 80. O reator UASB foi idealizado pelo Professor Gatzke Lettinga da Universidade de Wageningen e outros colaboradores, possuindo uma unidade de fluxo ascendente, que possibilita o transporte das águas residuárias, através de uma região que apresenta alta densidade de lodo, com elevada atividade anaeróbica (Chernicharo (2007); Gaspar (2003) e Lettinga (1984)).

O UASB não contém nenhum tipo de material suporte, possui apenas um dispositivo de separação de gases e sólidos, localizado abaixo do decantador interno, sendo os dois localizado na parte superior do reator (Chernicharo, 2007). As características hidráulicas de escoamento e também da natureza desse lodo, juntamente, com o dispositivo de separação de fases, possibilita, que uma grande quantidade de lodo anaeróbio, permaneça no sistema, por um tempo maior, que o tempo de retenção hidráulica (Chernicharo, 2007; Lettinga, 1984) e facilita que a estabilização da matéria orgânica ocorra, em todas as zonas de reação, sendo misturado pelo fluxo ascensional do esgoto e das bolhas de biogás (Chernicharo, 2007).

Os reatores anaeróbios têm sido largamente aplicados para o tratamento de resíduos sólidos, incluindo culturas agrícolas, dejetos de animais, lodos de ETEs e lixo urbano, estimando-se que milhões de digestores anaeróbios, tenham sido construídos em todo o mundo, com esse propósito. A digestão anaeróbia também tem sido muito aplicada, para o tratamento de efluentes de indústrias como: abatedouros e frigoríficos, produção de álcool, processamento de batatas, cervejarias, produção de amido, processamento de café, curtumes, produção de fermento, processamento de frutas, laticínios, produção de refrigerantes, processamento de peixes, produção de açúcar, produção de vinho e processamento de vegetais (Chernicharo, 1997). Dentre os diversos tipos de reatores anaeróbios utilizados, o reator UASB é o mais utilizado, industrialmente, no Brasil (Castro *et al.*, 2005),

A configuração de um reator UASB pode ser observada na Figura 3.2, onde se notam os defletores de gases que ordenam a ascensão dos mesmos.

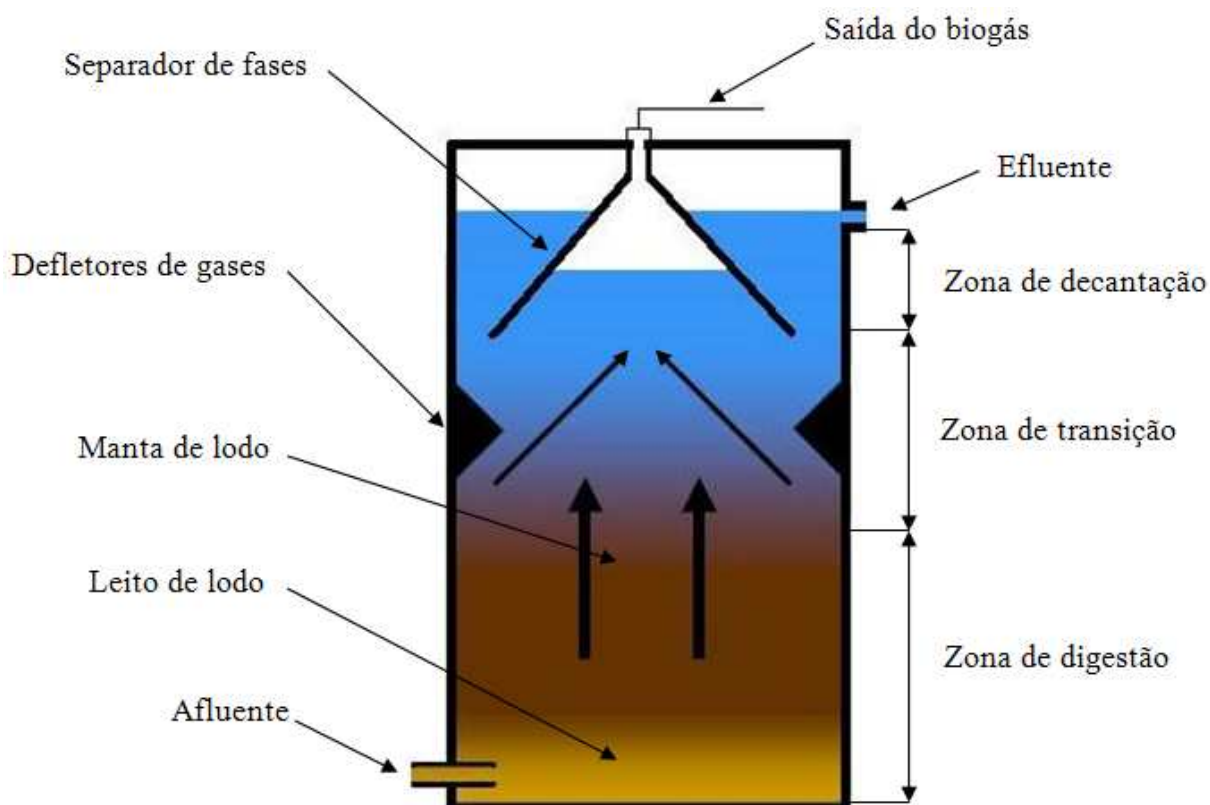


FIGURA 3.2 - Desenho esquemático de um reator UASB.
 Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007); GTZ/TBW (2001).

O bom funcionamento das estações de tratamento biológico de efluentes só pode ser alcançado se o operador conhecer a dinâmica dos processos e encontrar as melhores decisões, para solucionar eventuais desvios à normalidade (Costa, 2005). Em particular, a estabilidade de reatores anaeróbios durante distúrbios, sejam eles devido a choques de carga orgânica, hidráulica, presença de compostos tóxicos ou a ausência de nutrientes, é um dos aspectos mais importantes, para o sucesso operacional de sistemas de tratamento de esgoto (Chernicharo & Aquino, 2005). O monitoramento e controle dos processos visam à manutenção de condições ótimas e estáveis, procurando assegurar um melhor desempenho destes sistemas (Costa, 2005).

Os processos da digestão biológica em biodigestores podem ser monitorados, usando diversos parâmetros, medidos na fase líquida. Muitos estudos utilizam sensores de pH no monitoramento do estado de equilíbrio do reator (Arima (2005); Carrasco *et al.* (2003); Pires *et al.* (2006) e Steyer *et al.* (2006)). Estudos também foram feitos monitorando o ORP, onde os autores encontraram faixas de ORP específicas para os estados de fermentação acidogênica, metanogênica e as fases aeróbias (Arima (2005); Atlas & Bartha (1987); Barajas

et al. (2002); Belli F^o *et al.* (2001); Huang *et al.* (2000); Oliveira *et al.* (1993); Rouger (1987); Sérvulo (1991); Sutton *et al.* (2004) e Postgate (1980)).

O uso de sensores de temperatura nos processos anaeróbios é muito empregado, pois a temperatura tem grande influência, no grau de atividade dos microrganismo e na solubilidade dos gases na fase líquida (Chernicharo (2007); Imhoff (1966); Peres (1982); Sayed *et al.* (1987) e Souza (1984)).

Muitos estudos estão sendo feitos para a automação de sistemas de tratamento de efluentes, buscando definir quais parâmetros são mais representativos. A automação promove um monitoramento mais eficiente, em relação à obtenção de respostas mais rápidas às variações das características do sistema. Porém não substitui os parâmetros como DQO, DBO, AME, Acidez Volátil e Alcalinidade, que podem fornecer, com exatidão, o estado funcional do digestor.

Os pesquisadores, no estudo de monitoramento *on line* de biodigestores, tendem a se concentrarem no monitoramento de parâmetros que possam ser obtidos com sensores e medidores, para obtenção, quase imediata, do comportamento das reações ocorridas nos biodigestores. Os parâmetros que mais apresentaram correlação com o estado dos biodigestores foram os de biogases produzidos. Esses estudos influenciaram nas escolhas dos parâmetros a serem monitorados na presente pesquisa.

3.5.1. Alcalinidade, acidez e pH

Pode-se operar um reator UASB, com desempenho satisfatório na faixa de pH entre 6,5 e 8,5 (Loehr, 1984 citado por Iamamoto *et al.*, 2002) ou 6,5 e 7,5 (Ramjeawon, 2001). Na faixa de 6,0 e 7,5, o pH é controlado pela capacidade tampão do sistema relacionada ao equilíbrio dos carbonatos, representado principalmente, pela alcalinidade devido ao bicarbonato a qual é determinante para a estabilidade da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos (Chernicharo, 2007). Porém, no início do estresse no reator, o pH do efluente, não varia tão rapidamente (Foresti (1999), para se ter um estado de estresse, definido para o reator.

As bactérias acidogênicas podem se mostrar bastante ativas, mesmo em pH baixo, como 4,5, ou seja, a produção de ácidos voláteis pode permanecer, mesmo cessando por completo a produção de metano. Como resultado, ocorre o “azedamento” do reator (Chernicharo, 2007). Para se obter equilíbrio, via liberação da alcalinidade no reator, a

circulação completa no UASB, pode ser tentada antes da adição de tampões externos (Imai *et al.*, 2001). A circulação parcial, também tem sido aplicada para tentar estratificar as bactérias acidogênicas e as metanogênicas e fazer com que estas sejam mais efetivas e, assim, reduzir o custo do tratamento (Imai *et al.*, 2001).

O monitoramento da alcalinidade (Chernicharo (2007); Foresti (1999)) é muito mais eficaz do que avaliação do pH, devido a escala logarítmica do pH, enquanto a escala da alcalinidade é linear. Assim sendo, uma redução do pH, mesmo que pequena, resulta em consumo de alcalinidade, reduzindo assim, de forma significativa, a capacidade tampão do sistema.

No monitoramento de reatores anaeróbios são usados, comumente, dois parâmetros, a alcalinidade total (AT) e acidez volátil (AV) (Fernandes Jr. (1995); Silva (1977)). Os dois parâmetros são usados para determinar a estabilidade de reatores anaeróbios, pois, o sucesso da operação, depende da manutenção de concentrações adequadas de bicarbonato e impedimento de concentrações excessivas de ácidos voláteis. Assim, a relação AV/AT tem sido utilizada para monitoramento da digestão anaeróbia de lodo de esgoto, considerando-se valores de 0,10 a 0,30 (Fernandes Jr. (1995) e Ripley *et al.* (1986) citado por Iamamoto *et al.* (2002)) como típicos de digestores bem operados, e uma relação acima de 0,40 já indica instabilidade no sistema e superior a 0,80 pode significar o colapso do reator (Fernandes Jr., 1995).

Para determinar a alcalinidade parcial (AP) titula-se 50 mL da amostra até o pH 5,75 (tendo assim 80% do bicarbonato e somente 20% dos ácidos voláteis) depois até o pH 4,3 para determinar a alcalinidade intermediária (AI) aproximando da alcalinidade aos ácidos voláteis ((APHA; AWWA; WPCF (2005); Jenkins *et al.* (1983) e Ripley *et al.* (1986) citado por Iamamoto *et al.* (2002)).

Para determinar a Acidez volátil (AV ou AVG), basta somente reduzir o pH até 3,5 e levar para ebulição por 3 min. Após alcançar a temperatura ambiente, titula-se novamente até o pH 4,0 e depois até o pH 7,0, correspondendo assim a acidez volátil, sendo uma representação da concentração de AGV, presentes no sistema (Silva, 1977):

Segundo Foresti citado por Chernicharo (2007); Oliveira *et al.* (1983) e Ripley *et al.* (1986) citado por Iamamoto *et al.* (2002), a alcalinidade total de um sistema é a soma das alcalinidades devida ao bicarbonato (AB) e aos próprios ácidos voláteis Eq 3.1:

$$AT = AP + 0,85 \times 0,833 \times AV \rightarrow AP = AT - 0,71 \times AV \quad \text{Eq (3.1)}$$

Onde:

0,85 é a porcentagem de ácidos voláteis que são detectados, e

0,833 é o fator de transformação de ácido acético para CaCO_3

AP = alcalinidade bicarbonato (como $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$)

AT = alcalinidade total (como $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$)

AV = concentração de ácidos orgânicos voláteis (como $\text{mgCH}_3\text{COOH}.\text{L}^{-1}$)

De acordo com Foresti (1993), o pH varia menos quando ocorre mudanças na alcalinidade a altas concentrações de CaCO_3 . Para altas concentrações de CaCO_3 ($>2000\text{mg}.\text{L}^{-1}$) o pH ótimo (entre 6,8 e 7,0) só é atingido com uma produção muito grande de CO_2 , indicando que a metanogênese não está ideal. Para uma baixa produção de CO_2 , com pH variando entre 6,8 e 7,0, a concentração de bicarbonato deve variar entre $250\text{mg}.\text{L}^{-1}$ e $1000\text{mg}.\text{L}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 3.3.

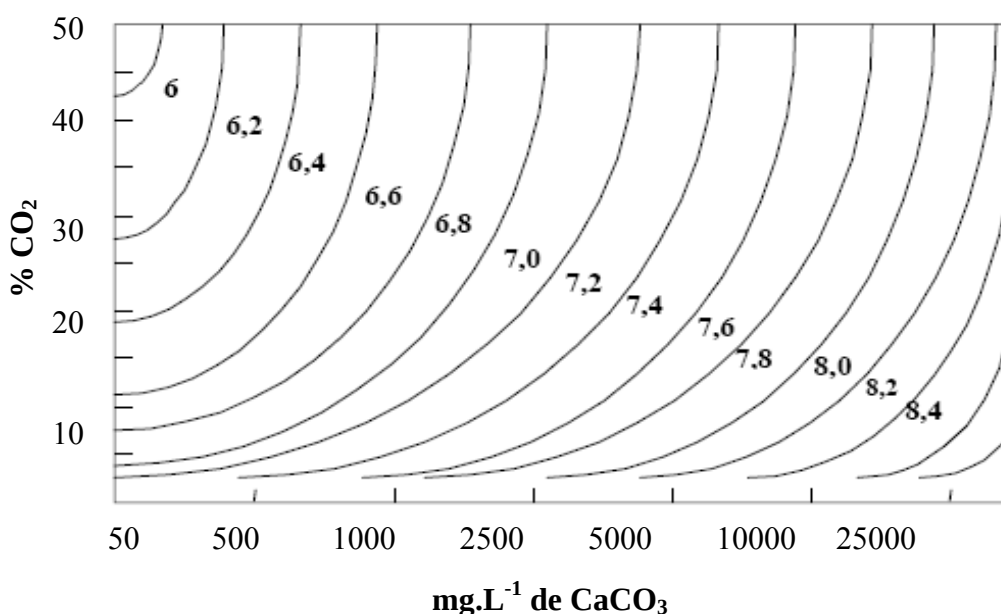


FIGURA 3.3 - A importância do bicarbonato no efeito do tamponamento.
Fonte: Foresti (1993).

A relação AI/AP (Chernicharo, 2007), pode seguir as mesmas condições relacionadas para a relação AV/AT. Ripley *et al.* (1986), citado por Iamamoto *et al.* (2002), monitorando a

digestão de esterco de aves com concentrações de sólidos voláteis de 4,0 a 7,4%, com tempo de detenção hidráulica nos digestores de bancada de 10 a 50 dias, determinou que uma relação AI/AP abaixo de 0,3, representa uma boa estabilidade do reator.

3.5.2. Potencial de oxi-redução (ORP)

Segundo Atlas & Bartha (1987), o potencial de oxi-redução é um indicativo da capacidade de redução e oxidação do meio, sendo influenciado pela presença ou ausência de oxigênio molecular, sendo expresso em mV.

O monitoramento de ORP em reações biológicas tem se mostrado eficiente na determinação das etapas da digestão biológica. Tipicamente, faixas de ORP entre -100 a +100mV é indicativo de condições aeróbias (Sutton *et al.*, 2004).

Um potencial redox positivo indica ambiente oxidativo, enquanto um valor negativo indica ambiente redutivo. No caso de digestão anaeróbia é necessário um ambiente de redução, ou seja, valor negativo de ORP. Os microrganismos anaeróbios não se multiplicam senão na ausência de oxigênio, pois são anaeróbios restritos (Belli F° *et al.*, 2001; Rouger, 1987), com taxa de oxi-redução compreendida entre -100 mV (Belli F° *et al.*, 2001; Sutton *et al.*, 2004) e -550 mV (Randall, citado por Bajas *et al.* (2002)).

O Potencial redox de -500 mV (Oliveira *et al.*, 1993) ou 550 a -450 mV (Barajas *et al.*, 2002), indicam elevado grau de capacidade redutora do meio com predominância de fermentação metanogênica.

As melhores condições de ORP para a ocorrência das reações metanogênicas são acima de - 550mV (Randall, citado por Bajas *et al.* (2002)), para as reações acidogênicas são acima de - 300mV (Oliveira *et al.* (1993); Randall citado por Bajas *et al.* (2002)). Barajas *et al.* (2002), encontraram valores de ORP, para fermentação acidogênica, entre -425 a -375mV (Figura 3.4).

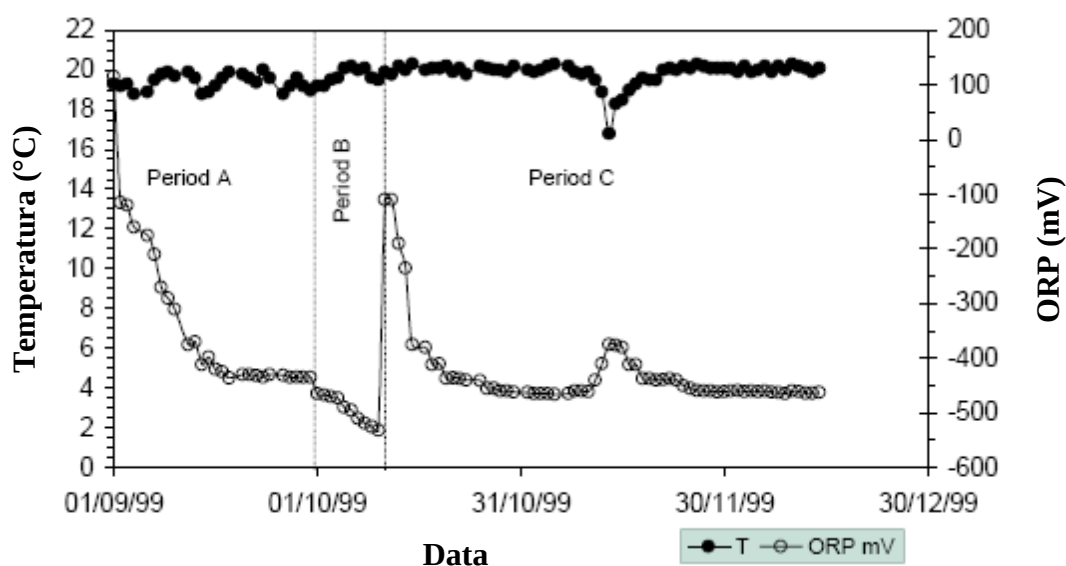


FIGURA 3.4 – Variação de ORP nas diferentes condições de operação do reator.

