

LUÍS HENRIQUE BITTENCOURT COTRIM

**ASBR APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTE DO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**SÃO CAETANO DO SUL
2009**

LUÍS HENRIQUE BITTENCOURT COTRIM

**ASBR APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTE DO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para Obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Tratamento Biológico de Efluentes

Orientadores:

Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

Prof.^a Dr.^a Suzana Maria Ratusznei

SÃO CAETANO DO SUL

2009

Cotrim, Luís Henrique Bittencourt
ASBR Aplicado ao Tratamento de Efluente do Processo de
Produção de Biodiesel / Luís Henrique Bittencourt Cotrim - São
Caetano do Sul, SP: CEUN-EEM, 2009.
171 p.

Dissertação de Mestrado — Programa de Pós-Graduação. Linha
de Pesquisa: Tratamento Biológico de Efluentes - Escola de
Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de
Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2009.

Orientadores: Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues
Prof.ª Dr.ª Suzana Maria Ratusznei

1. ASBR. 2. Efluente de Biodiesel. 3. Carga Orgânica. 4. Tempo
de Enchimento. 5. Metano. 6. Tratamento Anaeróbio. I. Instituto
Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia
Mauá. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues e Prof.^a Dr.^a Suzana Maria Ratusznei pela oportunidade de participar deste projeto e por terem estado sempre dispostos a ajudar-me no que fosse necessário, ao longo do trabalho.

Ao Instituto Mauá de Tecnologia e à Escola de Engenharia Mauá pelo estímulo e por disponibilizar as instalações e os equipamentos para a realização das atividades.

À aluna de iniciação científica Vivian Crepaldi Selma pela dedicação e ajuda primordial na realização de diversos ensaios.

Ao Gerente de Manutenção e Serviços do Instituto Mauá de Tecnologia, Eng. Fábio Sampaio Bordin, pelo estímulo e pelo apoio na conciliação dos meus horários de trabalho com os do projeto do mestrado.

A minha esposa Márcia M. F. B. Cotrim e minha filha Lorena B. Cotrim por estarem sempre ao meu lado me prestigiando, principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos meus colegas do Instituto Mauá de Tecnologia pelo estímulo e por terem desejado sempre o sucesso do projeto.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	viii
NOMENCLATURA.....	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1. Objetivos	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Fundamentos sobre o tratamento anaeróbio de efluentes	16
2.2. Reator anaeróbio operado em batelada seqüencial (ASBR)	20
2.2.1. Influência da estratégia de alimentação	22
2.2.2. Influência da agitação.....	24
2.3. Tratamento de efluente do processo de produção de biodiesel/glicerina	25
2.4. Considerações Finais	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1. Materiais	28
3.1.1. Biorreator em batelada seqüencial com biomassa granulada (ASBR).....	28
3.1.2. Inóculo.....	30
3.1.3. Água Residuária a partir do efluente do processo de produção de biodiesel.....	30
3.2. Métodos	36
3.2.1. Análises físico-químicas	36
3.2.2. Produção e composição do biogás	37
3.3. Fundamentos teóricos	37
3.3.1. Eficiência de remoção	37
3.3.2. Cargas orgânicas: volumétrica, específica e removida	38
3.3.3. Modelagem cinética	40
3.4. Procedimento experimental	43
3.4.1. Preparo da água residuária	43
3.4.2. Condições de operação do ASBR	44
3.4.3. Perfis ao longo do ciclo de operação.....	46
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Operação do ASBR com 500 mgDQO/L em batelada	47

4.1.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 500 mgDQO/L em batelada	49
4.2. Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada	53
4.2.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada	58
4.3. Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada	63
4.3.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada	65
4.4. Operação do ASBR com 3000 mgDQO/L em batelada	69
4.5. Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 2 horas	73
4.5.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 2 horas.....	76
4.6. Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 4 horas	80
4.6.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 4 horas.....	82
4.7. Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 2 horas	87
4.7.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 2 horas.....	89
4.8. Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 4 horas	94
4.8.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 4 horas.....	96
5. CONCLUSÕES	121
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
ANEXO I - Variáveis Monitoradas da Água Residuária	129
ANEXO II - Variáveis Monitoradas do Efluente	143
ANEXO III - Variáveis Monitoradas nos Perfis ao Longo do Ciclo.....	158