Fonte: Barajas *et al.* (2002).

A figura 3.4, mostra a variação da ORP, durante 3 períodos operacionais. O período A, foi operado com tempo de retenção de sólidos (TRS) em torno de 5 dias. No Período B, com TRC em torno de 10 dias, foram apresentadas péssimas condições para fermentação acidogênicas. O período C, foi fixado com TRS em torno de 5 dias novamente, porém as variações do ORP demonstraram um ambiente mais favorável para a fermentação acidogênica.

Ambientes com ORP entre -150 e -200mV, são propícios para a ocorrência de sulfetogênese, pois o metabolismo oxidativo das bactérias redutoras de sulfato ocorre nessa faixa de ORP (Sérvulo, 1991). Esses microrganismos não necessitam possuir co-fatores da cadeia de transporte de elétrons, cujas formas estáveis só são encontradas em valores de potencial redox positivos (Postgate, (1980); Sérvulo (1991)). Assim sendo, o surgimento de atividades sulfetogênicas podem ocorrer com ORP no ambiente, estabelecido inicialmente em torno de -100mV (Sérvulo, 1991).

De acordo com Huang *et al.*, (2000), as variações das ORP em relação à choques de sobrecarga orgânica em reatores UASB, respondem em média 2 horas após o início dos choques. Os autores concluem que o monitoramento de ORP pode refletir o estado de oxidação do reator, mas não de uma forma imediata.

3.5.3. Carga Orgânica Volumétrica (COV)

A carga hidráulica volumétrica (CHV) é o volume de afluente aplicado diariamente ao reator, por unidade de volume do reator. O tempo de detenção hidráulica é o inverso da carga hidráulica volumétrica. A carga hidráulica volumétrica não deve ultrapassar o valor $5,0 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, ou seja, 4,8 horas de tempo de detenção hidráulica (Chernicharo, 2007)

A carga orgânica aplicada em reatores UASB tratando efluentes industriais (Chernicharo, 2007), pode ser extremamente elevada, em comparação aos de efluentes domésticos. A carga orgânica volumétrica (COV) é expressa como a quantidade de matéria orgânica aplicada diariamente ao reator por unidade de volume do reator. Estações piloto tem apresentado aplicabilidade em torno do $45 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, embora em estações de escala plena, tem sido utilizadas cargas orgânicas inferiores a $15 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

Apesar das suas vantagens, em muitos casos, os reatores UASB têm dificuldades em produzir um efluente que se enquadre dentro da legislação ambiental brasileira, tratando certos tipos de efluentes industriais. Permanece a tentativa de melhorar a eficiência de um UASB, na remoção de carga orgânica (DQO) em um efluente de difícil degradação, como o da extração e refino de óleo de farelo de arroz. A presença marcante de óleos e graxas (O&G) no efluente estimula a formação de espuma e flotação de lodo, facilitando o seu arraste em determinadas condições de operação (Ramirez *et al.*, 2003).

O aumento da carga orgânica volumétrica em reatores UASB, pode provocar estresse no sistema. Porém, se o sistema possui uma capacidade de se recuperar maior que o choque provocado, comumente, só será observado pequenas variações no equilíbrio, como, por exemplo, o pH.

A Figura 3.5, mostra a mudança no perfil pH durante o choque de sobrecarga orgânica. O pH reduz de 7,02 para 6,56, devido à acumulação de ácido volátil. A reduzida oscilação do pH foi devido à capacidade tampão à NaHCO_3 , no reator UASB (Huang *et al.*, 2000).

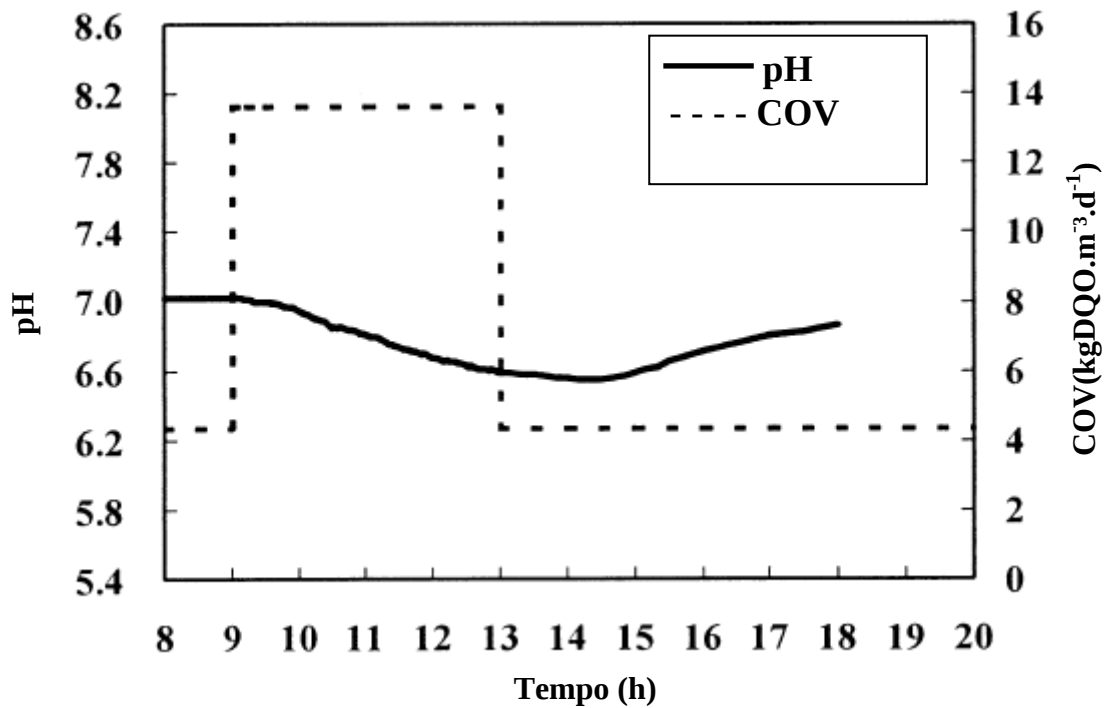


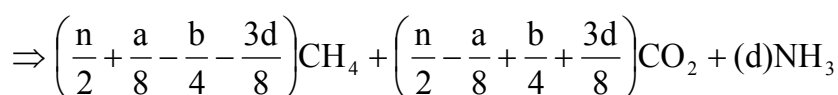
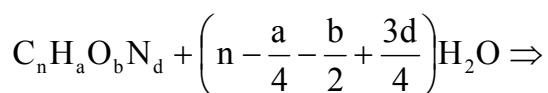
FIGURA 3.5. Comportamento de um reator UASB quando submetido à uma sobrecarga orgânica.

Fonte: Huang *et al.* (2000).

3.5.4. Produção de biogás em reatores

O biogás produzido em um biodigestor anaeróbio, tratando efluentes industriais, possui uma composição, que pode variar entre 40 – 70% de metano (CH₄), 30 – 60% de dióxido de carbono (CO₂), 0 – 1% de hidrogênio (H₂) e 0 – 3% de gás sulfídrico (H₂S) (Udaeta *et al.*, 2004).

A produção de biogás, através da degradação da matéria orgânica, pode ser observada pela equação estequiométrica (3.2) de Buswell (Chernicharo, 2007).



Eq 3.2

A formação do biogás, e sua composição, podem dar indicações mais rápidas e precisas sobre a ocorrência de sobrecargas ou distúrbios ocorridos em reatores anaeróbios. Os parâmetros associados à fase líquida, além de serem de difícil determinação, respondem em um período de tempo maior que as respostas obtidas na fase gasosa. Sendo assim, os parâmetros mais monitorados são a vazão de biogás e suas concentrações (Carrasco *et al.* (2002); Huang *et al.* (2000); Puñal (2004); Ruiz *et al.* (2001) e Steyer *et al.* (2006)).

A vazão de biogás e a concentração de CH_4 são eficientes indicadores de sobrecarga orgânica aplicadas em UASB, sendo, porém o tempo de resposta, menos eficiente que a concentração de H_2 (Huang *et al.* (2000); Ruiz *et al.* (2001)).

O comportamento da vazão de biogás pode ser observada na Figura 3.6 (Huang *et al.* 2000), onde sob a mesma sobrecarga orgânica, há a produção de biogás. Essa variação, possivelmente se deve, em parte, a produção de outros compostos do biogás, como CH_4 , CO_2 , H_2 e H_2S , que sofrem influência da temperatura, pH e ORP. Isto demonstra que, no monitoramento do comportamento de um reator UASB, um único parâmetro não tem representabilidade, e que o uso de múltiplos sensores é essencial, pois, permite a detecção de falhas, tornando mais rápido o sistema de alerta (Steyer *et al.* 2006).

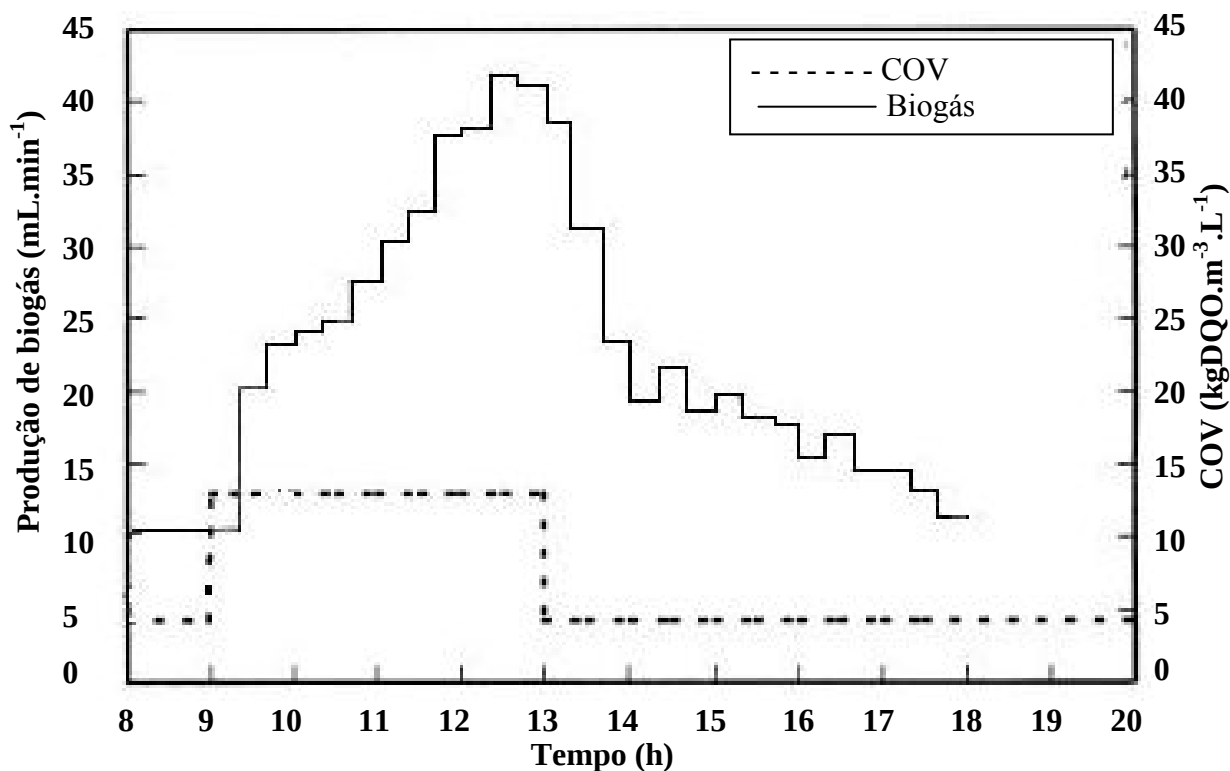


FIGURA 3.6 – Comportamento da produção de biogás com sobrecarga orgânica.
Fonte: Huang *et al.*, (2000).

3.5.4.1. Produção de CH₄

Segundo Aquino *et al.*, (2007) a capacidade do lodo anaeróbio em produzir metano é importante, pois, a remoção da DQO ou compostos reduzidos causadores da demanda química de oxigênio, das águas residuárias, ocorrerá praticamente com a formação de metano.

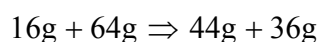
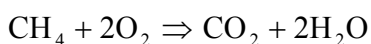
Segundo Chernicharo (2007), as rotas envolvidas na formação de metano podem ser divididas de acordo com a atuação das arqueas metanogênicas acetoclásticas e hidrogenotróficas. Na decomposição do ácido acético, atuação das acetoclásticas, o grupo metil do ácido acético é reduzido a metano e o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico. A formação de metano e gás carbônico ocorre na ausência do hidrogênio (Eq 3.3). Quando há a disponibilidade do hidrogênio no sistema, o gás carbônico é reduzido, atuando comoceptor dos átomos de hidrogênio (Eq 3.4). Esse processo ocorre pela ação das metanogênicas hidrogenotróficas.



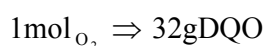
O metano possui baixa solubilidade em água e é liberado em quase sua totalidade para a fase gasosa do sistema, elevando o grau de degradação do efluente líquido (Chernicharo, 2007).

Nos sistemas anaeróbios, cerca de 90% da matéria orgânica biodegradável é convertida em biogás e apenas 5 a 7% da matéria orgânica é incorporada como biomassa microbiana (Gijzen, 1996).

A estimativa da produção de metano pelo consumo de DQO pode ser observada nas seguintes equações Eq 3.5 e 3.6 (Chernicharo, 2007):



Se,



Então,

$$1\text{mol}_{\text{CH}_4} \Rightarrow 64\text{gDQO}$$

Como, nas CNTP (25°C e 1atm), 1mol de gás = 22,4L.

Portanto,

$$1\text{gDQO}_{\text{consumida}} \Rightarrow 0,350\text{L CH}_{4\text{produzido}}$$

A determinação da produção de CH₄, pode ser obtida pela equação Eq 3.5.

$$Q_{\text{CH}_4} = \frac{DQO_{\text{CH}_4}}{f(T)} \quad \text{Eq (3.5)}$$

Onde:

Q_{CH_4} = produção volumétrica de metano (m³.d⁻¹)

DQO_{CH_4} = DQO removida (gDQO)

$f(T)$ = fator de correção para a temperatura de operação (kgDQO.m⁻³)

Nas condições de pressão e temperatura de operação do reator, usa-se o fator de correção $f(T)$ (Eq 3.6).

$$f(T) = \frac{P \times K_{DQO}}{R \times (273 + T)} \quad \text{Eq (3.6)}$$

Onde,

P = pressão atmosférica (1 atm),

K_{DQO} = correlação entre DQO e 1 mol de CH₄ produzido (64gDQO.mol⁻¹),

R = constante dos gases (0,08206 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹),

T = temperatura de operação (°C)

Porém, nem toda a DQO consumida é convertida em CH₄, parte é convertida em biomassa acidogênica e metanogênica. Os coeficientes de produção celular podem ser assumidos em $Y_{acid} = 0,15 \text{ gDQO}_{cel} \cdot \text{gDQO}_{removida}^{-1}$ para bactérias acidogênicas e para as arqueas metanogênicas usa-se $Y_{metan} = 0,03 \text{ gDQO}_{cel} \cdot \text{gDQO}_{removida}^{-1}$. Esses coeficientes são assumidos quando ocorrem 100% de eficiência da remoção da DQO e não há redução de sulfato no sistema.

A DQO convertida em CH₄ pode ser obtida pela equação Eq 3.7:

$$DQO_{CH_4} = DQO_{removida} - (DQO_{removida} \times Y_{acid}) - ((DQO_{removida} - (DQO_{removida} \times Y_{acid})) \times Y_{metan}) \quad \text{Eq (3.7)}$$

3.5.4.1.1. Atividade Metanogênica específica (AME)

A Atividade Metanogênica Específica (AME) avalia a capacidade máxima da atividade microbiana, notadamente das arqueas metanogênicas, na produção de metano, sob condições controladas em laboratório (Aquino *et al.*, 2007).

A concentração de microrganismos no lodo ($\text{gSTV} \cdot \text{L}^{-1}$) em teste de AME, determina o grau de degradação do substrato. Os melhores resultados em teste de AME podem ser obtidos, utilizando as concentrações entre $2 \text{ gSTV} \cdot \text{L}^{-1}$ (Poetsch & Koetz (1998); Monteggia (1997)) e $5 \text{ gSTV} \cdot \text{L}^{-1}$ (Monteggia, 1997). Uma curva de produção de CH₄ pode ser observada na Figura 3.7.

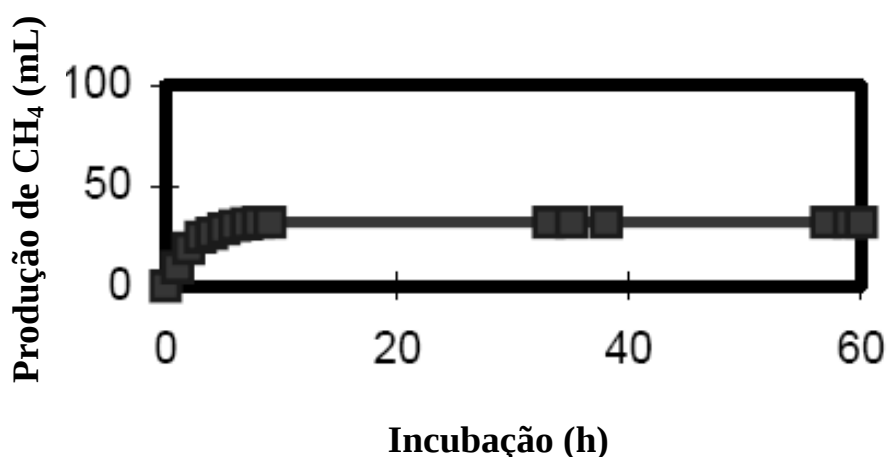


FIGURA 3.7 - Tempo de incubação e produção de CH₄ com $1,97 \text{ gSTV} \cdot \text{L}^{-1}$ de lodo de reator de efluentes de conservas vegetais.