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 – Esquema do reator anaeróbio com agitação operado em bateladas seqüenciais	28
Figura 3. 2 – Fotografia do aparato experimental	29
Figura 3. 3 – Fotografias das configurações de impelidores tipo turbina no reator operado com agitação em batelada seqüencial (a) um impelidor e (b) dois impelidores.....	30
Figura 3. 4 – Produção do biodiesel em escala de laboratório: etapa de aquecimento do óleo de soja a 55°C sob agitação de 300 rpm	32
Figura 3. 5 – Produção do biodiesel em escala de laboratório: etapa de adição da solução alcoólica de hidróxido de sódio ao óleo de soja previamente aquecido.....	34
Figura 3. 6 – Produção do biodiesel em escala de laboratório: aspecto do meio reacional a partir da adição de solução alcoólica de hidróxido de sódio ao óleo: (a) após 5 minutos; (b) após 10 minutos e (c) após 30 minutos.....	35
Figura 3. 7 – Produção do biodiesel em escala de laboratório: aspecto da separação do biodiesel e da glicerina após 24 horas	36
Figura 3. 8 – Produção do biodiesel em escala de laboratório: aspecto da glicerina utilizada como afluente a ser tratado após dissolução em água	36
Figura 4. 1 – Concentração de matéria orgânica na operação com 500 mgDQO/L.....	48
Figura 4. 2 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 500 mgDQO/L..	48
Figura 4. 3 – Perfis de concentração de matéria orgânica na condição com 500 mgDQO/L .	49
Figura 4. 4 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 500 mgDQO/L.....	50
Figura 4. 5 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 500 mgDQO/L....	51
Figura 4. 6 – Perfis de pH na operação com 500 mgDQO/L	51
Figura 4. 7 – Perfis do volume de metano acumulado na operação com 500 mgDQO/L.....	52
Figura 4. 8 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 500 mgDQO/L.....	52
Figura 4. 9 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 500 mgDQO/L.....	53
Figura 4. 10 – Concentração de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L.....	55
Figura 4. 11 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L	56
Figura 4. 12 – Ácidos voláteis totais (AVT) no efluente na operação com 1000 mgDQO/L.	56
Figura 4. 13 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no efluente na operação com 1000 mgDQO/L	57
Figura 4. 14 – Perfis de concentração de matéria orgânica na condição com 1000 mgDQO/L	59
Figura 4. 15 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 1000 mgDQO/L.....	60
Figura 4. 16 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 1000 mgDQO/L	60
Figura 4. 17 – Perfis de pH na operação com 1000 mgDQO/L	61
Figura 4. 18 – Perfis do volume de metano acumulado na operação com 1000 mgDQO/L...	61
Figura 4. 19 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L.....	62
Figura 4. 20 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L.....	62
Figura 4. 21 – Concentração de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L.....	64

Figura 4. 22 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L	64
Figura 4. 23 – Perfil de concentração de matéria orgânica na condição com 2000 mgDQO/L	65
Figura 4. 24 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 2000 mgDQO/L.....	66
Figura 4. 25 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 2000 mgDQO/L	67
Figura 4. 26 – Perfis de pH na operação com 2000 mgDQO/L	67
Figura 4. 27 – Perfis do volume de metano acumulado na operação com 2000 mgDQO/L... ..	68
Figura 4. 28 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L.....	68
Figura 4. 29 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L.....	69
Figura 4. 30 – Concentração de matéria orgânica na operação com 3000 mgDQO/L.....	71
Figura 4. 31 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 3000 mgDQO/L	71
Figura 4. 32 – Concentração de ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 3000 mgDQO/L.....	72
Figura 4. 33 – Concentração de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas.....	74
Figura 4. 34 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L:	75
Figura 4. 35 – Perfil de concentração de matéria orgânica na condição com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	76
Figura 4. 36 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	77
Figura 4. 37 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	78
Figura 4. 38 – Perfis de pH na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	78
Figura 4. 39 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	79
Figura 4. 40 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	79
Figura 4. 41 – Concentração de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II).....	81
Figura 4. 42 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II).....	81
Figura 4. 43 – Perfil de concentração de matéria orgânica na condição com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	83
Figura 4. 44 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	84
Figura 4. 45 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	84
Figura 4. 46 – Perfis de pH na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	85
Figura 4. 47 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	86

Figura 4. 48 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	86
Figura 4. 49 – Concentração de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (II).....	88
Figura 4. 50 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (II).....	88
Figura 4. 51 – Perfil de concentração de matéria orgânica na condição com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	90
Figura 4. 52 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	91
Figura 4. 53 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	92
Figura 4. 54 – Perfis de pH na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	92
Figura 4. 55 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	93
Figura 4. 56 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas	93
Figura 4. 57 – Concentração de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II).....	95
Figura 4. 58 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II).....	95
Figura 4. 59 – Perfil de concentração de matéria orgânica na condição com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	97
Figura 4. 60 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	98
Figura 4. 61 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	99
Figura 4. 62 – Perfis de pH na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	99
Figura 4. 63 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	100
Figura 4. 64 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas	100
Figura 4. 65 – Perfis de concentração de matéria orgânica nas operações com 500 a 2000 mgDQO/L com alimentação em batelada ajuste: (a) Modelo I e (b) Modelo II.....	110
Figura 4. 66 – Parâmetro cinético de primeira ordem (a) e concentração residual de matéria orgânica (b) em função da COV para o Modelo I e Modelo II	111
Figura 4. 67 – Perfil de (a) C_s , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 500 mgDQO/L e alimentação em batelada – Modelo III	113
Figura 4. 68 – Perfil de (a) C_s , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada – Modelo III	113
Figura 4. 69 – Perfil de (a) C_s , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada – Modelo III	114
Figura 4. 70 – Perfil de (a) C_s , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas – Modelo III.....	116
Figura 4. 71 – Perfil de (a) C_s , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas – Modelo III.....	116

Figura 4. 72 – Perfil de (a) C_S , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas – Modelo III.....	116
Figura 4. 73 – Perfil de (a) C_S , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas – Modelo III.....	117
Figura 4. 74 – Parâmetro cinético de primeira ordem e concentração residual (C_{SRE} experimental e C_{SRA} ajustada) de matéria orgânica em função do tempo de alimentação de 10 minutos, 2 e 4 horas para as condições com (a) 1000 mgDQO/L e (b) 2000 mgDQO/L.....	118
Figura 4. 75 – Perfis de C_S (a) e de AVT (b) para as condições com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada (B), em batelada alimentada durante: 2 h (BA – 2 h) e 4 h (BA – 4 h)	119
Figura 4. 76 – Perfis de C_S (a) e de AVT (b) para as condições com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada (B), em batelada alimentada durante: 2 h (BA – 2 h) e 4 h (BA – 4 h)	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 – Radicais R_1 , R_2 e R_3 para o óleo de soja (Lehninger <i>et al.</i> , 1995).....	31
Tabela 3. 2 – Resumo das condições dos ensaios realizados na operação em batelada	45
Tabela 3. 3 – Resumo das condições dos ensaios realizados na operação em batelada alimentada seguida de batelada	45
Tabela 4. 1 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 500 mgDQO/L ..	47
Tabela 4. 2 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 1000 mgDQO/L	54
Tabela 4. 3 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 2000 mgDQO/L	63
Tabela 4. 4 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 3000 mgDQO/L	70
Tabela 4. 5 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (II).....	74
Tabela 4. 6 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II).....	80
Tabela 4. 7 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (II).....	87
Tabela 4. 8 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II).....	94
Tabela 4. 9 – Valores médios das variáveis monitoradas nos ensaios.....	102
Tabela 4. 10 – Valores médios das variáveis monitoradas nos ensaios	102
Tabela 4. 11 – Valores médios das variáveis monitoradas nos ensaios	103
Tabela 4. 12 – Valores médios das variáveis monitoradas nos ensaios	103
Tabela 4. 13 – Resumo do ajuste cinético para as operações em batelada – Modelos I e II .	110
Tabela 4. 14 – Resumo do ajuste cinético para as operações em batelada – Modelo III.....	113
Tabela 4. 15 – Resumo do ajuste cinético para as operações em batelada alimentada – Modelo III	115

NOMENCLATURA

AB é a alcalinidade a bicarbonato,
 AVT é a concentração de ácidos voláteis totais,
 C_{CH_4} é concentração de metano (entre parênteses tem-se a proporção de metano na mistura CH_4/CO_2),
 COEA é a carga orgânica específica aplicada para amostras não filtradas,
 $COER_{SF}$ é a carga orgânica específica removida para amostras filtradas.
 COVA é a carga orgânica volumétrica aplicada para amostras não filtradas,
 $COVR_{SF}$ é a carga orgânica volumétrica removida para amostras filtradas,
 C_{SAFL} é a concentração de matéria orgânica do afluente para amostras não filtradas,
 C_{SF} é a concentração de matéria orgânica do efluente para amostras filtradas,
 C_{ST} é a concentração de matéria orgânica do efluente para amostras não filtradas,
 C_{X-ST} é a concentração de biomassa em sólidos totais no reator,
 C_{X-SVT} é a concentração de biomassa em sólidos voláteis totais no reator,
 n é o número de ciclos por dia,
 R – $NaHCO_3/DQO$ é a razão entre bicarbonato e matéria orgânica no afluente,
 SST é a concentração de sólidos em suspensão totais,
 SSV é a concentração de sólidos em suspensão voláteis,
 ST é a concentração de sólidos totais,
 SVT é a concentração de sólidos voláteis totais,
 t_C é o tempo total de ciclo,
 t_F é o tempo da etapa de enchimento,
 V é o volume tratado por ciclo,
 V_{AFL} é o volume alimentado (e descarregado) por ciclo,
 V_{CH_4} é o volume de metano produzido (CNTP – 25°C e 1 atm abs),
 X_{SVT} é a quantidade de biomassa em sólidos voláteis totais no reator (5 litros de meio líquido),
 ε_{SF} é a eficiência de remoção de matéria orgânica para amostras filtradas,
 ε_{ST} é a eficiência de remoção de matéria orgânica para amostras não filtradas,
 $Y_{V-CH_4/DQO}$ é a taxa de produção de gás metano em mL por grama de DQO removido
 $Y_{C-CH_4/DQO}$ é a taxa de produção de gás metano em mmol por grama de DQO removido