Fonte: Poetsch & Koetz (1998).

A taxa máxima de produção de metano (Aquino *et al.*, 2007) pode ser obtida ao se construir um gráfico temporal da produção acumulada de metano versus o tempo de incubação, obtendo o coeficiente angular no maior trecho de inclinação, sendo que a taxa máxima é determinada no trecho linear que representa o consumo mínimo de 50% do substrato (Figura 3.8).

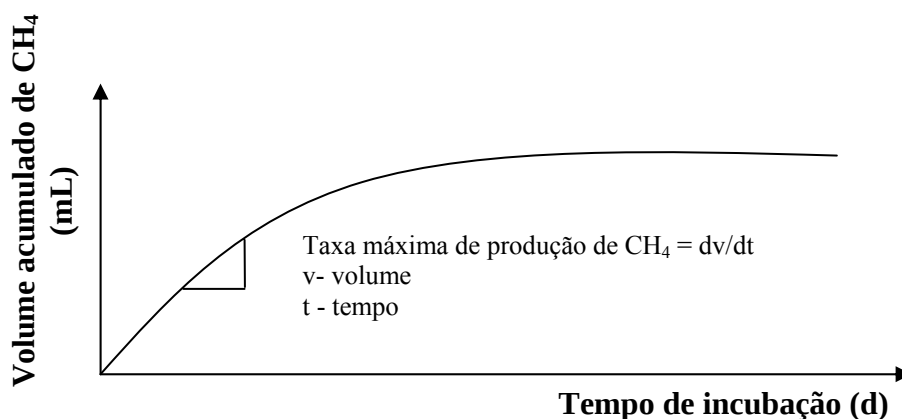


FIGURA 3.8 - Determinação gráfica da taxa máxima de produção de metano.
Fonte: Chernicharo (2007).

O resultado do AME é expresso em $\text{gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{gSTV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Para obter esse resultado é necessário conhecer ainda a massa de lodo inoculada no início do teste (gSTV) e converter a produção volumétrica de metano ($\text{mL}_{\text{CH}_4} \cdot \text{d}^{-1}$) para $\text{gDQO}_{\text{CH}_4} \cdot \text{d}^{-1}$. Isso é possível utilizando as equações 3.5 e 3.6, conforme Chernicharo (2007).

3.5.4.2. Produção de CO_2

A concentração de CO_2 no biogás pode variar devido a vários fatores, como a concentração da DQO de entrada (Eq 3.2), variação de pH do sistema e redução do CO_2 na formação de CH_4 (Eq 3.4).

O gás carbônico produzido possui alta solubilidade em água, permanecendo em grande parte na fase líquida do sistema, favorecendo a etapa metanogênica hidrogenotrófica (Chernicharo, 2007).

A concentração de CO_2 no biogás, depende intrinsecamente da pressão parcial de CO_2 , que pode variar de 10 a 30%, promovendo uma maior concentração de CO_2 , dissolvido na fase líquida. A fase líquida e a gasosa tendem a ficar em equilíbrio, por isso grande parte do CO_2 dissolvido irá se separar da fase líquida, fazendo parte do biogás (Lettinga *et al.* 1998).

Em pH menor que 5,0, a concentração de carbono orgânico, na fase líquida, existe como uma pequena concentração de H_2CO_3^- , cerca de 0,16%, sendo o restante em forma de CO_2 . Com o aumento do pH, cerca de 7,0 ou maior, quase todo $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{CO}_3^-$ é convertido em carbonato e bicarbonato (Snoeyink & Jenkins (1980), citado por Taconi *et al.* (2007)).

Ainda, segundo Snoeyink & Jenkins (1980), citado por Taconi *et al.* (2007), na faixa de pH entre 4,0 e 7,0, um aumento de 0,5 no pH pode diminuir a concentração de CO_2 na fase líquida em 40%. Na fase líquida, com pH 7,0, o CO_2 representa apenas 10% do total de carbono orgânico presente.

Um reator anaeróbio, com sobrecarga orgânica, apresenta alguns sintomas que tradicionalmente, têm sido usados para indicar o colapso do processo. O aumento da fração de CO_2 no biogás resulta da destruição de bicarbonato e produção de ácidos voláteis. Infelizmente, a fração de CO_2 no biogás, não varia rapidamente com o começo do estresse no reator (Ripley *et al.* (1986), citado por Iamamoto *et al.* (2002)).

3.5.5. Temperatura

Apesar da formação de metano poder ocorrer em condições extremas, como de 0 até 97 °C (Chernicharo, 2007), a temperatura, mesmo assim, constitui um fator importante para se ter o processo viável tecnologicamente, principalmente para o uso de reatores de alta taxa, uma vez que os microorganismos anaeróbios (Peres, 1982), entre eles as arqueas metanogênicas são bastante sensíveis a variações, especialmente a elevações de temperatura. O processo pode ocorrer na faixa mesofílica entre 15 e 45°C (Souza, 1984; Peres, 1982) ou termofílica entre 50 e 65°C (Souza, 1984; Peres, 1982).

Porém, as temperaturas ótimas, para mesofílicas, são de 30 a 35°C (Chernicharo, 2007; Souza, 1984). Para as termofílicas as temperaturas ótimas são de 50 a 55°C (Chernicharo, 2007).

Existe uma correlação entre a temperatura, a máxima produção de biogás obtida a partir de lodo de esgoto e o tempo de retenção hidráulica (TRH) usual. Segundo Imhoff (1966), a digestão anaeróbia é mais rápida em temperaturas mais elevadas e conseqüentemente obtém-se maior produção de gás podendo, assim, reduzir o tempo de retenção hidráulica do processo e aumentar a remoção de matéria orgânica (Tabela 3.5).

TABELA 3.5 – Influência da temperatura na produção de biogás usando TRH usual, tomando como partida 1 kg de sólidos voláteis de lodo.

Temperatura (°C)	Produção de biogás em (L. kg⁻¹SV)	TRH (dias)
10	430	90
15	530	60
20	610	45
25	710	30
30	760	27
50	-	15
55	-	13

Fonte: Imhoff (1966).

De acordo com Sayed *et al.*, (1987), a taxa de aplicação de COV de um reator UASB no tratamento de efluente de abatedouro, reduziu cerca de 36 % (11 para 7 kgDQO.m⁻³d⁻¹), quando reduzida a temperatura de operação de 30°C para 20°C.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento do trabalho foram realizados dois estudos. O primeiro estudo se concentrou na caracterização dos efluentes, de interesse nesse estudo, quanto à potencialidade de degradação destes efluentes, por digestão anaeróbia. Também foi caracterizado o potencial destes efluentes de promover o estresse no reator UASB, para a realização de testes de estresse e recuperação no monitoramento do reator. O segundo estudo se concentrou no desenvolvimento e calibração do sistema de monitoramento *on line* e as condições de operação, ocorridas reator UASB.

As análises dos parâmetros, estudados nesse trabalho, em geral foram realizadas de acordo com as técnicas preconizadas pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21ed (APHA; AWWA; WPCF, 2005).

4.1. Levantamento do potencial de degradabilidade de efluentes das principais agroindústrias do Estado de MS, pelo teste de Atividade Metanogênica Específica (AME).

Nessa etapa, foram selecionados, primeiramente, os efluentes de 4 (quatro) atividades agroindustriais implantadas no estado de Mato Grosso do Sul, que são de interesse ao presente estudo.

Para a escolha dos efluentes foram consultados, vários órgãos públicos, entre os quais a SEMAC, EMBRAPA Gado de Corte, SEPROD, FAMASUL, FIEMS e SINDICOURO. Para tanto, visitas foram feitas às agroindústrias do Estado, para entrevistar empresários e empregados, a fim de obterem-se maiores informações, quanto ao tipo, localização geográfica, composição e processo de tratamento de efluentes em utilização.

As seguintes agroindústrias foram selecionadas para a coleta de efluente para análises de parâmetros físico-químicos e para o teste de AME.

- Farinheira – Manipueira proveniente da prensagem da massa de mandioca;
- Curtume – Efluente final do processo produtivo;
- Matadouro e frigorífico – Linha verde e linha vermelha, antes da lagoa de estabilização;
- Destilaria de álcool – Vinhoto, antes de chegar à lagoa de armazenamento.

Foram feitas coletas dos efluentes e análises no Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA) do DHT-UFMS, dos parâmetros definidos a seguir: Alcalinidade total e acidez volátil, demanda química de oxigênio (DQO), sulfato, sulfeto, nitrogênio orgânico, fosfato total e Sólidos totais voláteis.

4.1.1. Tratamento do lodo para inoculação

O inóculo (lodo) para o reator UASB foi coletado de uma ETE em Campo Grande – MS, que trata esgoto doméstico.

Antes de qualquer procedimento, o lodo foi drenado para a remoção do excesso de umidade e submetido à análise de sólidos para determinação dos STV.

Com os valores de STV, foi preparado uma massa de lodo que corresponde, aproximadamente a 2gSTV.L^{-1} para cada garrafa de teste, no total de 21 garrafas. Acrescentou-se 25% a mais de lodo para garantir o teste, mesmo após a perda de parte no manuseio.

No preparado da solução de nutrientes, seguiram-se as seguintes concentrações apresentadas na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 - Solução de nutrientes.

Reagentes	Concentração
NH_4Cl	$0,5 \text{ mg.L}^{-1}$
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$0,33 \text{ mg.L}^{-1}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$0,1 \text{ mg.L}^{-1}$
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0,01 \text{ mg.L}^{-1}$
NaHCO_3	$4,0 \text{ mg.L}^{-1}$
Elementos traços	$0,1 \text{ mL.L}^{-1}$
Solução de ferro	$0,25 \text{ mL.L}^{-1}$

Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997); Paulo (2002).

A ativação do lodo foi realizada seguindo os seguintes critérios:

- Frasco de reação: Erlenmeyer de 2500mL (Figura 4,1);
- Volume total da solução: 1200 mL;
- Solução de nutrientes: Conforme Tabela 4.1;
- Concentração de bicarbonato: $4\text{g NaHCO}_3.\text{L}^{-1}$;
- Concentração de DQO_{acetato}: 8gDQO.L^{-1} (acetato como $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$);

- Agitação: Agitação automática orbital de 50 RPM + 1 agitação manual diária;
- Temperatura de ativação: 30°C, constante;
- Equipamento: Banho Dubenhoff Orbital TE – 0532, da marca Tecnal (Figura 4.1);
- Purga do O₂ no *headspace*: 5 min, com mistura de gases, com 30% CO₂ e 70% N₂;
- Técnica de medição de CH₄: Método da Medição Direta do Volume de Metano (Aquino *et al.*, 2007).

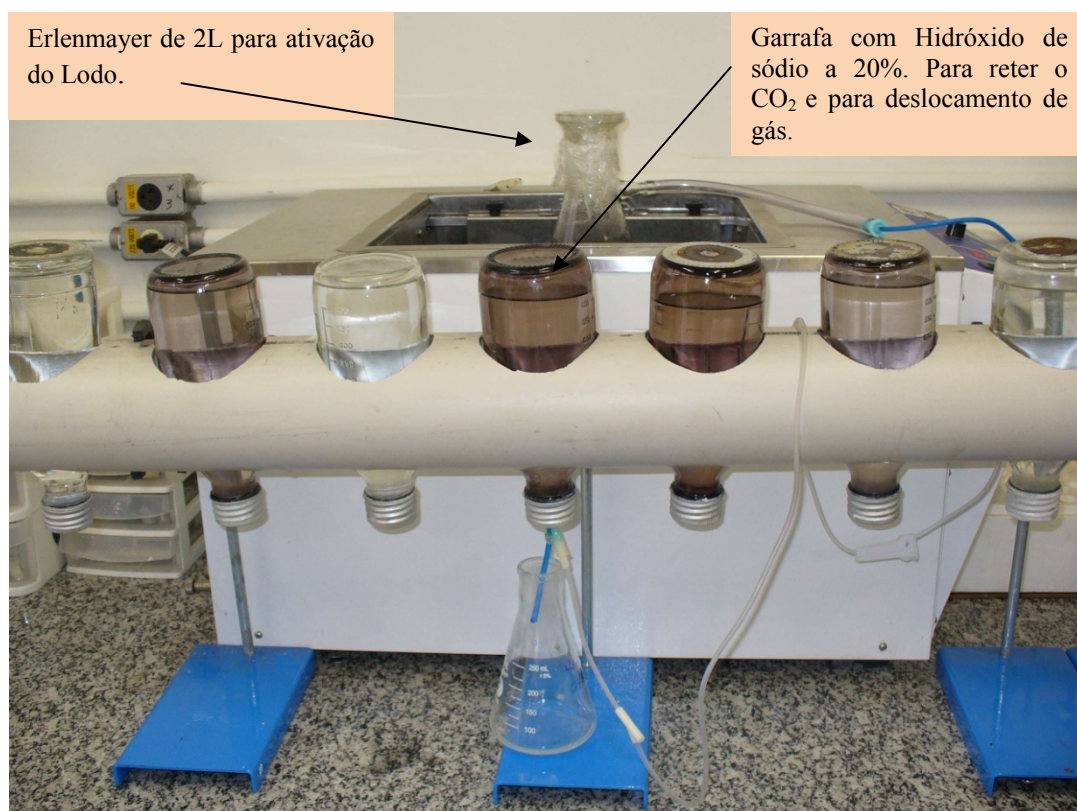


FIGURA 4.1 – Ativação do lodo para o teste de AME.

As garrafas com o líquido de deslocamento foram preenchidas por completo, para não ocorrer problemas na estabilização, quando da realização da leitura de produção de gás.

4.1.2. Teste de AME

O teste foi realizado em 2 (duas) bateladas com 2 (duas) tipos de efluentes por cada batelada mais a solução de acetato (branco). O preparo e execução dos testes seguiram os seguintes critérios:

- Frasco de reação: Tipo antibiótico de 500 mL (Figura 4,2);

- Volume total da solução: 400 mL;
- Volume do *headspace*: 20% (100mL) (Aquino *et al.*, 2007);
- Concentração de bicarbonato: 4g NaHCO₃.L⁻¹, por garrafa;
- Solução de nutrientes: Conforme tabela 4.1;
- Concentração de STV: Foi utilizado aproximadamente 2gSTV.L⁻¹ (Aquino *et al.*, 2007);
- Concentração de DQO_{efluente}: Padronizado em 2gDQO.L⁻¹;
- Concentração de DQO_{acetato}: Para o teste com acetato foi estipulado 2gDQO.L⁻¹, como NaC₂H₃O₂.
- Agitação: Agitação automática orbital de 50 RPM + 1(uma) agitação manual diária;
- Temperatura: 30°C, constante;
- Equipamento: Agitador adaptado da marca Nova Ética (mod. 109) e Banho Dubenhoff Orbital TE – 0532, da marca Tecnal (Figura 4.1e 4.2);
- Purga do O₂ no *headspace* (garrafas com bicarbonato): 5 min, com mistura de gases, com 30% CO₂ e 70% N₂;
- Purga do O₂ no *headspace* (garrafas sem bicarbonato): 5 min, com gás N₂;
- Técnica de medição de CH₄: Método da Medição Direta do Volume de Metano (Aquino *et al.*, 2007).

Antes do início do teste foram aferidos o pH das soluções testadas nas garrafas. Também foi analisada a concentração de DQO, para confirmação da DQO disponível para o início do teste e para posterior confirmação da DQO convertida em biogás (Tabela 4.2).

Para esses testes foi desenvolvida uma adaptação para o agitador da marca Nova Ética (mod. 109). Foi adaptada uma cúpula de acrílico, com um termostato, que controla a temperatura dentro da cúpula, como pode ser observado na Figura 4.2.

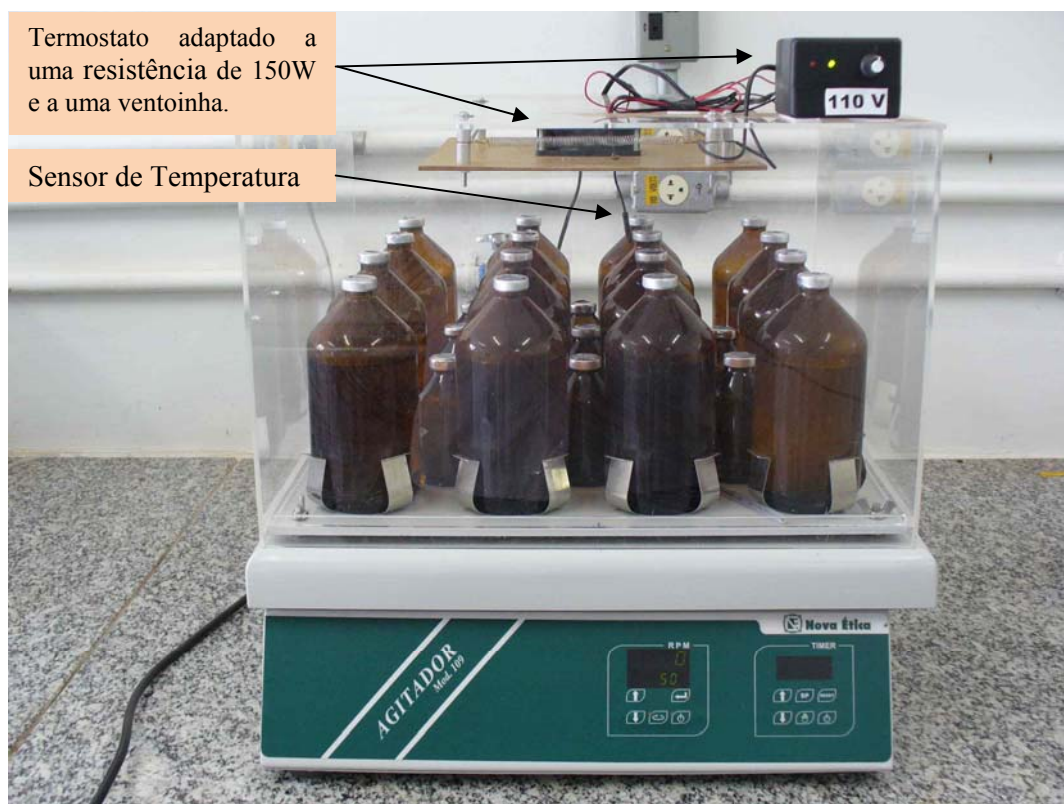


FIGURA 4.2 – Agitador da marca Nova Ética (mod. 109), adaptado com controle de temperatura, para o teste de AME.

4.1.2.1. Leituras de gases pelo Método da Medição Direta do Volume de Metano

Para a medição direta de metano, deve-se lavar o biogás com solução de hidróxido de sódio a 16%, para a absorção do CO_2 , de acordo com as equações 3.8, 3.9 e 3.10, a seguir:



Neste método, o biogás produzido na garrafa de reação foi coletado por uma mangueira de látex impermeável à gás, até um frasco de mariote (Figura 4.3), contendo NaOH a 16%. Para estabilizar a pressão dentro do mariote, deve-se, antes de conectar a mangueira do frasco de reação ao mariote, igualar a pressão interna à pressão atmosférica, conectando uma agulha na tampa do mariote.

A pressão do metano, dentro do mariote, provoca uma nova desestabilização na pressão, expulsando parte da solução, correspondente ao volume ocupado, pelo metano dentro do mariote.



FIGURA 4.3 – Leitura da produção de CH_4 pelo método da medição direta do volume de metano.

A coleta da fase líquida foi realizada introduzindo a agulha de seringa diretamente na fase líquida, para não ocorrer vazamento de gás, tomando o cuidado para não injetar ar da seringa na garrafa. A coleta foi realizada com a fase sólida decantada e sempre após a medição do gás. Estabeleceu-se para este teste, que o volume total de coleta da fase líquida não deveria reduzir a solução para menor que 70% do volume do frasco de reação (Aquino *et al.*, 2007).

4.1.2.2. Testes em bateladas

Foram usadas triplicatas para todas as soluções. Todos os efluentes foram testados com concentração DQO padronizadas em aproximadamente, 2gDQO.L^{-1} (Aquino *et al.*, 2007).

Para os testes em batelada (Tabela 4.2), foram utilizados efluentes de 4 (quatro) tipologias agroindustriais diferentes.

TABELA 4.2 – Teste de batelada para determinação da atividade metanogênica específica (AME).

Batelada	Tipologia agroindustrial	Massa de lodo (g) ^a	Concentrações de DQO dos efluentes e pH inicial				
			Protocolo ^c	Protocolo ^c + 4gNaHCO ₃ .L ⁻¹ ^d			
				DQO (gDQO.L ⁻¹)	pH	DQO (gDQO.L ⁻¹)	pH
Batelada 1	Farinheira	9,18±0,02	1,62 ^b	5,2	1,62 ^b	7,2	
	Curtume	9,18±0,02	2,00	7,4	2,00	7,5	
Batelada 2	Frigorífico	9,18±0,02	2,00	6,49	2,00	7,82	
	Destilaria	9,18±0,02	2,0	3,98	2,0	7,23	

^a Massa de lodo para se obter uma concentração de 2gSTV.L⁻¹, conforme protocolo proposto por Aquino *et al.* (2007)

^b Erro na diluição devido a alta concentração de sólidos na manipueira.

^c Concentrações de DQO próximas a 2gDQO.L⁻¹, de acordo com Chernicharo (2007).

^d Foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO₃) para suplementação de alcalinidade, fornecendo alcalinidade bicarbonato diretamente, controlando assim o pH.

4.1.2.3. Tratamentos dos dados obtidos pelo AME

A atividade metanogênica (gDQOCH₄.gSTV⁻¹.d⁻¹) máxima de cada teste foi obtida pela produção máxima de metano (CH₄ = dv/dt, no trecho de maior inclinação do gráfico (Figura 3.8) e que correspondeu a cerca de 50%, do substrato adicionado) e a concentração de lodo usado na inoculação (gSTV.L⁻¹). Os cálculos seguiram as recomendações do descrito no item 3.5.4.1.1.

Para obtenção do trecho de maior produção de CH₄ foi utilizada a média da triplicata e o desvio padrão, com o auxílio do EXCEL[®], para ambiente WINDOWS. Os valores extremos foram descartados, considerados como erros de leitura ou no preparo do teste.

4.2. Desenvolvimento do sistema de monitoramento *on line* de um reator UASB

Uma fase da pesquisa implicou no desenvolvimento de uma interface entre sensores e computador, através de um programa computacional, para que o monitoramento dos processos físico-químicos e bacteriológicos ocorridos no reator UASB, fosse o mais representativo possível.

Os sensores/medidores foram dimensionados para funcionar no reator alimentado com os efluentes de agroindústrias. O dimensionamento levou em conta vazões mínimas, como ocorrendo em caso de efluentes com alto teor de carga orgânica, característicos do setor agroindustrial e vazões elevadas, como produzidas em caso de efluentes com baixo teor de carga orgânica.

Os sensores foram adaptados a um reator UASB, confeccionado em acrílico, com um volume de 40L (Figura 4.4). Os critérios seguidos para elaboração e escolhas dos sensores foram: TRH entre 1 dia e 5 dias; concentrações esperadas entre 4 gDQO.L⁻¹ e 16 gDQO.L⁻¹; vazão de biogás esperada entre 25 e 100L.d⁻¹; teor de CO₂ esperado entre 10 a 50%; temperatura esperada entre 15 e 35°C.

O efluente foi bombeado usando uma bomba peristáltica, modelo 505S da marca Watson Marlow.

O efluente bruto foi preparado com uma mistura de, aproximadamente, 50% de manipueira, previamente diluída, e 50% de água. A manipueira diluída ficou em um reservatório dentro de um refrigerador vertical, com temperatura inferior a 12°C. A temperatura baixa reduziu a reação da manipueira, que se acidifica muito rápida (Oliveira, 2007). A água de diluição ficou em um reservatório em temperatura ambiente.



FIGURA 4.4 – Vista frontal do reator UASB.

A aquisição de dados foi realizada com a utilização de sensores acoplados ao reator (Figura 4,5), na entrada de efluente no reator, na saída de efluente do reator e na saída de gás do reator.

Os sensores foram controlados através de uma placa de interface externa, que fez as conversões de sinais entre sensores e o computador.

4.2.1. Estrutura de aquisição de dados *on line*

Para o monitoramento do afluente e efluente líquido, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Medição de pH: o pH foi registrado por um medidor de pH “Provitec Dosatronic pH 1000TOP”, equipado com sensor de leitura de pH com tubo guia de ½” e proteção lateral, modelo P226C;
- Medição de ORP: o ORP foi registrado por um medidor de ORP “Provitec Dosatronic mV 1000TOP”, equipado com sensor de leitura de ORP com tubo guia de ½” e proteção lateral, modelo P556C;
- 1 sensor de temperatura interna;
- 1 sensor de temperatura ambiente.

Os sensores de temperatura foram projetado pelo prof. Marc Á. Boncz, do DHT/CCET/UFMS. O sensor consiste em um termistor e um resistor em série. Ele recebe alimentação de 5volts em uma extremidade, enquanto conecta à 0/terra, na outra extremidade. A resistência do termistor varia linearmente com a temperatura e, assim, a voltagem no ponto onde a termistor é conectado ao resistor ,varia com a temperatura. Este ponto é conectado à entrada analógica da placa de aquisição de dados.

Para a medição de vazão e concentração de gases, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- MADUR madIR-D01 para medição da concentração de CO₂ presente no biogás produzido, como pode ser observada na Figura 4.6;
- Medidor de fluxo de biogás em acrílico, utilizando o princípio de Ritter MilliGasCounter, projetado pelo Marc Á. Boncz (Figura 4.7).

Assumindo que o biogás produzido em um reator UASB é composto, principalmente, de CH₄ e CO₂ (UDAETA *et al.*, 2004), só contendo pequenas quantidades de outros gases, tais como, H₂ e H₂S, medindo a produção de CO₂, a produção de CH₄ pode ser estimado com suficiente precisão, através da vazão e teor de CO₂.

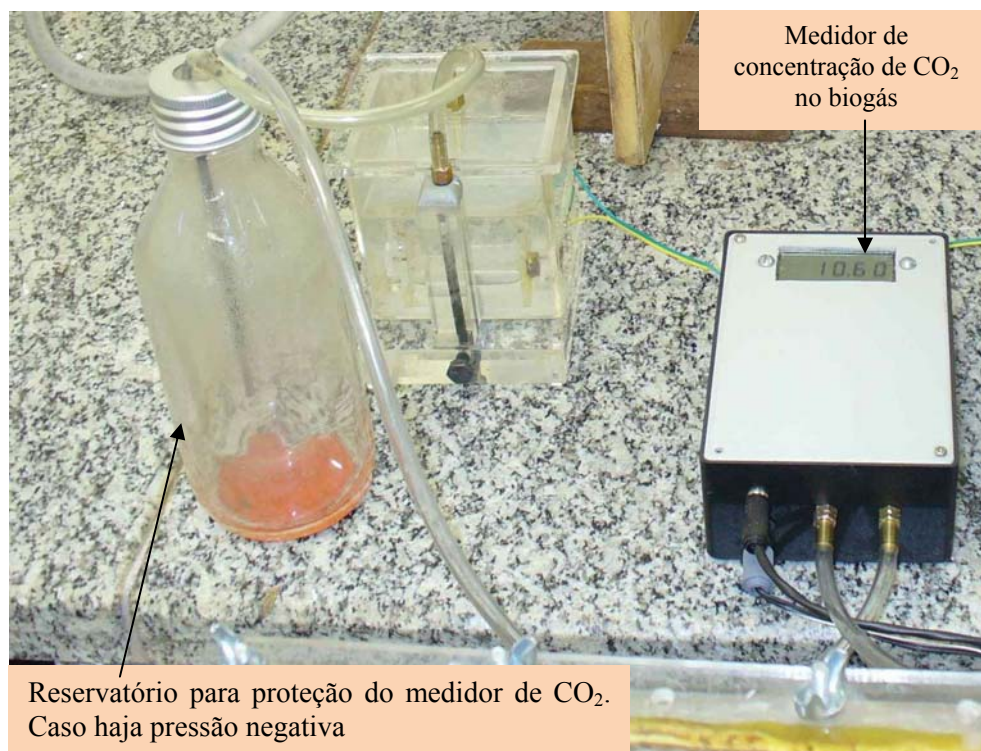


FIGURA 4.6 – Medidores de vazão de biogás e concentração de CO₂.

O medidor de vazão de biogás (Figura 4.7) foi preenchido com água, pois o dispositivo que capta o biogás (aproximadamente 10mL), deve oscilar como um pêndulo, totalmente imerso em água. Cada oscilação gera um pulso de aproximadamente 10mL de biogás.



FIGURA 4.7 - Medidor de vazão de biogás.

O monitoramento foi realizado através da placa de interface Measurement Computing Corporation USB-1208LS, conectada ao computador através da porta USB.

A escolha da placa de aquisição seguiu pré-requisitos, como baixo custo e protocolo de comunicação com os medidores de fácil programação, via software próprio. O sistema de monitoramento *on line* do UASB pode ser observado na Figura 4.8.



FIGURA 4.8 – Sistema de monitoramento *on line*.

4.2.1.1. Software de monitoramento *on line*

O controle dos equipamentos foi realizado através de um software próprio, escrito em Object Pascal, utilizando o Delphi 7. O software denominado “Guardian” (Figura 4.9) foi escrito pelo Prof. Marc Á. Boncz, com os seguintes objetivos:

- Comunicar em tempo real, com até 8 placas de aquisição de dados MCC;
- Medir de 1 até 99 canais analógicos de entrada e/ou regular até 99 canais analógicos de saída, além de monitorar canais contadores;

- Processar o sinal medido e converter o sinal para um valor, usando curvas de calibragem predeterminadas;
- Armazenar todos os sinais e valores obtidos para reproduzir gráficos e para poder exportar arquivos em formato csv (*comma separated variables*), legíveis em softwares como Excel[®];
- Comunicar via email, com supervisores, avisando-os de problemas observados, como, por exemplo, o limites críticos predeterminados de pH (baixo ou alto);
- Manter um *log* de atividades de operadores, para poder relatar ocorrências observadas nestas atividades.

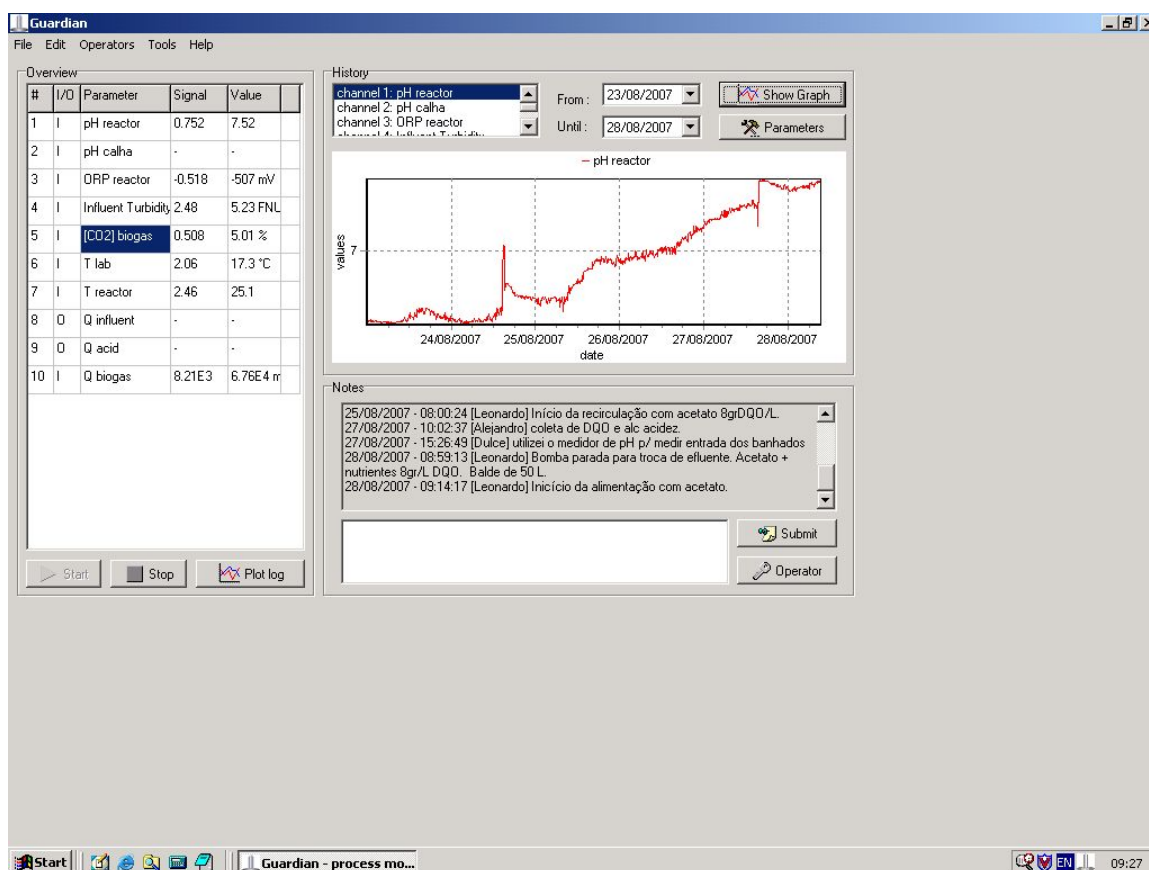


FIGURA 4.9 – Interface do Software “Guardian”.

O software de aquisição de dados foi escrito com uma interface objetiva, de fácil operação. As calibrações dos sensores foram feitas apenas atribuindo os devidos valores ao sinal (volts), obtido pela placa de aquisição, como pode ser observado na Figura 4.10.

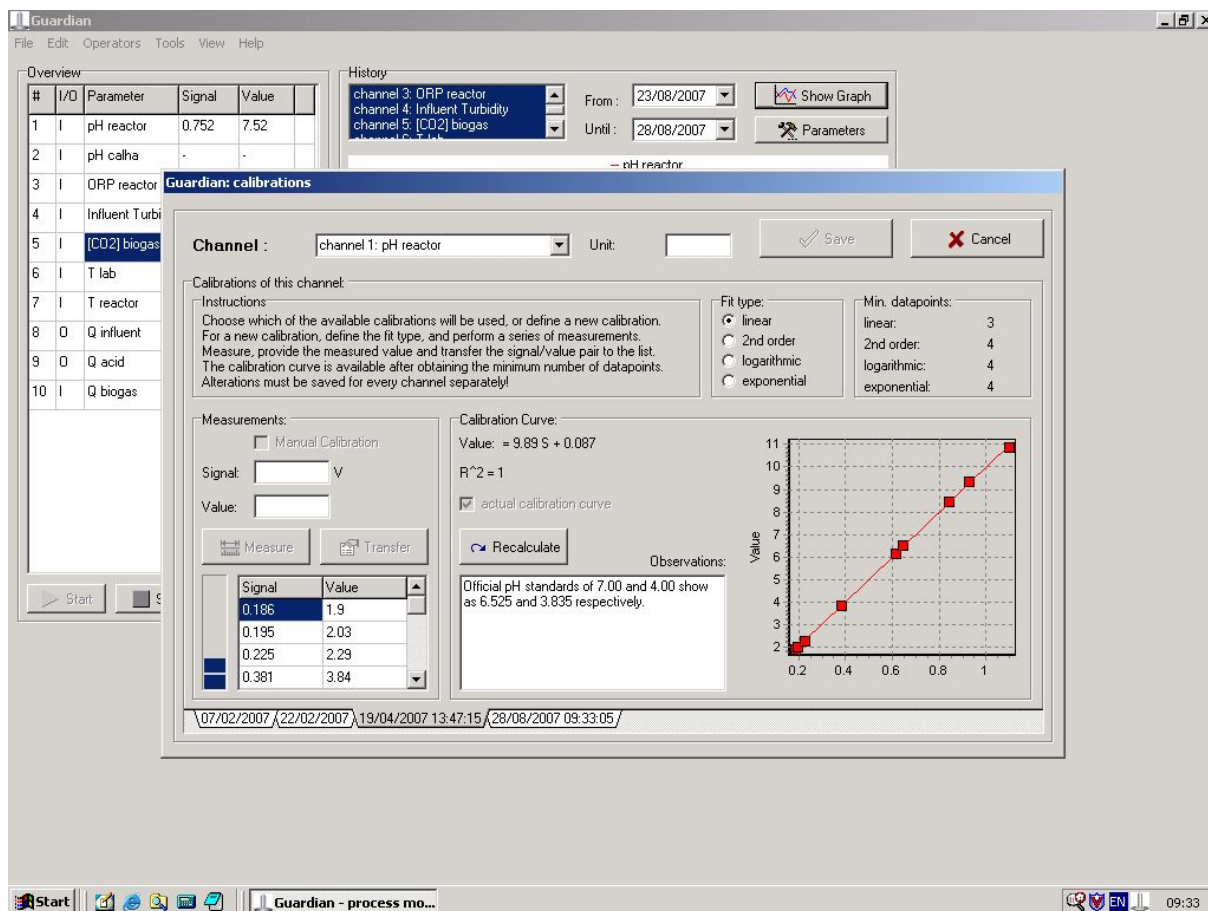


FIGURA 4.10 – Interface de calibração do medidor de pH do reator UASB.