RESUMO

Nesse trabalho foi estudada a aplicação do reator anaeróbio operado em batelada seqüencial contendo biomassa granulada e agitação mecânica (ASBR) ao tratamento do efluente do processo de produção de biodiesel, visando à remoção da matéria orgânica e a obtenção de metano. A estabilidade e eficiência do reator foram analisadas em função do aumento de carga orgânica e do tempo de enchimento do reator. Dessa forma, o ASBR de 5 litros operado em ciclos de 8 horas a 50 rpm e 30°C, tratando 2 litros de efluente por ciclo, foi avaliado em função do aumento da carga orgânica definida pelo aumento da concentração afluente (500, 1000, 2000 e 3000 mgDQO/L) e em função de diferentes tempos de enchimento na condição em batelada (tempo de enchimento de 10 min) e batelada alimentada seguida de batelada (tempos de enchimento de 2 e 4 horas). A eficiência de remoção de matéria orgânica foi de 95, 85 e 73% para os ensaios em batelada e concentração afluente de 500, 1000 e 2000 mgDQO/L (0,60, 1,29 e 2,44 gDQO/L.d), respectivamente, não se obtendo estabilidade operacional para concentração de 3000 mgDQO/L (3,82 gDQO/L.d). A eficiência de remoção foi melhorada com o aumento do tempo de enchimento, sendo de 85% para a condição de 1000 mgDQO/L e tempos de enchimento de 2 e 4 horas, e de 80 e 77% para a condição de 2000 mgDQO/L, para tempos de enchimento de 2 e 4 horas, respectivamente, concluindo que a alimentação gradual melhorou a remoção e suavizou os perfis de matéria orgânica e ácidos voláteis ao longo do ciclo. A relação entre volume de metano formado e matéria orgânica consumida foi de 78 a 96 mLCH₄-CNTP/gDQO, com média de 70% da composição do biogás. O estudo cinético através do modelo que considera o consumo de matéria orgânica, produção e consumo de ácidos voláteis totais e produção de metano, conseguiu explicar o comportamento dos ensaios em batelada e batelada alimentada.

Palavras-chave: ASBR, efluente de biodiesel, carga orgânica, tempo de enchimento, metano, tratamento anaeróbio.

ABSTRACT

This paper presents a study on the application of anaerobic sequencing batch biofilm reactor containing granulate biomass and mechanical stirring (ASBR) in the treatment of effluent from the biodiesel production process, aiming at removing organic matter and producing methane. The reactor stability and efficiency have been analyzed in function of the increase of organic matter and reactor filling time. Thus, the 5-liter ASBR reactor operating 8-h cycles, at 50 rpm and at 30 °C, was evaluated in function of the increase of organic matter, defined by the increase of influent concentration (500, 1000, 2000 and 3000 mgCOD/L), and in function of different filling times in the batchwise condition (filling time 10 min.) and fed-batch wise followed by batchwise (filling times 2 and 4 hours). The efficiency to remove organic matter was 93, 81 and 66% for batchwise tests and influent concentration of 500, 1000 and 2000 mgCOD/L (0.6, 1.29 and 2.44 gCOD/L.d), respectively, without reaching operational stability for 3000 mgCOD/L (3.82 gCOD/L.d) concentration. The removal efficiency was improved by increasing the filling time, and was 85% for 1000 mgCOD/L condition and filling times of 2 and 4 hours, and 80 and 77% for filling times of 2 and 4 hours, respectively, thus concluding that gradual feed improved the removal and smoothed the profiles of organic matter and volatile acids along the cycle. The ratio between formed methane volume and organic matter consumed was 78 to 96 mLCH₄-CNTP/gCOD. The kinetic study by using the model that considers the organic matter consumption, production and consumption of total volatile acids and methane production, succeeded in explaining the behavior of tests with batchwise and fed-batch wise feeding.

Keywords: ASBR, biodiesel effluent, organic load, fill time, methane, anaerobic treatment.

1. INTRODUÇÃO

A linha de pesquisa relacionada ao desenvolvimento de configurações de reatores anaeróbios operados em batelada tem sido abordada pelo grupo de pesquisa da Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia (EEM/IMT) com o objetivo da melhoria do desempenho do processo e a consequente viabilização de sua aplicação prática. Os projetos têm enfoque no estudo da otimização do biorreator convencional e de novas propostas de configurações para que a aplicação do sistema operado em batelada seqüencial em escala plena se torne viável. Um ciclo típico do reator anaeróbio operado em batelada compreende quatro etapas: (i) alimentação que pode ter o tempo de enchimento variável; (ii) tratamento propriamente dito, por meio das biotransformações dos constituintes do esgoto por microrganismos; (iii) sedimentação quando a biomassa se encontrar na forma granulada (ASBR), pois quando a biomassa se encontra na forma imobilizada em suporte inerte (ASBBR) esta etapa não é necessária; e (iv) descarga, com retirada do líquido tratado e clarificado (Dague *et al.*, 1992; Fernandes *et al.*, 1993).

Nesse contexto, o aprimoramento do reator contendo biomassa granulada com agitação mecânica é um dos resultados positivos dessa pesquisa, com resultados promissores obtidos em escala de bancada e piloto, aplicados a diferentes águas residuárias como esgoto sanitário, soro de queijo, efluente de indústria automobilística e de produtos de higiene pessoal, além de efluentes contendo ácidos voláteis e remoção de compostos nitrogenados e sulfurosos. A aplicação dos reatores anaeróbios em batelada seqüencial contendo biomassa granulada (ASBR) depende ainda do entendimento de alguns aspectos fundamentais e, principalmente, tecnológicos. Dentre os aspectos tecnológicos pode ser destacada a aplicação desse tipo de reator ao tratamento de efluentes industriais visando à remoção de matéria orgânica, de compostos nitrogenados e compostos sulfurosos. Além disso, vale destacar a importância do processo anaeróbio na obtenção de metano ligada à geração do biogás produzido na biotransformação dos compostos poluentes.

Diversas vantagens podem ser atribuídas aos sistemas anaeróbios operados em batelada para tratamento de águas residuárias, como melhor controle da qualidade do efluente, alta eficiência de remoção da matéria orgânica e operação simples e estável do sistema. Entretanto, a ocorrência de zonas mortas, alto tempo de sedimentação, arraste de sólidos e inibição devido à sobrecarga orgânica são alguns dos problemas que afetam o desempenho do tratamento. Dessa forma, pesquisas sobre a aplicação dessa configuração de biorreator ao

tratamento de diferentes efluentes contribuirão para o melhor entendimento do processo. Segundo Zaiat *et al.* (2001), as configurações do ASBR devem ser estudadas avaliando-se a influência dos fatores que geralmente afetam a eficiência e a estabilidade do biorreator, fatores ligados a aspectos fundamentais como a agitação, a razão entre a concentração de substrato e a concentração de biomassa (F/M), a configuração geométrica do reator e a estratégia de alimentação; bem como fatores ligados a aspectos tecnológicos, como aplicação de águas residuárias domésticas e industriais com diferentes características em termos de composição.

Estudos sobre a influência de diferentes variáveis de processo têm sido encontrados em literatura, cujos trabalhos apresentam como objetivo principal o conhecimento qualitativo e quantitativo da relação dessas variáveis com a eficiência e estabilidade e, consequentemente, na procura da otimização do sistema. O estudo da influência da agitação que está relacionada com a resistência à transferência de massa da fase líquida para a biomassa, influenciando assim a velocidade global de reação, foi abordado em alguns trabalhos, seja por implementação de recirculação da fase líquida (Brito *et al.*, 1997; Camargo *et al.*, 2002) ou por agitação mecânica (Angenent *et al.*, 2002; Rodrigues *et al.*, 2003 e 2004; Damasceno *et al.*, 2008; Michelan *et al.*, 2008). O tempo de enchimento ou estratégia de alimentação é outra variável importante que também tem sido estudada, podendo influenciar no desempenho do processo pela biodisponibilidade do substrato contido na água residuária em tratamento, pela inibição ou toxicidade de efluentes com alta carga orgânica ou com deficiência de nutrientes e/ou alcalinidade (Bagley e Brodkorb, 1999; Borges *et al.*, 2004; Orra *et al.*, 2004; Zimmer *et al.*, 2008).

Os trabalhos citados anteriormente revelam a importância do estudo fundamental do comportamento dos reatores anaeróbios operados em batelada seqüencial contendo biomassa granulada e com agitação mecânica. Entretanto, outra linha de investigação muito importante consta de estudos em termos tecnológicos de tais biorreatores, os quais têm como objetivos principais a análise da eficiência e estabilidade quando aplicados com cargas orgânicas crescentes a diferentes águas residuárias como esgoto sintético (Chebel *et al.*, 2006), efluente de suinocultura (Ng, 1989; Angenent *et al.*, 2002), soro de queijo (Damasceno *et al.*, 2007), chorume (Massé e Masse, 2000) e efluente de indústria automobilística (Oliveira *et al.*, 2008).

Atualmente, verifica-se em literatura um aumento da potencial necessidade de tratamento de águas residuárias resultantes dos processos de produção de biocombustíveis. Em especial os processos de tratamento biológico anaeróbio devem ser considerados, pois,

além de possibilitar a remoção da matéria orgânica, produzem pelo biogás gerado o metano, tornando o processo de produção de biocombustível economicamente mais vantajoso (Yazdani e Gonzalez, 2007). Neste contexto, começam a surgir em literatura alguns trabalhos relacionados ao tratamento anaeróbio de efluente de processo de produção de biodiesel (Ito *et al.*, 2005; Nishio e Nakashimada, 2007; Yang *et al.*, 2008).

Neste contexto, esse projeto pretende dar continuidade à linha de pesquisa referente ao estudo da aplicação tecnológica do reator ASBR, utilizando-o no tratamento de efluente do processo de produção de biodiesel, especificamente do efluente gerado na etapa de reação de transesterificação seguida da operação unitária de separação por sedimentação. Em tal etapa tem-se como efluente o co-produto glicerina e os reagentes não convertidos óleo de soja e metanol.

Vale destacar que a glicerina possui valor comercial como co-produto, sendo muitas vezes aproveitada como tal. Entretanto, o processo de produção de biodiesel gera entre 10 a 18% (base mássica) de glicerina bruta que, com a crescente produção do biocombustível pretendida para os próximos anos, dificilmente poderá ser vendida na sua totalidade como matéria-prima para as indústrias, como a de cosméticos, por exemplo.

Assim, a importância desse trabalho se baseia na potencial necessidade de tratamento desse efluente, principalmente para uma unidade de produção de biodiesel em pequena escala, visando o aproveitamento de metano pelo biogás gerado.