Os valores obtidos dos sensores foram armazenados em forma de texto, com valor, data e hora de aquisição, com intervalos de leituras de 10 min. Cada intervalo de dados, possui um pulso ou medida, a cada 12 segundos. Após os 10 min, é gerado um único valor contendo a média desses valores, assim como o desvio (média $\pm$ desvio padrão).

4.2.2. Teste de calibração do sistema de monitoramento *on line*

Como o objetivo do trabalho foi a calibração do sistema para obtenção do estado de operação do reator, foram selecionados os parâmetros clássicos de monitoramento de eficiência de um reator UASB.

O efluente utilizado no reator UASB foi o de indústria farinheira (manipueira), após ser escolhido no teste de AME.

Os parâmetros foram divididos em *on line* e *off line* (Tabela 4.3).

TABELA 4.3. Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos monitorados *off line*.

Parâmetros	Unidade	Local
Alcalinidade total	mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	afluente/efluente
Acidez Volátil	mg $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{L}^{-1}$	afluente/efluente
AV/AT (cálculo)	-	efluente
DQO	mg $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	afluente/efluente

Os parâmetros *on line* definidos no estudo foram monitorados no UASB em operação, tratando a manipueira e estão listados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4. Parâmetros físico-químicos monitorados *on line*.

Parâmetros	Unidade	Local
pH	-	reator
Temperatura	°C	reator/ambiente
ORP	mV	reator
CO_2	mL $\text{CO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	saída de gases
CH_4	mL $\text{CH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$	saída de gases
Volume de biogás produzido	mL	saída de gases

Para efetuar a calibração do sistema, foi necessária a realização de testes de com variação de COV, CHV e substrato (Tabela 4.5). Estes testes foram de grande importância, pois proporcionaram variações do estado de operação do reator que puderam ser acompanhados por um monitoramento *off line* (análises em bancada).

Os resultados do monitoramento *off line* serviram como base de calibração do monitoramento *on line*, estabelecendo um grau de correlação, entre o estado de operação do reator, apresentado pelo *off line* e o *on line*.

TABELA 4.5 – Testes de sobrecarga orgânica e variação de substrato

Período	Tempo de duração (d)	Substrato	Regime de alimentação	Objetivo
1	6,84	efluente de reator acidogênico (manipueira tratada)	recirculação	capacidade de produção de CH ₄ , degradando manipueira estabilizada
2	3,78	manipueira (4 gDQO.L ⁻¹) + bicarbonato (4 g.L ⁻¹)	fluxo contínuo	recuperar o reator
3	6,02	manipueira (8gDQO.L ⁻¹)	recirculação	^a choque seguido de recuperação
4	3,35	acetato (8gDQO.L ⁻¹) + nutrientes	recirculação	teste do medidor de CH ₄
5	4,95	acetato (8gDQO.L ⁻¹) + nutrientes	recirculação	teste do medidor de CH ₄
6	6,01	manipueira (4gDQO.L ⁻¹)	fluxo contínuo	teste de sobrecarga orgânica
7	8,18	manipueira (4gDQO.L ⁻¹) + bicarbonato (4g.L ⁻¹)	recirculação	recuperação do reator
8	21,79	manipueira (4gDQO.L ⁻¹)	fluxo contínuo	teste com controle de pH pelo operador

^a Tentativa de choque orgânico no reator, porém a acidificação foi muito rápida, necessitando de intervenção com recirculação para recuperação.

4.2.3. Tratamento estatístico dos dados *on line* e *off line*

A correlação dos parâmetros monitorados nos testes de estresse do UASB foi obtida através do método estatístico do coeficiente de correlação linear de Pearson, que possui propriedades adimensionais, por isso não sofre influência das unidades adotadas. O coeficiente pode variar entre $-1 \leq r \leq 1$, sendo aceitável a correlação com significância menor que 0,05 (Costa Neto, 1977).

Para a realização dos testes estatísticos foi utilizado o programa estatístico SPSS® v13.0, para ambiente Windows.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Atividade metanogênica específica

Foram analisados quatro diferentes tipos de efluentes de agroindústrias do Estado de Mato Grosso do Sul, divididos em duas bateladas. Os testes foram realizados utilizando uma concentração de sólidos totais voláteis, aproximada de $2 \pm 0,02 \text{ gSTV.L}^{-1}$.

O objetivo dos testes foi determinar qual efluente proporcionaria melhores condições para os testes de estresse no reator UASB, possuindo ainda uma boa biodegradabilidade, indicada pela elevada capacidade de geração de CH_4 .

Os valores obtidos no teste de AME podem ser observados na Tabela A1, no Apêndice A.

5.1.1. Efluente de Farinheira (manipueira)

O teste com manipueira foi realizado, utilizando efluente de uma farinheira situada no Município de Sidrolândia-MS. O efluente bruto apresentou uma concentração de DQO de $94,5 \text{ gO}_2.\text{L}^{-1}$. A concentração de DQO inicial obtida nesse teste (Figura 5.1) ficou abaixo da recomendada por Aquino *et al.* (2007), devido a grande concentração de sólidos no efluente de farinheira, que dificulta a sua diluição, com precisão.

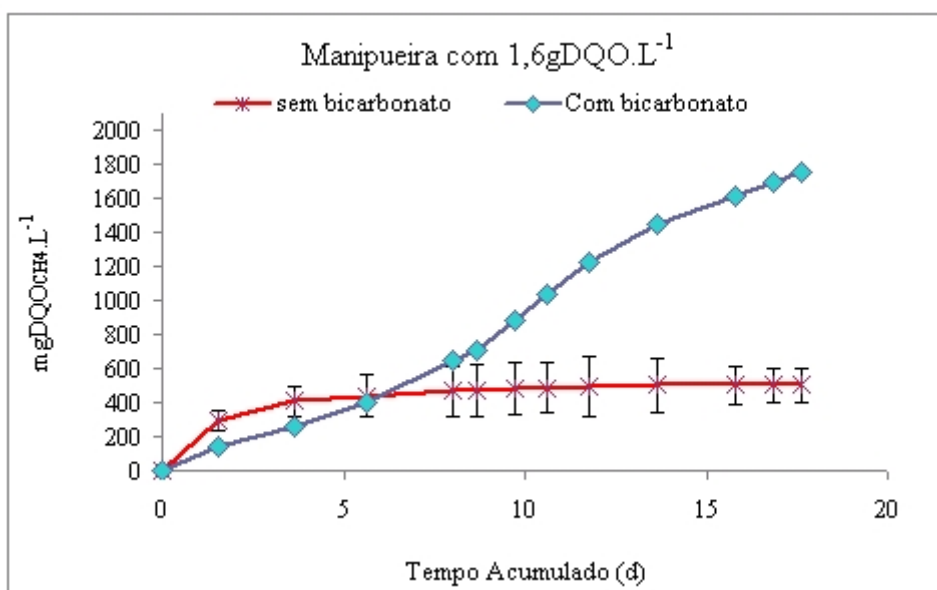


FIGURA 5.1 – Teste de AME com manipueira.

O efluente sem bicarbonato (Figura 5.1), apresentou uma produção máxima de 21,08 mLCH₄.gSTV⁻¹.d⁻¹. Porém a taxa máxima não foi obtida com um consumo mínimo de 50% da DQO no substrato. Dessa forma, o valor de AME obtido não é representativo, segundo Chernicharo (2007).

O efluente com bicarbonato apresentou uma produção máxima de 31,86 mLCH₄.gSTV⁻¹.d⁻¹, convertendo 91,76% da DQO disponível.

Essa diferença, entre os dois testes, foi devido à queda acentuada de pH, ocorrido ao longo do teste sem bicarbonato, até em média 5,2. O pH no teste com bicarbonato ficou estável com uma média de 7,3, favorecendo a ocorrência da metanogênese.

A taxa específica máxima de utilização do substrato para o teste com bicarbonato foi de 0,33 gDQO.gSTV⁻¹.d⁻¹.

A manipueira possui uma forte característica de rápida acidificação, promovendo o colapso de sistemas, tidos como fase única (acidogênese e metanogênese). Essa característica da manipueira foi a responsável pela inativação da metanogênese, no teste sem bicarbonato.

A manipueira se mostrou um efluente problemático, que pode provocar colapso em reatores UASB, sem o controle da acidificação, como também foi observado por Feiden & Cereda (2003) e Oliveira (2007).

5.1.2. Efluente de curtume

Este teste foi realizado utilizando efluente de curtume, situado no Município de Campo Grande-MS.

O efluente bruto de curtume se caracterizou por possuir uma alta concentração de sulfato (5,6 gSO₄²⁻.L⁻¹) e DQO de 4,15 gO₂.L⁻¹.

O teste (Figura 5.2), foi realizado com concentração de DQO inicial de 2 gO₂.L⁻¹.

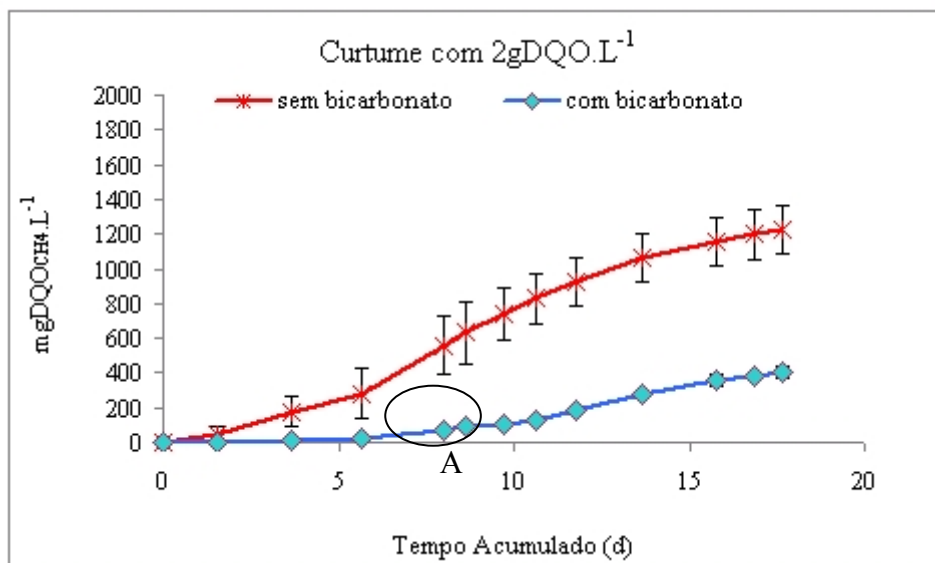


FIGURA 5.2 – Teste de AME com efluente de curtume.

O teste com efluente de curtume sem bicarbonato apresentou uma produção de CH_4 máxima de $21,41 \text{ mLCH}_4.\text{gSTV}^{-1}.\text{d}^{-1}$, com consumo superior a 50% da DQO disponível, portanto, os resultados podem ser considerados válidos. No teste, houve um consumo de sulfato de, aproximadamente, $0,28 \text{ gSO}_4^{2-}$, correspondendo assim, a um consumo de cerca de $0,42 \text{ gDQO}$, utilizando a proporção $1,5 \text{ gSO}_4^{2-} : 1,0 \text{ gDQO}$ consumida, segundo Chernicharo (2007).

O consumo de $0,42 \text{ gDQO}$, correspondeu a aproximadamente $1,05 \text{ gDQO.L}^{-1}$ consumida do substrato. Como esse cálculo é uma estimativa, justifica-se que o consumo total, ultrapassou as 2 gDQO.L^{-1} , disponível no substrato.

A AME máxima obtida no teste sem bicarbonato foi de $0,22 \text{ gDQO.gSTV}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

O ponto A, no teste com bicarbonato, apresenta um possível fim, de uma fase *lag*, onde pode ter ocorrido primeiro o crescimento da biomassa, consumindo parte da DQO disponível. Nesse teste houve um crescimento da biomassa de $0,10 \text{ gSTV}$. Esse crescimento não pode ser considerado significativo, na inibição da produção de metano, pois no teste de manipueira com bicarbonato, sem presença de fase “lag”, o crescimento foi de $0,05 \text{ gSTV}$, próximo do teste do curtume com bicarbonato.

No teste com bicarbonato o consumo de SO_4^{2-} , foi maior, cerca de $0,436 \text{ gSO}_4^{2-}$, correspondendo a um consumo de DQO de $1,63 \text{ gO}_2.\text{L}^{-1}$. Esse consumo de DQO para redução de SO_4^{2-} , inibiu a produção de CH_4 , consumindo apenas $0,401 \text{ gO}_2.\text{L}^{-1}$ de DQO do substrato.

A AME máxima obtida no teste com bicarbonato foi de $0,10 \text{ gDQO.gSTV}^{-1}.\text{d}^{-1}$, como a taxa máxima, não foi obtida com um mínimo de consumo de DQO, o teste não é válido.

O uso de bicarbonato se mostrou desnecessário no teste com efluente de curtume, pois, a maior produção de metano, se deu com o efluente sem suplementação da alcalinidade. A alcalinidade no efluente com bicarbonato pode ter sido excessiva, inibindo a atividade.

5.1.3. Efluente de Destilaria

O teste com efluente de destilaria (Figura 5.3) foi realizado utilizando efluente da destilaria de álcool, situada no Município de Nova Alvorada do Sul-MS. O efluente apresentou baixa concentração de SO_4^{2-} ($28 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$) e a concentração de DQO, no efluente bruto, foi de $5,52 \text{ gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, bem abaixo do esperado, pelas pesquisas bibliográficas realizadas, sobre esse tipo de efluente. O efluente foi coletado antes da entrada da lagoa reservatório, usada pela empresa.

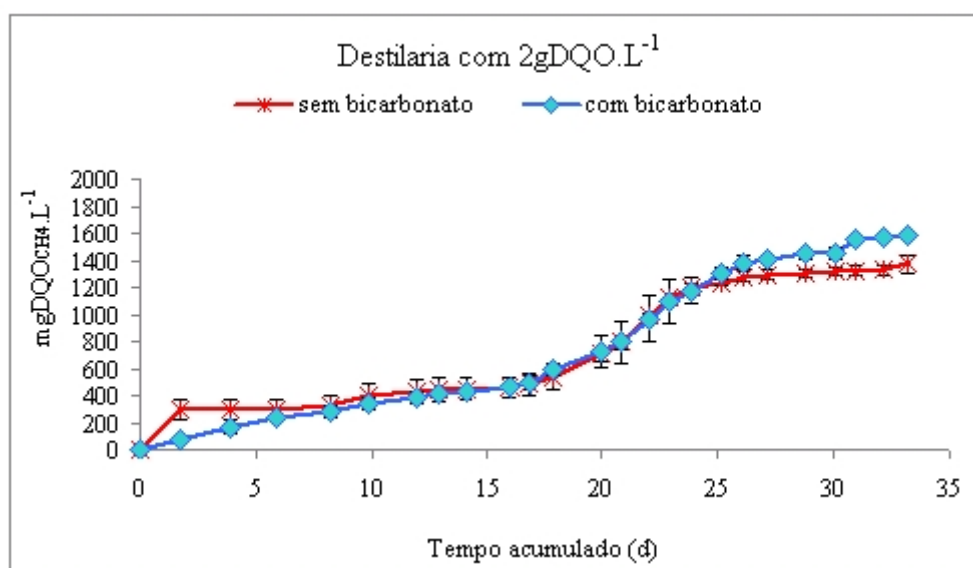


FIGURA 5.3 – Teste de AME com efluente de destilaria.

Os testes, com e sem bicarbonato, apresentaram pouca variação entres os resultados, como pode ser observado na Figura 5.3.

O teste sem bicarbonato apresentou uma produção de CH_4 máxima de $24,56 \text{ mLCH}_4 \cdot \text{gSTV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, próximo do resultado do teste com bicarbonato com $23,15 \text{ mLCH}_4 \cdot \text{gSTV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. A proximidade dos resultados podem ser explicados pela pouca aplicabilidade do bicarbonato ($4 \text{ gNaHCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$), como suplementação de alcalinidade para efluente de destilaria, pois o mesma se mostra com pouca acidificação.

Baixos valores de pH, próximos 4,0, são inibidores da produção de CH_4 pelas arqueas metanogêneses (Chernicharo, 2007), embora com um pH inicial de 3,5, no teste sem bicarbonato, aparentemente não houve inibição da produção de CH_4 . A AME de $0,39 \text{ gDQO.gSTV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ estabelecida para essas condições basicamente igual para à AME do efluente de destilaria com bicarbonato ($0,37 \text{ gDQO.gSTV}^{-1}.\text{d}^{-1}$) e superior à AME do teste com efluente de curtume sem bicarbonato ($0,22 \text{ gDQO.gSTV}^{-1}.\text{d}^{-1}$) com pH próximo de 7, para ambos.