1.1. Objetivos

Esse trabalho teve como *objetivo geral* avaliar a aplicação de um reator anaeróbio operado em batelada seqüencial com biomassa granulada e agitação mecânica (ASBR) ao tratamento de efluente proveniente do processo de produção de biodiesel, visando a remoção da matéria orgânica e a obtenção de metano. A estabilidade e eficiência do reator foram analisadas em função do aumento de carga orgânica imposta ao sistema, variando-se a concentração afluente e também o tempo de enchimento do reator.

Os *objetivos específicos* referentes ao estudo do reator anaeróbio de 5 litros operado em batelada seqüencial (ASBR) em ciclos de 8 horas contendo biomassa granulada e agitação mecânica de 50 rpm a 30°C, tratando por ciclo 2 litros de efluente do processo de produção de biodiesel, foram os seguintes:

- ❖ Avaliar o comportamento do reator em função do aumento da carga orgânica definida pelo aumento da concentração afluente (500, 1000, 2000 e 3000 mgDQO/L).
- ❖ Avaliar o comportamento do reator em função de diferentes tempos de enchimento, ou seja, comparar a eficiência e estabilidade obtida na condição inicial em batelada (tempo de enchimento de 10 min) com as condições em batelada alimentada seguida de batelada (tempos de enchimento de 2 e 4 horas).
- ❖ Avaliar para as condições estudadas a relação entre o volume e composição do biogás formado em termos de metano e a matéria orgânica consumida em termos de DQO, no intuito de verificar o potencial de produção de biogás do ASBR pela remoção de matéria orgânica obtida.
- ❖ Avaliar para as condições estudadas os perfis de concentração ao longo do ciclo operacional em termos de matéria orgânica, ácidos voláteis totais e metano. Tais perfis possibilitaram um melhor conhecimento do processo de digestão anaeróbia dessa água residuária. Além disso, também foi possível verificar a possibilidade de ajuste de modelos cinéticos que consideraram o consumo de matéria orgânica apenas e também o consumo dessa matéria orgânica juntamente com a formação e consumo de ácidos voláteis totais e produção de metano, cujos parâmetros cinéticos forneceram também um maior conhecimento do processo de tratamento em estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fundamentos sobre o tratamento anaeróbio de efluentes

A digestão anaeróbia pode ser considerada como um ecossistema onde diversos grupos de microrganismos, na ausência de oxigênio, trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa, como carboidratos, proteínas e lipídeos, em produtos mais simples, como metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células. Os microrganismos envolvidos nesse processo são altamente especializados e cada grupo atua em reações específicas, podendo-se distinguir quatro etapas distintas na conversão global de matéria orgânica: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Uma vez que as bactérias não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, a primeira fase no processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de materiais particulados complexos em materiais dissolvidos mais simples, os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. Essa conversão de materiais particulados em materiais dissolvidos é conseguida através da ação de exo-enzimas excretadas pelas bactérias hidrolíticas. Na anaerobiose, a hidrólise dos polímeros usualmente ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar o grau e a velocidade em que o substrato é hidrolisado: temperatura, tempo de residência, composição do substrato, tamanho das partículas, pH do meio e concentração de produtos da hidrólise (ácidos voláteis).

Os produtos solúveis oriundos da fase de hidrólise são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas, sendo convertidos em diversos compostos mais simples, os quais são então excretados pelas células. Os compostos produzidos incluem: ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas. Como os ácidos graxos voláteis consistem no principal produto dos organismos fermentativos, estes são usualmente designados de bactérias fermentativas acidogênicas.

As bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para os microrganismos metanogênicos. Dessa forma, as bactérias acetogênicas fazem parte do grupo metabólico intermediário, que produz substrato para as metanogênicas. Os produtos gerados nesse processo são: hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. Durante a formação do acetato, uma grande quantidade de hidrogênio é gerada, fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça. Há, porém, duas maneiras

pelas quais o hidrogênio é consumido no meio: pelos microrganismos metanogênicos, que utilizam hidrogênio e dióxido de carbono para produzir metano; e pela formação de ácidos orgânicos, tais como propiônico e butírico, ácidos estes formados através da reação do hidrogênio com o dióxido de carbono e ácido acético. De todos os produtos metabolizados pelas arqueias metanogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelas metanogênicas, porém pelo menos 50% da DQO biodegradável é convertida em propionato e butirato, que são posteriormente decompostos em acetato e hidrogênio pela ação das bactérias acetogênicas.

A etapa final no processo global de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelas metanogênicas. As metanogênicas utilizam um limitado número de substratos, compreendendo ácido acético, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. Em função de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, os microrganismos metanogênicos são divididos em dois grupos principais, um que forma metano a partir de ácido acético ou metanol – são os metanogênicos acetoclásticos ($\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$); e outro que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono – são os metanogênicos hydrogenotróficos ($4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Tanto os microrganismos metanogênicos acetoclásticos quanto os hydrogenotróficos são muito importantes na manutenção do curso da digestão anaeróbia, uma vez que são responsáveis pela função essencial de consumir o hidrogênio produzido nas fases anteriores. Com isso é propiciada a redução da pressão parcial de hidrogênio no meio.

Além das quatro fases descritas anteriormente, o processo de digestão anaeróbia pode incluir ainda uma quinta fase, dependendo da composição química do despejo a ser tratado. Somente os despejos que contenham compostos de enxofre são submetidos à fase de sulfetogênese.

No processo de digestão anaeróbia de compostos orgânicos existem diversos tipos de microrganismos, sendo que o estabelecimento de um equilíbrio ecológico entre os tipos e espécies de microrganismos anaeróbios é de importância fundamental para a eficiência do sistema de tratamento. Para a avaliação desse equilíbrio utiliza-se com freqüência o parâmetro ácidos graxos voláteis. Os ácidos graxos voláteis são formados, como produtos intermediários, durante a degradação de carboidratos, proteínas e lipídios. Os componentes mais importantes resultantes da decomposição bioquímica da matéria orgânica são os ácidos voláteis de cadeia curta, como o fórmico, o acético, o propiônico, o butírico e, em menor

quantidade, o isobutírico, o valérico, o isovalérico e o capróico. Estes ácidos de baixo peso molecular são denominados ácidos voláteis porque podem ser destilados à pressão atmosférica. Eles representam os compostos a partir dos quais a maior parte do metano é produzida, através da conversão pelas arqueias metanogênicas.

Quando uma população de microrganismos metanogênicos se encontra presente em quantidade suficiente e as condições ambientais no interior do sistema de tratamento são favoráveis, estes utilizam os ácidos intermediários assim que estes são formados. Como resultado, os ácidos não se acumulam além da capacidade neutralizadora da alcalinidade naturalmente presente no meio, o pH permanece em uma faixa favorável aos microrganismos e o sistema anaeróbio é considerado em equilíbrio. Porém, se os microrganismos metanogênicos não estiverem presentes em número suficiente, ou se estiverem expostos à condições ambientais desfavoráveis, estes não serão capazes de utilizar os ácidos voláteis na mesma velocidade em que são produzidos, resultando em acúmulo de ácidos no sistema. Nestas condições, a alcalinidade é consumida rapidamente e os ácidos livres, não neutralizados, provocam a queda do valor do pH.

No contexto do processo anaeróbio, ocorre o fenômeno da granulação através da aderência de microrganismos uns aos outros ou às partículas orgânicas e/ou inorgânicas para formar grânulos firmes e densos. A força motora responsável pelo processo de granulação é a variação cíclica das condições de fartura e escassez de substrato pela relação tempo de alimentação e tempo de reação (variação da relação F/M). No fim da etapa de reação, a relação F/M atinge seu valor mais baixo, criando condições favoráveis para a sedimentação. A biomassa de baixa sedimentabilidade tende a ser carregada junto com o efluente no momento da descarga, enquanto a biomassa granular ativa de rápida sedimentação é retida no interior do reator, permitindo assim, maior eficiência de retenção de sólidos voláteis em seu interior. A distribuição das diversas populações de microrganismos nos grânulos varia amplamente, dependendo da composição química da água resíduária e das condições de operação do reator. A formação de biomassa granular é importante, uma vez que esta permite ao reator tratar grandes cargas orgânicas volumétricas com maior estabilidade e eficiência, quando comparado a sistemas sem granulação desenvolvida. Além da maior velocidade de sedimentação, outra vantagem da biomassa granular em relação à floculenta é a alta atividade específica, permitindo atingir maiores velocidades de estabilização de matéria orgânica.

A experiência prática com o tratamento anaeróbio de efluentes líquidos indica que a potencial aplicabilidade do processo pode ser avaliada a partir do conhecimento de algumas

características químicas do despejo a ser tratado. Uma avaliação preliminar dessas características auxiliará na escolha do processo de tratamento mais adequado, permitindo, dessa forma, a estimativa de produção de sólidos biológicos, requisitos de nutrientes, geração de metano, entre outros fatores.

A concentração de despejos em termos de sólidos biodegradáveis é de fundamental importância e pode ser razoavelmente estimada a partir da demanda química de oxigênio (DQO). Outro importante fator a se considerar é a concentração relativa em termos de carboidratos, proteínas e lipídios. Acrescentam-se ainda outras características de importância no tratamento anaeróbio, notadamente o pH, a alcalinidade, os nutrientes inorgânicos, a temperatura e a eventual presença de compostos potencialmente tóxicos. As medições de pH, alcalinidade e ácidos voláteis caracterizam três fatores ambientais que estão intimamente relacionados entre si, sendo igualmente importantes para o controle e a operação adequada dos processos anaeróbios. O efeito do pH sobre o processo se manifesta de duas formas principais: diretamente, afetando a atividade das enzimas, por exemplo; e indiretamente, afetando a toxicidade de um número de compostos. Os microrganismos produtores de metano têm crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4, embora possa-se conseguir estabilidade na formação de metano em uma faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8,0. O pH ótimo depende do tipo de microrganismo envolvido no processo de digestão, como também do substrato.