O efluente sem bicarbonato tem um bom potencial de produção de CH_4 , com uma taxa de conversão de 65,29%, porém não pôde ser considerado um bom efluente para ser utilizado nos testes de estresse do reator UASB.

5.1.4. Efluente de Frigorífico

O teste com efluente de frigorífico (Figura 5.4) foi realizado utilizando efluente de frigorífico, situado no Município de Campo Grande-MS. A concentração de DQO no efluente bruto foi de $5,76 \text{ gO}_2.\text{L}^{-1}$.

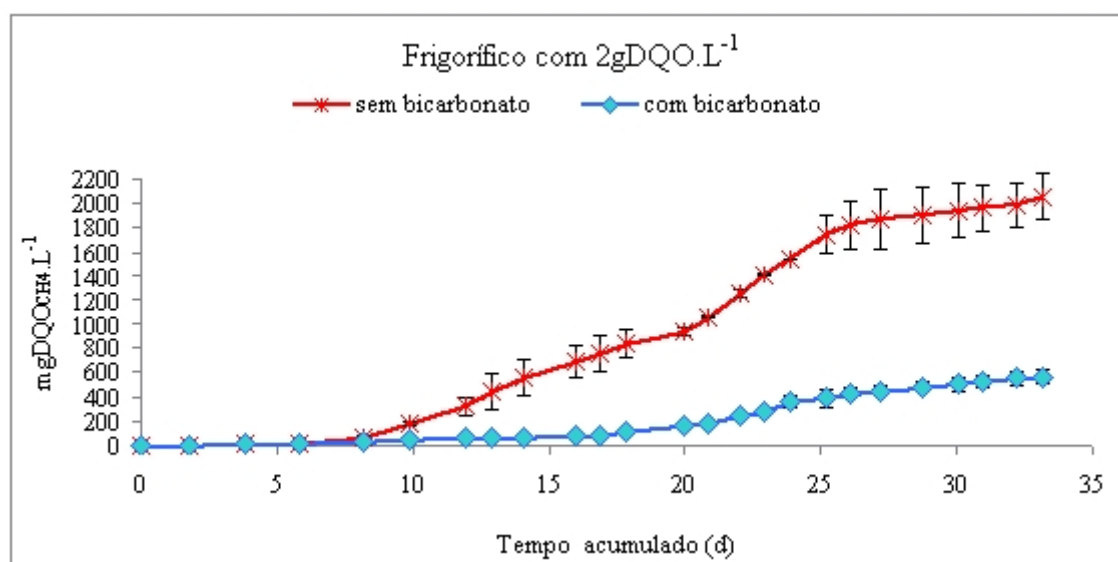


FIGURA 5.4 – Teste de AME com efluente de frigorífico.

O teste com efluente de frigorífico, contrário ao apresentado no teste com manipueira, foi caracterizado pela elevação do valor de pH, em ambos os testes.

O pH inicial do teste sem bicarbonato foi de 6,49, aumentando para 8 no 17º dia. A produção de CH_4 máxima foi de $34,01 \text{ mLCH}_4.\text{gSTV}^{-1}.\text{d}^{-1}$, com $0,55 \text{ gDQO.gSTV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ de atividade metanogênica.

O teste com bicarbonato apresentou um pH inicial de 7,82, que se elevou para 9, após 17 dias do início do teste. A produção de CH_4 foi prejudicada pelo alto valor de pH, como mostra a Figura 5.4. A AME de $0,19 \text{ gDQO.gSTV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ não foi representativa, pois a taxa máxima não foi obtida com um consumo mínimo de 50% da DQO no substrato (Chernicharo, 2007).

O aumento na produção CH_4 , observado no ponto A (com bicarbonato) pode ter sido influenciado pela redução de pH, pois, no final do teste o pH ficou em 7,2.

O efluente de frigorífico, não necessita de suplementação de alcalinidade, pois apresentou alta produção de metano sem a adição de bicarbonato.

5.2. Monitoramento *off line* do reator UASB

A correlação dos parâmetros foi realizada seguindo a orientação de Costa Neto (1977). Os coeficientes de correlação de Pearson e sua significância podem ser observados na Tabela B1, no Apêndice B.

5.2.1. Eficiência do sistema de medição de vazão de CH_4

Para determinar a precisão do sistema em medir a produção de biogás, foram realizados testes (Tabela 5.1) com recirculação de manipueira e teste com solução de acetato e nutrientes.

Determinado a precisão em testes de recirculação, a quantidade de biogás pôde ser comparada diretamente com a quantidade de DQO removida. O biogás formado é composto de CH_4 , CO_2 e pequenas quantidades de gases como H_2 e H_2S . Como estas quantidades geralmente são diminutas, assumimos que o biogás formado foi composto somente de CH_4 e CO_2 , e assim a quantidade de CH_4 produzido determinou a quantidade de DQO correspondente.

TABELA 5.1 – Produção teórica de CH₄ e produção CH₄ e CO₂, obtida pelo sistema *on line*, em períodos de recirculação.

Período	Substrato ^a	T média (°C)	f(T) ^b (mgDQO.L ⁻¹)	KgDQO ^c removida	DOQ _{biomassa}		Teórico		on line	
					Y _{acid.} ^d	Y _{met.} ^e	kgDQO _{CH4}	CH ₄ (L)	CH ₄ (L)	CO ₂ (L)
1	M	24,8	2,62	0,386	0,05788	0,00984	0,31814	121,5	65,3	11,4
3	M	29,0	2,58	0,307	0,04603	0,00783	0,25303	98,0	41,6	19,2
5	A	29,9	2,57	0,238	0,00000	0,00714	0,08968	89,7	65,2	2,8
7	M	31,0	2,57	0,076	0,01145	0,00195	0,06295	24,5	17,7	10,3

^a Substrato usado no teste (M = manipueira); (A = acetato)

^b Fator de correção para a temperatura média do teste (Chernicharo, 2007)

^c DQO removida do reator, considerando um volume útil de 40L

^d Conversão de DQO em biomassa acidogênica ($Y_{acid.} = 0,15 \text{gDQO}_{cel.} \cdot \text{gDQO}_{remov}^{-1}$)

^e Conversão de DQO em biomassa metanogênica ($Y_{met.} = 0,03 \text{gDQO}_{cel.} \cdot \text{gDQO}_{remov}^{-1}$)

A produção de CH₄, no período 5, com solução de acetato (NaC₂H₃O₂) a 8gDQO.L⁻¹, apresentou 72,7% da produção teórica. O esperado era uma conversão maior em CH₄, próximo a 100%, pois o acetato é praticamente convertido em biogás, sem conversão em biomassa acidogênica e não possui parcela recalcitrante.

Foram realizados testes de vazamento de gás nos conectores e no separador de fases do UASB para determinar a causa da diferença da produção de CH₄. A conclusão foi que, se houve algum tipo de vazamento, foi mínimo, pois o volume de gás, adicionado no separador de fases foi computado no medidor de vazão de biogás.

Dessa forma, no período 5, não se pode determinar a conversão e/ou remoção de 27,3% da DQO_{CH4}, determinada nas análises de bancada.

O período 1, utilizando efluente (manipueira) estabilizado por um reator acidogênico, apresentou 53,7% da conversão teórica e o período 3, com recirculação de manipueira (8gDQO.L⁻¹), apresentou apenas 42,5%.

De acordo com a Tabela 5.1, o período 7 (manipueira (4 gDQO.L⁻¹) com bicarbonato (4 gNaHCO₃.L⁻¹)), apresentou uma conversão de 72,2% de conversão de DQO teórica, em CH₄. No período 7, a remoção de 27,8% da DQO_{CH4} não convertida em CH₄, pode ter sido convertida em biomassa, com valores acima do estabelecido nesse teste.

Como o objetivo do estudo não foi obter o balanço de DQO do reator, e sim a variação de resposta do sistema às variações operacionais do reator, podemos aceitar esses valores como indicativos de alterações do estado de operação do reator.

5.2.2. Resposta do sistema de monitoramento às mudanças de operação do reator UASB.

O reator UASB foi operado em 8 períodos distintos, com variações de tempo de operação, tipo de fluxo e tipo de substrato com variações de concentração de DQO.

O foco do presente trabalho, foi a análise dos períodos 1, 3, 5, 6 e 8, com relação à resposta do sistema *on line* em comparação com o monitoramento *off line*. Os resultados dos períodos restantes foram desconsiderados, por não apresentarem variações extremas na operação do reator.

O tempo de operação em cada período foi variado, dependendo do ponto de colapso do reator. Os períodos foram alternados em choque extremo e recuperação.

Foram realizadas análises físico-químicas no afluente e efluente do reator, para verificar o estado de operação. O objetivo foi determinar se o reator operava em estado estável ou estresse. Os resultados médios podem ser observados na Tabela 5.2.

TABELA 5.2. Resultados médios dos parâmetros físico-químicos, monitorados *off line*.

Períodos	Duração (d)	AV/AT	Remoção DQO (%)
1	6,84	0,157	97,29
2	3,78	- ^a	9,09
3	6,02	0,373	88,92
4	3,35	0,434	22,25
5	4,95	0,422	91,15
6	6,01	1,613	13,06
7	8,18	0,164	66,98
8	21,79	0,421	82,62

^a Período não monitorado com análises de alcalinidade e acidez.

5.2.2.1. Período 1

O período 1, conforme a Figura 5.5 foi operado com recirculação de efluente de reator acidonênico, tratando manipueira, onde a concentração inicial foi de 9,91gDQO.L⁻¹. O afluente do reator UASB se caracterizou por possuir elevada concentração de alcalinidade, proveniente do uso de pedras de calcário no reator acidogênico, conforme Oliveira (2007).

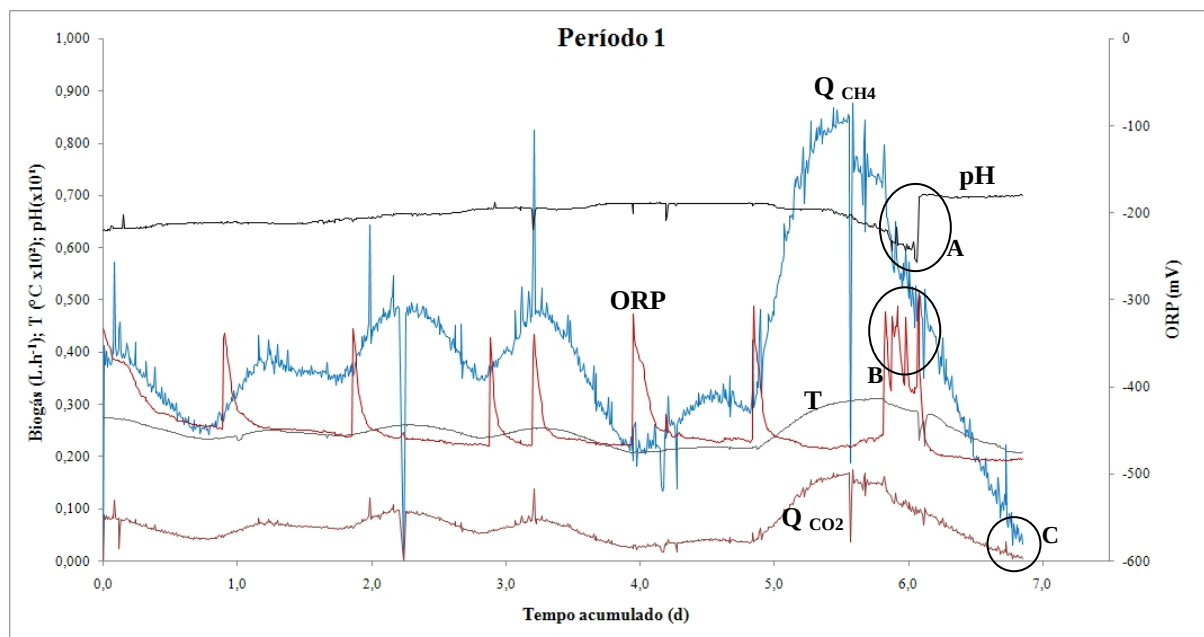


FIGURA 5.5. Variações dos parâmetros *on line* no período 1.

A relação AV/AT média para o período 1 foi de 0,157, indicando que o reator operou de forma estável, conforme Fernandes Jr. (1995) e Ripley *et al.* (1986) citado por Iamamoto *et al.* (2002), onde a metanogênese é favorecida. A remoção da DQO inicial foi de 97,29%, considerando o período de maior remoção entre os dias 5 e 6, após o início do período, seguido com declínio na produção de CH₄, por falta de DQO disponível para a conversão (ponto C).

A produção de CO₂ seguiu a tendência da produção de CH₄, com aumento significativo entre o dia 5 e 6. A produção média de CO₂ ficou em torno de 14,5%, do total de biogás produzido. A remoção da DQO e conseqüente conversão de parte em CH₄ puderam ser atribuídas, também, ao aumento de 17% da temperatura do reator (31°C, em média), que favoreceu o aumento da atividade dos microrganismos mesofílicos.

O comportamento da ORP (-500 a -400mV), durante o período, demonstra que o reator operou em condições propícias, para metanogênese, conforme encontrado por Bajas *et al.* (2002).

Os pontos de pH e ORP, A e B, respectivamente, são resultados de alterações feitas nos sensores que causaram essa interferência e foram desconsiderados dessa análise.

Os picos consecutivos na ORP podem ser justificados, pelos testes do medidor de biogás, com adição de ar no separador de fases, que provocou aumento considerado no valor de ORP, devido ao O₂, presente no volume de ar inserido no separador.

Não houve variação significativa do pH, que se manteve com uma média de 6,6, indicando que o reator operou em boas condições, conforme Ramjeawon (2001).

5.2.2.2. Período 3

O período 3 (Figura 5.6) foi operado principalmente em recirculação, com manipueira a uma concentração inicial de 8gDQO.L^{-1} . O primeiro dia de operação foi em fluxo contínuo para a troca da fase líquida, somente após esse intervalo foi iniciado a recirculação.

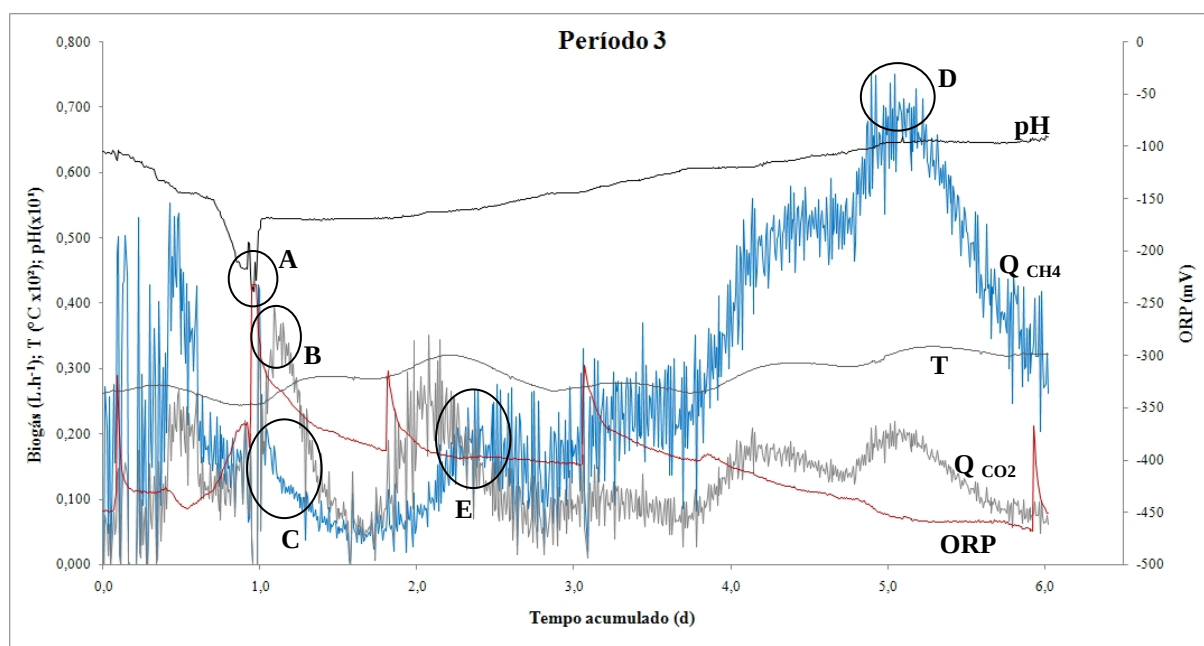


FIGURA 5.6- Variações dos parâmetros *on line* no período 3.

A manipueira com concentração de 8gDQO.L^{-1} , provocou forte acidificação no sistema, como pôde ser observado no ponto A, onde compreende queda brusca de pH e aumento significativo de ORP.

No ponto A, referente ao pH, apresentou valor mínimo de 4,2, diminuindo a atividade das arqueas metanogênicas, como pôde ser observado no ponto C. A queda do pH provocou o aumento da concentração de CO_2 na fase líquida, gerando um aumento na produção de CO_2 , como pôde ser observado no ponto B. A produção de biogás entre os dias 1 e 2, apresentou uma concentração média de 64% de CO_2 . O pico de produção de CO_2 , respondeu algumas horas após o máximo de estresse sofrido pelo reator, como também foi observado por Ripley *et al.* (1986) citado por Iamamoto *et al.* (2002).

O ponto A, para ORP, apresentou valores elevados, em média -254mV , caracterizando melhores condições para reações acidogênicas, de acordo com Oliveira *et al.* (1993) e Randall, citado por Bajaras *et al.* (2002).

O início do estresse não possui análises de alcalinidade e acidez para elaborar a relação AV/AT, porém a remoção de DQO, nesse intervalo, foi de apenas 4,43%, demonstrando o estresse sofrido pelos microrganismos do reator, que provavelmente ficou acidificado, nesse intervalo.

Com a recirculação, o início da recuperação do reator, como pode ser observado no ponto E, se deu com a inversão das porcentagens de CO₂ e CH₄, no biogás. O aumento constante da temperatura depois do segundo dia, também pode ser considerado um fator importante para a recuperação do reator.

A relação AV/AT média, após a recuperação do reator, foi de 0,373 (próximo de ótimo), com remoção de DQO média de 88,92%. Isso demonstrou que a recirculação total foi uma ferramenta de operação importante, para recuperação do choque sofrido pelo reator.

A máxima produção de CH₄ pode ser observada no ponto D, com ORP, na faixa de -500 a -450mV, indicando predominância de metanogênese.

5.2.2.3. Período 5

O período 5 (Figura 5.7), foi operado em recirculação total com solução de acetato e nutrientes e concentração de 8 gDQO.L⁻¹, no intervalo de aproximadamente 5 dias.

O período 5 foi elaborado para testar a eficiência do medidor de biogás, na determinação de produção de CH₄, como pôde ser observado no item 5.2 (Tabela 5.1).

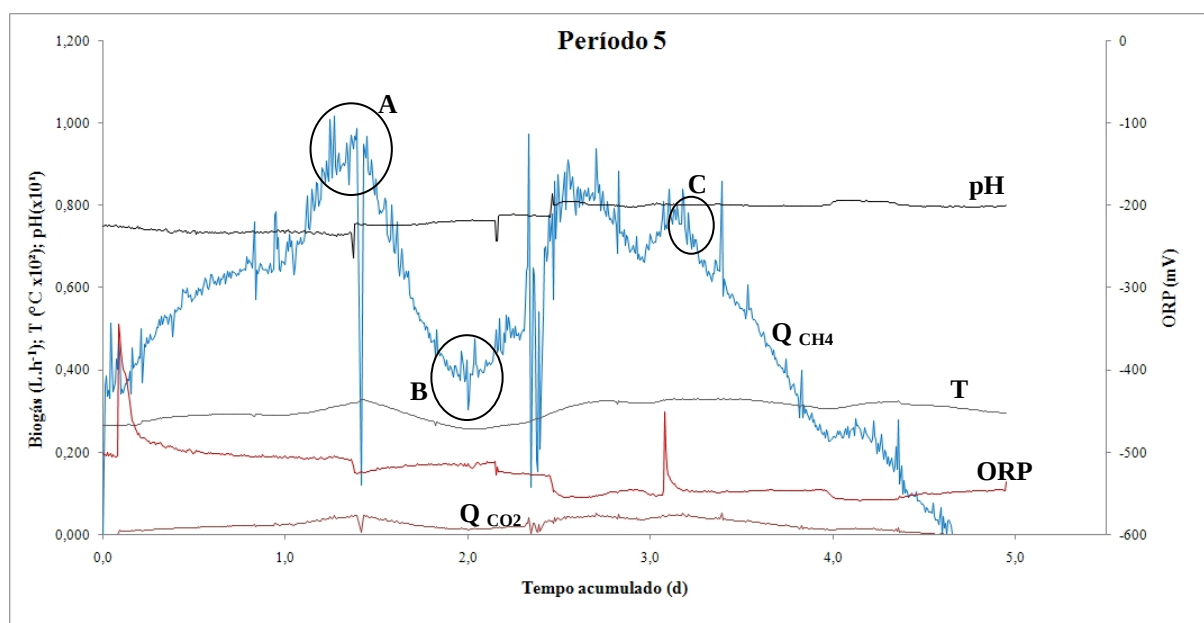


FIGURA 5.7 – Variações dos parâmetros *on line* no período 5.

O ORP ficou com média -527mV, indicando, segundo Oliveira *et al.*(1993), elevado grau de capacidade redutora, com predominância de fermentação metanogênica. A relação AV/AT apresentou uma média de 0,422, durante o período 5, indicando início de desequilíbrio, podendo justificar a baixa produção de CH₄, de cerca de 70,5% do esperado (teórico).

O pH médio de operação foi de 7,75 e a produção de CO₂ (média de 4,42%) demonstra a conversão do substrato, preferencialmente, em CH₄, como foi esperado.

O ponto B, indica uma queda na temperatura para um valor médio de 25°C, o que justifica a queda brusca na produção de CH₄, pois o metabolismo das arqueas metanogênicas mesofílicas é otimizado em temperaturas na faixa de 30 a 35°C (Chernicharo, 2007).

O ponto C, indica o início do declínio da produção de CH₄, devido à redução de DQO biodegradável disponível para os microrganismos.

5.2.2.4. Período 6

O período 6 (Figura 5.8) foi operado em fluxo contínuo, com vazão média de 1,59 L.h⁻¹. O substrato empregado foi a manipueira, com concentração média de entrada de 3,2 gDQO.L⁻¹.

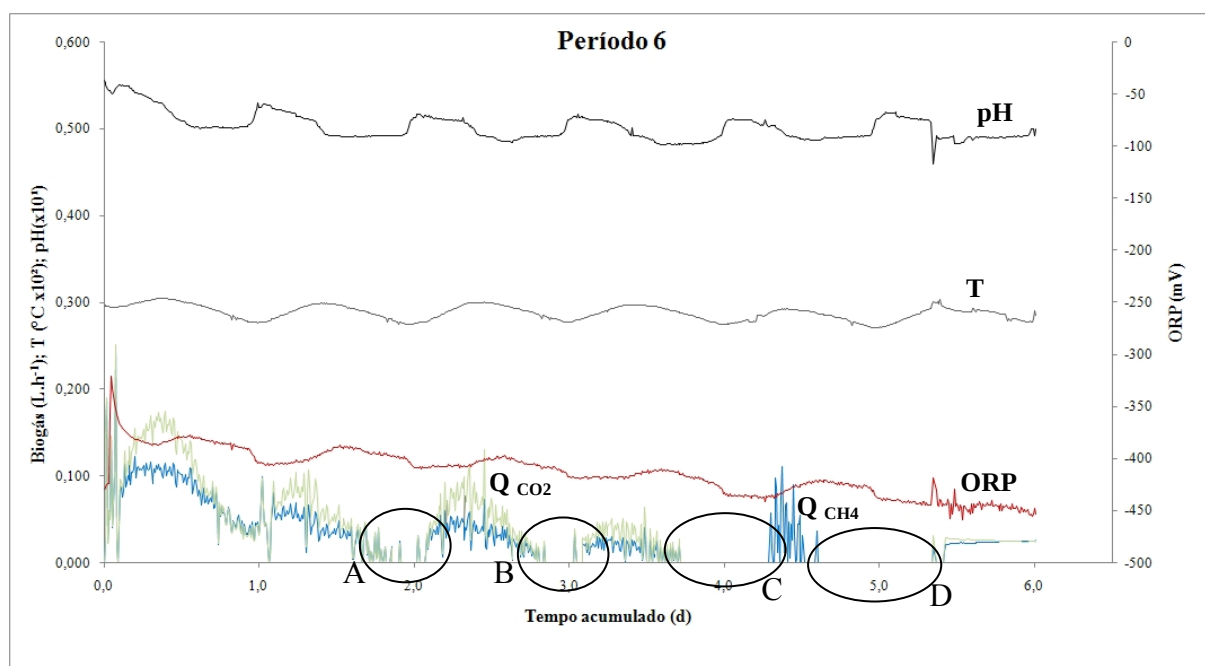


FIGURA 5.8 – Variações dos parâmetros *on line* no período 6.

O período 6 foi operado sobre estresse, pois apresentou uma relação AV/AT média de 1,613, valor extremo, indicando colapso do reator (Fernandes Jr., 1995). A remoção de

DQO média, nesse período, foi de 13,06% e o efluente apresentou perda de biomassa do reator.

O reator produziu pouco biogás e com concentração de CO_2 em média de 44% com picos de 62%. A produção de CO_2 tem maior correlação com o baixo pH, média de 5,01, pois a atividade microbiana, responsável pela produção de biogás e conversão do material orgânica, ficou inativa, em determinados períodos no teste, como nos pontos A, B, C e D.

O ORP apresentou uma média de -400mV durante o período 6, sugerindo um ambiente com maior ocorrência de fermentação acidogênica, conforme Bajaras *et al.* (2002). Com a relação AV/AT elevada, esperou-se que o ORP apresentasse uma média em torno de -300mV, indicando ambiente predominante de fermentação acidogênica de acordo com Oliveira *et al.* (1993).

5.2.2.5. Período 8

O período 8 (Figura 5.9) foi operado com recirculação parcial, tratando manípueira com concentração média em $3,11 \text{ gDQO.L}^{-1}$.

O objetivo do teste foi operar o reator com o mesmo efluente do período 6, contudo, controlando o COV, aplicado de acordo com a variação do pH.

O reator foi operado com o pH variando entre 6,0 a 6,5. Dessa forma, foi evitado a ocorrência de estresse, como no período 6.

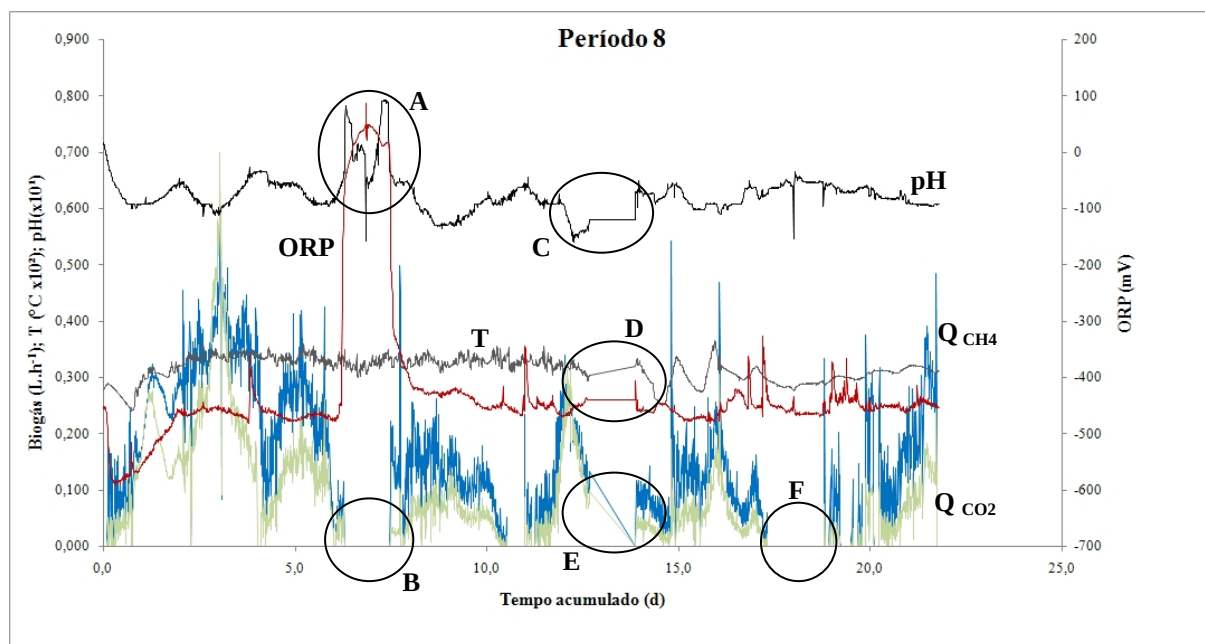


FIGURA 5.9 - Variações dos parâmetros *on line* no período 8

Os pontos A e B, foram ocasionados pela perda de 20L de efluente do reator, devido ao rompimento da mangueira da bomba peristáltica. Essa mangueira era responsável pela recirculação parcial do efluente. Os sensores de pH e ORP, apresentaram esses valores elevados, pois ficaram expostos ao ar, com a redução do nível dentro do reator. Não houve produção de biogás, devido a perda de pressão no interior do separador de fases.

Um problema ocorrido no banco de dados do Guardian, entre os dias 13 e 14, provocou a interrupção na coleta de dados *on line* (pontos C, D e E).

No ponto F, indicando inibição das atividades microbianas, não ocorreu queda brusca de temperatura (média de 29,4°C) e o pH médio nesse intervalo foi de 6,36. A queda na produção de biogás foi atribuída a problemas apresentados no medidor de vazão de biogás, que perdeu um volume considerável de água, por evaporação. O nível baixo prejudicou a leitura da vazão.

No período 8, o pH foi controlado, aumentando e diminuindo a vazão, ou simplesmente operando o reator em recirculação total, quando o pH reduzia abaixo de 5,5. A média do pH foi de 6,25, proporcionando melhores condições para atividade metanogênica, comparada ao Período 6. A remoção média de DQO nesse período foi de 82,62%, uma remoção elevada se considerar que a relação AV/AT com média de 0,421, indicou instabilidade no sistema. A média de ORP foi de -420mV, predominância de atividade acidogênica, conforme a relação AV/AT. A produção de CO₂ foi em média de 31%, com picos de 55,6% da produção total de biogás. Isso demonstra a instabilidade no período 8, mesmo com o aumento da produção média de CH₄, cerca de 69%, e da remoção de DQO, comparada com o período 6.

A instabilidade ocorrida no período 8, mesmo sendo menor que o período 6, se deve ao controle manual das condições de estáveis, uma vez que a interferência na vazão da bomba foi realizada, muitas vezes, após uma redução muito brusca do pH.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O teste de atividade metanogêncica específica foi conclusivo, na escolha do efluente utilizado no reator UASB, para a realização dos testes de estresse.

O efluente de farinha apresentou uma excelente produção de CH_4 ($31,86 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{gSTV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), com a utilização de bicarbonato e também apresentou colapso no teste sem bicarbonato causado pela acidificação e conseqüente queda do pH. Isso indicou que nos testes do reator utilizando o efluente de indústria farinheira, os períodos de estresse poderiam ser seguido de uma fase de recuperação, com a utilização de bicarbonato. Isso indicou que, com o controle do pH, a atividade metanogênica foi mantida em conjunto com degradação da DQO disponível.

O resultado do teste com efluente de farinha se mostrou eficaz, após a realização dos testes de estresse e recuperação, ocorridos no reator UASB.

As triplicatas de solução de acetato foram todas excluídas da análise, pois, não apresentaram produção de metano, em nenhuma das bateladas. Não foi concluída a análise das causas desse erro, porém, foi considerada a existência de algum problema, nos reagentes utilizados no preparo das soluções.

O efluente de destilaria apresentou pH inicial muito baixo, porém não inibiu a metanogênese, havendo um aumento considerável do pH, ao longo de todo o teste. O uso de bicarbonato se mostrou desnecessário no favorecimento de produção de CH_4 , para esse tipo de efluente. Recomenda-se, um estudo mais aprofundado, sobre as características do efluente no monitoramento *on line* com o reator UASB. Dentre os 4 (quatro) tipos de efluentes estudados, o de destilaria apresentou as melhores condições na associação, produção de CH_4 e estabilidade.

Com o controle manual do COV, através do pH e recirculação parcial, ocorrido no período 8, foi possível aumentar a eficiência do reator, mesmo utilizando o mesmo efluente do período 6. A melhora nas condições de operação no período 8 foi devido, também, à recirculação parcial, que melhorou a estratificação do lodo, como também afirmam Lomas *et al.*, citado por Ramirez *et al.* (2004) e Imai *et al.* (2001).

Uma maior eficiência no controle das vazões de entrada do reator, orientadas pelos parâmetros (pH, ORP, T, CO_2 , CH_4 , H_2), pode ser alcançada com a utilização de um sistema especialista, com base em rotinas computacionais, para um controle difuso (lógica *fuzzy*) do sistema de monitoramento e controle do reator UASB.

Em geral, o sistema *on line* apresentou o estado de operação do reator correspondente aproximadamente ao apresentado pelas análises em laboratório.

O ORP foi o parâmetro *on line* que ofereceu a menor confiabilidade diante dos estados de operação do reator. Isso se deve a pequena variação ocorrida em sua escala, na eminência de um colapso ou recuperação.

A temperatura foi de suma importância no esclarecimento da redução de atividade metanogênica, mesmo em um ambiente favorável químico e biologicamente, como podemos observar no período 5.

O monitoramento do biogás, nesse caso, o CO_2 e CH_4 , respondeu às variações do estado de operação com mais precisão, pois representaram fases de recuperação do sistema antes das alterações de pH e ORP.

Para um monitoramento mais preciso do estado de operação de um reator UASB, deve-se utilizar sensores de concentração de CH_4 e H_2 , na saída de biogás, para realizar um balanço melhor da conversão de DQO em biogás. O uso apenas de sensores de CO_2 e vazão de biogás, mesmo indicando com certa precisão o estado do reator, não pôde fornecer uma relação conclusiva, no respectivo estudo de balanço de massa de DQO.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, M.L.C.; PAWLOWSKY, U.; PATZA, M.G. Tratabilidade dos despejos de laticínios por lodos ativados em batelada. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL. 2000. Porto Alegre – RS. **Anais...** Porto Alegre: AIDIS/ABES, 10p, 2000.

AGUILAR, M.I. *et al.* Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. **Water Research**, v. 36, n.11, p. 2910-19, 2002.

AKARSUBASI, A.T. *et al.* Evaluation of performance, acetoclastic methanogenic activity and archaeal composition of full-scale UASB reactors treating alcohol distillery wastewaters. **Process Biochemistry**, V. 41, p. 28–35, 2006.

ALPER, T. *et al.* Evaluation of performance, acetoclastic methanogenic activity and archaeal composition of full-scale UASB reactors treating alcohol distillery wastewaters. **Process Biochemistry**, v 41, p .28–35, 2006.

APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

AQUINO, S.F. *et al.* Metodologia para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v 12, n 2, Pag 192 -201, 2007.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v10, n2, 152-161, 2005.

ARIMA, G.A. **Otimização de reator seqüencial em batelada para remoção biológica de carbono e nitrogênio com controlador difuso**. Porto Alegre-RS, 2005. 163p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ATLAS, R.M. & BARTHA, R. **Microbial ecology fundamentals and applications**. 2nd ed. California: The Benjamin/Cummings Publishing Company, 252p. 1987.

BARAJAS, M.G., ESCALAS, A. & MUJERIEGO, R. Fermentation of a low vfa wastewater in an activated primary tank. **Water SA**, vol. 28, n° 1, p 89-98. Janeiro, 2002.

BELLI Fº, P. *et al.* Tecnologias para o tratamento de dejetos de suínos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, PB, DEAg / UFPB. v.5, n.1, p.166-70, jan-abr. 2001.

BEZERRA, L.P. *et al.* Efluentes Agroindustriais em Mato Grosso do Sul – Características. In: 2º SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO CENTRO OESTE, Campo Grande – MS. **Anais...**, (CD-ROM). Campo Grande, 2002.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Brasília – DF. 2004b. **Mato Grosso do Sul**. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br> >. Acesso em: 20 junho 2006.

BRASIL - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Brasília – DF. 2004a. **Pecuária 2004**. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br> >. Acesso em: 05 maio 2006.

BRASIL - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Brasília – DF. 2004c. **Lavoura temporária 2004**. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br> >. Acesso em: 05 maio 2006.

BRASIL. Leis, Decretos, etc. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. In: **Diário Oficial da União**. Distrito Federal, mar, 2005.

BUSATO, R. **Desempenho de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente como tratamento de efluente de reator UASB: estudo de caso da ETE de Imbituva**. Curitiba, 2004. 214p. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná.

CAMPOS, M.M.C. *et al.* Avaliação do desempenho do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em escala laboratorial na remoção da carga orgânica de águas residuárias da suinocultura. **Ciência e Agrotecnologia**. Lavras, v.29, n.2, p. 390-399, mar.-abr, 2005.

CARRASCO, E.F. *et al.* Diagnosis of acidification states in an anaerobic wastewater treatment plant using a fuzzy-based expert system. **Control Engineering Practice**. 6 p. 2003.

CASTRO, H.F. *et al.* Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p.296-305, 2005.

CEBALLOS, B.S.O.; KONIG, A.; LIMA, L.M.M. Comportamento das águas residuais e tratadas provenientes de uma indústria de laticínios durante um dia de funcionamento. In: XXVII CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 2000. **Anais...** Porto Alegre: AIDIS/ABES, 2000.

CETESB - Abate de Bovinos. **Nota Técnica sobre Tecnologia de Controle - NT12**. São Paulo, 1986.

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios. Série: **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. v. 5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária-UFMG, 246p, 1997.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores Anaeróbios**. v.5, 2ª ed. Ed. Belo Horizonte:UFMG, 2007.

COMASTRI FILHO, J. A. Biogás, independência energética do Pantanal Mato-grossense. EMBRAPA. UEPAE de Corumbá. **Circular Técnica**, 9. Corumbá. 1981. 53p.

COSTA NETO, P.L.O. **Estatística**. São Paulo: Edgar Blücher, 1977.

COSTA, C.M.L.B.P.C. **Aplicação de sistemas periciais para supervisão e controlo de processos combinados de tratamento de efluentes**. Braga - Pt, 2005. Dissertação (Mestrado em tecnologia do ambiente) - Universidade do Minho.

EMBRAPA. UEPAE de Corumbá. **Circular Técnica**, 9. Corumbá. 1981. 53p.

FARIA, O.L.V. *et al.* Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada seqüencial (RBS). **Ciências e Tecnologias de Alimentos**, Campinas, v. 26, n.2, p. 309-17, 2006.

FEIDEN, A.; CEREDA, M.P. Potencial energético do biogás gerado no tratamento de águas residuárias de feculárias em sistema piloto de biodigestão anaeróbia com separação de fases. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v.18, n..2, p.54-66, 2003.

FERNANDES Jr, A.; CEREDA, M.P. Influência do tempo de retenção hidráulica (TDH) sobre a fase acidogênica da digestão anaeróbia de manipueira. **Energia na Agricultura**. v.11, n.2, p.4, 1996.

FERNANDES Jr, A. **Digestão anaeróbia de manipueira em separação de fases: cinética da fase acidogênica**. Botucatu, 1995. 140p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

FIEMS. Disponível em: < <http://www.fiems.org.br/noticia.php3?id=14067>>. Acessado em: 25 julho2007.

FORESTI, E. Controle de processos de tratamento de despejos. **(Notas de aula)**. São Carlos. Pós Graduação em Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 1993.

FORESTI, E. *et al.* Fundamentos do tratamento anaeróbio. In CAMPOS, J.R. (Org). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: Prosab, cap.2, p. 29-52, 1999.

GASPAR, P.M.F. **Pós-tratamento de efluente de reator UASB em sistema de lodos ativados visando a remoção biológica do nitrogênio associada à remoção físico-química do fósforo.** São Paulo, 2003. 245p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia)- Pontifícia Universidade Católica.

GIJZEN, H.J. Anaerobic waste treatment an important step in rational re-use strategies nutrients and energy. In: IV SEMINARIO-TALLER LATINOAMERICANO SOBRE TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES, IV, 1996, Colômbia: Bucaramanga. **ANAIS...** Bucaramanga: Red Colombiana de Biotecnologia Ambiental, p.537-47, 1996.

GÖRGÜN, E. *et al.* Wastewater characterization in metropolitan areas with significant agroindustries. **Water Science & Technology**. v. 40, n. 1, p. 13-21, 1999.

GTZ/TBW. **Anaerobic treatment of municipal wastewater in UASB-reactors: Technical Information W6e.** GTZ/TBW, Eschborn/Frankfurt, Germany. 2001. Disponível em: <http://sleekfreak.ath.cx:81/3wdev/GATE_DL/WATSAN/W6E_01.PDF>. Acesso em: 23 dezembro 2005.

HUANG, Y. *et al.* Hydrogen as a quick indicator of organic shock loading in UASB. **Water Science & Technology**, v. 42, n.3, p.43-50, 2000.

IMAI, T.; UKITA, M.; SEKINE, M. A study on an improved circulation method in UASB reactor for high loading operation and effective use of its alkalinity. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 2001, Antuérpia. **Proceedings**. Antuérpia: Technological Institute, v.1. p.699-704. 2001.

IMHOFF, K. Tratamento das águas residuárias. In: **Manual de Tratamento de águas residuárias**. São Paulo: Edgar Blucher. Universidade de São Paulo, 21 ed., 1966.

JENKINS, S.R.; MORGAN, J.M.; SAWYER, C.L. Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. **Journal WPCF**, Alexandria, v.55, n.5, p. 448-53, 1983.

LEÃO, M.M.D.; VIEIRA, M.R. Redução da carga poluidora gerada em curtumes através de melhorias no processo industrial. In: 20 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. **Anais...** (CD-ROM). Rio de Janeiro: ABES, p. 4123-29, 2001.

LETTINGA, G.; HULSHOFF-POL, L.; ZEEMAN, G. **Biological wastewater treatment: lecture notes. Part I Anaerobic wastewater treatment.** Sub-department of environmental technology. Landboluwuniversiteit Wageningen, 1998.

LETTINGA, G. *et al.* High – rate anaerobic waste-water treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions. **Biotechnology and Genetic Engineering Reviews**, v. 2, 253 -284.1984.

LOEHR, R.C. Pollution Control for Agriculture. 2. ed. Orlando: Academic Press, 1984. p.65-120, p.221-64. Citado por IAMAMOTO, C. Y.; OLIVEIRA, R. A.; LUCAS JÚNIOR, J. Alcalinidade como medida de monitoramento do desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.22, n.1, p.118-26, jan. 2002.

PAULO, L.P. **The fate of methanol in thermophilic-anaerobic environments.** Wageningen, 2002. 126p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais).Wageningen Universiteit.

MATO GROSSO DO SUL - SECRETARIA DE PLANEJAMENTO E DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Campo Grande - MS. 2004a. **Indicadores Básicos de Mato Grosso do Sul.** Disponível em: < <http://www.iplan.ms.gov.br> >. Acesso em: 08 maio 2006.

MATO GROSSO DO SUL - SECRETARIA DE PLANEJAMENTO E DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Campo Grande - MS. 2004b. **Produto Interno Bruto - PIB.** Disponível em: < <http://www.iplan.ms.gov.br> >. Acesso em: 09 maio 2006.

MATO GROSSO DO SUL - SECRETARIA DE PLANEJAMENTO E DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Campo Grande - MS. 2004c. **Diagnóstico Socioeconômico de Mato Grosso do Sul - 2003.** Disponível em: < <http://www.iplan.ms.gov.br/>>. Acesso em: 15 abril 2006.

MATO GROSSO DO SUL - SECRETARIA DE PLANEJAMENTO E DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Campo Grande - MS. 2004d. **Indicadores de Infra-Estrutura**. Disponível em: < <http://www.iplan.ms.gov.br> >. Acesso em: 15 Junho 2006.

MATO GROSSO DO SUL – SECRETARIA DE RECEITA E CONTROLE. Campo Grande – MS. 2003. **Estudos das cadeias produtivas do Mato Grosso do Sul: avicultura**. Disponível em: < www.sefaz.ms.gov.br > . Acesso em : 8 abril 2006.

MATO GROSSO DO SUL. **Legislação Ambiental do Estado de Mato Grosso do Sul**. Deliberação CECA/MS, N.º 003, 20/06/1997; Lei N.º 90, 02/06/1980 (MS). Série Texto Legais. Edições ASMP: Campo Grande, 2000.

MONTEGGIA, L.O. Proposta de metodologia para avaliação do parâmetro “Atividade Metanogênica Específica. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. **Anais...**Foz do Iguaçu: ABES, 1997.

MOOSBRUGGER, R.E. *et al.* Alkalinity measurement part 3 – a 5 point titration method to determine the carbonate and SCFA weak acid/bases in aqueous solution containing also known concentration of other weak acid/bases. **Water SA**, Cape Town, South Africa. v.19, n 1, p.29–40, 1993.

OLIVEIRA, K.R.F. **Processos ecotecnológicos no tratamento de efluentes líquidos de fecularia**. Campo Grande, 2007. 98p. Dissertação (Pós-graduação em Tecnologias Ambientais) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

OLIVEIRA, P.A.V. (coord.). Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos. EMBRAPA – CNPSA. Concórdia – SC, 188p., 1993.

OLIVEIRA, S.S. **Metabolismo da linamarina em reator de digestão anaeróbia com separação de fases**. Botucatu, 2003. Dissertação (Pós-Graduação em Agronomia) - UNESP.

PERES, C.S. Microbiologia da digestão anaeróbia. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÃO. **Anais...** Viçosa: São Paulo: IPT, 1982, 40p.

PIRES, O.C. *et al.* Knowledge-based fuzzy system for diagnosis and control of an integrated biological wastewater treatment process. **Water Science & Technology**. V.53, n.4-5, p. 313-20, 2006.

POETSCH, P.B.; KOETZ, P.R.. Sistema de determinação da atividade metanogênica específica de lodos anaeróbios. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.4, n 3, p.161-5, 1998.

POSTGATE, J.R. (1980). The sulphate-reducing bacteria. **The Quarterly Review of Biology**, v.55, v. 4, p.440-421, dec., 1980.

PRADA, S.M. *et al.* Metodologia analítica para a determinação de sulfato em vinhoto. **Química Nova**, vol 21. Pag 249 a 252. (1998).

PUNAL, A. *et al.* Compared fuzzy logic approaches for automatic control of CH₄ flow rate production and VFA effluent concentration in anaerobic digestion. [**TELEMAC Contribution #13**]. Disponível em: <<http://www.ercim.org/telemac/pub/AD2004-223.pdf#search=%22ULTRAMAT%2022P%2C%20Siemens%22>>. Acessado em : 06 setembro 2006.

RAMIREZ, O.P. *et al.* Comparação de desempenho do tratamento de efluente industrial por reator UASB e UASB-híbrido. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.9, n.2, p.171-4, abr-jun, 2003.

RAMIREZ, O.P. *et al.* Influência da recirculação e da alcalinidade no desempenho de um reator UASB no tratamento de efluente de suinocultura. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.10, n.1, p.103-10, jan-mar, 2004.

RAMJEAWON, T.A. Modeling approach for determining the alkalinity requirement for the treatment of weakly buffered carbohydrate industrial wastewaters by the UASB process. In: WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION, 2001, Antuérpia. **Proceedings...** Antuérpia: Technological Institute, v.2, p.571-74, 2001.

RANDALL, C.W.; BARNARD, J. L.; STENSEL, H. D. (1992) Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal. **Tecnomics, Lancaster**,

Pennsylvania, USA. Citado por BARAJAS, M. G., ESCALAS, A. & MUJERIEGO, R. Fermentation of a low vfa wastewater in an activated primary tank. **Water SA**, vol. 28, n° 1, p 89-98. Janeiro, 2002.

REEMTSMA, T.; JEKEL, M. Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. **Water Research**, v. 31, n.5, p. 1035-46, 1997.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. Journal WPCF, Alexandria, 1986. v.48, n.5, p.406-11, Citado por IAMAMOTO, C.Y.; OLIVEIRA, R.A.; LUCAS JÚNIOR, J. Alcalinidade como medida de monitoramento do desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**. Jaboticabal, v.22, n.1, p.118-26, jan. 2002.

ROCHA, A.M.P. **Identificação nebulosa da concentração de oxigênio dissolvido do tanque de aeração de uma estação de tratamento de esgotos por lodos ativados**. São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado em engenharia) - Universidade de São Paulo.

ROUGER, J. **Procede d'épuration par voie biologique anaerobie d'effluents liquides**. Grenoble : L'Institut National Polytechnique, 1987.

RUIZ, G.; ROCA, E.; LEMA J.M. **Selección de variables para la identificación de estados no estacionarios en la operación de reactores anaerobios**. In: VII TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTIN ANAEROBIA. Mérida, México. 2001. Disponível em: < http://www.ercim.org/telemac/pub/G-Ruiz_Merida_2001.pdf>. Acesso em: 1º julho 2006.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Florianópolis 2006. 249p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.

SAYED, S.K.Y.; CAMPEN, L. van; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of slaughterhouse waste using a granular sludge UASB reactor. **Biological Waste**, v.21, p. 11-28, 1987.

SCHULZ, C.K. **Remoção biológica de carbono do efluente da parboilização do arroz utilizando reatores EGsB**. 2000. Pelotas – RS, 185p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Universidade Federal de Pelotas.

SENA, R.F. **Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia**. Florianópolis, 2005. 218p. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina

SÉRVULO, E.F.C. **Ação das bactérias oxidantes e redutoras de enxofre sobre o xisto**. Rio de Janeiro, 1991. 148p. Tese (Doutorado em ciências (Microbiologia) - Instituto de Microbiologia/UFRJ.

SILVA, M.O.S.A. **Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos**. São Paulo: CETESB, 1977.

SILVA, S.M.C.P. **Desenvolvimento de uma nova concepção de tratamento de águas residuárias pela associação de processos anaeróbios e aeróbios**. São Paulo, 1993.160p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade de São Paulo.

SNOEYINK, V.; JENKINS, D. Water Chemistry. John Wiley and Sons, New York, p. 177–190, 1980. Citado por TACONI K.A.; ZAPPI, M.E.; FRENCH, W.T.; BROWN, L.R. Feasibility of methanogenic digestion applied to a low pH acetic acid solution. **Bioresource Technology**, v.98, p.1579 -85, 2007.

SOUZA, M.E. Fatores que Influenciam a Digestão Anaeróbia. **Revista DAE**, v. 44 n.37, p62-73, Jun. 1984.

STEYER, J.P. *et al.* Lessons learnt from 15 years of ICA in anaerobic digesters. **Water Science & Technology**, v. 53, n,4–5, p 25–33, 2006.

SUTTON, P.M.; BÉRUBÉ, P.; HALL, E.R. Membrane Bioreactors for Anaerobic Treatment of Wastewaters. **Water Environment Research Foundation**. The University of British Columbia. August 31, p 60, 2004.

UDAETA, M. E. M. *et al.* Energia do Biogás do Reuso da Água do Esgoto dentro do Planejamento Energético. **PCH Notícias & SHP News**. Ano 6, n.21, p. 8-11, 2004.

APÊNDICE A

TABELA A.1 – Cálculos de atividade metanogênica específica para efluentes de farinha, curtume, destilaria de álcool e frigorífico

Efluente	Taxa máx mgDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	biomassa gSTV	Taxa máx mLCH ₄ .d ⁻¹	gDQO.d ⁻¹	gDQO.gSTV ⁻¹ .d ⁻¹	mLCH ₄ .gSTV ⁻¹ .d ⁻¹
Farinheira ^a	108,50	0,7998	16,860	0,271	0,2169	21,08
Farinheira + bicarbonato ^a	164,00	0,7998	25,485	0,410	0,3279	31,86
Curtume ^b	110,20	0,7998	17,125	0,275	0,2203	21,41
Curtume +bicarbonato ^b	52,16	0,7998	8,105	0,130	0,1043	10,13
Destilaria ^b	116,00	0,7337	18,026	0,290	0,3952	24,57
Destilaria + bicarbonato ^b	109,30	0,7337	16,985	0,273	0,3723	23,15
Frigorífico ^b	160,60	0,7337	24,957	0,401	0,5471	34,01
Frigorífico + bicarbonato ^b	55,41	0,7337	8,610	0,138	0,1887	11,73

^a efluente com concentração de DQO inicial de 1,6gO₂.L⁻¹

^b efluente com concentração de DQO inicial de 2,0gO₂.L⁻¹

APÊNDICE B

TABELA B.1 – Correlação dos parâmetros monitorados, segundo o coeficiente de correlação de Pearson

Coeficiente de correlação de Pearson						
	Remoção de DQO (%)	AV/AT	pH	ORP (mV)	CO ₂ (L.h ⁻¹)	CH ₄ (L.h ⁻¹)
Remoção de DQO (%)	1,000	-0,432	-0,025	0,186	0,182	-0,195
AV/AT	-0,432	1,000	-0,612	-0,068	-0,289	-0,267
pH	-0,250	-0,612	1,000	-0,546	-0,202	-0,209
ORP (mV)	0,186	-0,068	-0,546	1,000	0,503	0,327
CO ₂ (L.h ⁻¹)	0,182	-0,289	-0,202	0,503	1,000	0,642
CH ₄ (L.h ⁻¹)	-0,195	-0,267	0,209	0,327	0,642	1,000

Significância						
	Remoção de DQO (%)	AV/AT	pH	ORP (mV)	CO ₂ (L.h ⁻¹)	CH ₄ (L.h ⁻¹)
Remoção de DQO (%)	0,000	0,185	0,458	0,584	0,592	0,565
AV/AT	0,185	0,000	0,045	0,843	0,389	0,428
pH	0,458	0,045	0,000	0,082	0,551	0,538
ORP (mV)	0,584	0,843	0,082	0,000	0,115	0,326
CO ₂ (L.h ⁻¹)	0,592	0,389	0,551	0,115	0,000	0,033
CH ₄ (L.h ⁻¹)	0,565	0,428	0,538	0,326	0,033	0,000