O controle da alcalinidade visa medir o tamponamento da solução. Tamponamento pode ser entendido como a capacidade de uma solução em evitar mudanças no pH. Nos processos anaeróbios, os dois fatores que afetam o pH são o ácido carbônico e os ácidos voláteis. Na faixa de pH entre 6,0 e 7,5, a capacidade de tamponamento do sistema anaeróbio é quase que completamente dependente do sistema gás carbônico/alcalinidade, o qual, em equilíbrio com a dissociação do ácido carbônico, tende a regular a concentração do íon hidrogênio. A interação da alcalinidade com os ácidos voláteis durante a digestão anaeróbia fundamenta-se na capacidade da alcalinidade do sistema neutralizar os ácidos formados no processo e também em tamponar o pH na eventualidade de acúmulo de ácidos voláteis. Tanto a alcalinidade como os ácidos voláteis derivam primariamente da decomposição dos compostos orgânicos durante a digestão. Como resultado da reação da alcalinidade com os ácidos graxos voláteis produzidos no sistema, a alcalinidade à bicarbonato é convertida em alcalinidade de ácidos voláteis, porque os ácidos voláteis são mais fortes que os bicarbonatos. No monitoramento de reatores anaeróbios, a verificação sistemática da alcalinidade torna-se mais importante que a avaliação do pH, devido à escala logarítmica do mesmo, significando que pequenos

abaixamentos de pH implicam no consumo de elevada quantidade de alcalinidade, diminuindo a capacidade de tamponamento do meio.

2.2. Reator anaeróbio operado em batelada seqüencial (ASBR)

Os reatores anaeróbios operados em batelada seqüencial possuem um ciclo típico com quatro etapas: (i) alimentação que pode ter o tempo de enchimento variável, compreendendo a operação em batelada (quando o tempo de enchimento é desprezível em relação ao tempo total de ciclo) e a operação em batelada alimentada (quando o tempo de enchimento é significativo em relação ao tempo total de ciclo); (ii) tratamento propriamente dito, por meio das biotransformações dos constituintes do esgoto por microrganismos; etapa essa que melhor se desenvolve quando existe uma mistura no meio líquido, seja por agitação mecânica ou por recirculação da fase gasosa ou líquida; (iii) sedimentação quando a biomassa se encontra na forma granulada, pois quando a biomassa se encontra na forma imobilizada em suporte inerte essa etapa não é necessária; e (iv) descarga, com retirada do líquido tratado e clarificado (Dague et al., 1992; Fernandes et al., 1993).

Quando a biomassa presente no reator está na forma granulada, esse reator é denominado de reator anaeróbio operado em batelada seqüencial – ASBR (*“anaerobic sequencing batch reactor”*), e quando a biomassa está imobilizada em algum suporte inerte, esse reator é denominado de reator anaeróbio operado em batelada com biomassa imobilizada – AnSBBR (*“anaerobic sequencing batch biofilm reactor”*) (Sperling, 1996a e 1996b).

Diversas vantagens podem ser atribuídas aos sistemas anaeróbios operados em batelada para tratamento de águas residuárias, como melhor controle da qualidade do efluente, alta eficiência de remoção da matéria orgânica e operação simples e estável do sistema. Entretanto, a ocorrência de zonas mortas, alto tempo de sedimentação, arraste de sólidos e inibição devido à sobrecarga orgânica são alguns dos problemas que afetam o desempenho do tratamento. Dessa forma, pesquisas sobre a aplicação dessa configuração de reator ao tratamento de diferentes efluentes contribuirão para o melhor entendimento do processo. Segundo Zaiat et al. (2001), as configurações ASBR e AnSBBR devem ser estudadas avaliando-se a influência dos fatores que geralmente afetam a eficiência e a estabilidade do biorreator, fatores ligados a aspectos fundamentais como a agitação, a razão entre a concentração de substrato e a concentração de biomassa, a configuração geométrica do reator e a estratégia de alimentação; bem como fatores ligados a aspectos tecnológicos, como

aplicação de águas residuárias domésticas e industriais com diferentes características em termos de composição.

A aplicação de sistemas em batelada em tratamento anaeróbio de águas residuárias é particularmente apropriada para os seguintes casos (Chernicharo, 1997; Zaiat et al., 2001): indústrias que lançam efluentes de forma intermitente ou atividades que produzem efluentes apenas em algumas épocas do ano; indústrias que trabalham com padrões de emissão muito restritivos ou com compostos de difícil degradação, nos quais a qualidade do efluente pode ser controlada através do seu lançamento no ambiente apenas quando os padrões forem atingidos ou quando os eventuais compostos tóxicos presentes tenham sido satisfatoriamente degradados; sistemas que visam o reuso de águas residuárias ou de substâncias nelas presentes, pois o controle sobre a reutilização das águas pode ser maior e melhor do que em sistemas contínuos; e em trabalhos fundamentais que visem a elucidação de alguns fenômenos da degradação anaeróbia, devido à facilidade de instrumentação e controle.

Estudos sobre a influência de diferentes variáveis de processo têm sido encontrados em literatura, cujos trabalhos apresentam como objetivo principal o conhecimento qualitativo e quantitativo da relação dessas variáveis com a eficiência e estabilidade e, consequentemente, na procura da otimização do sistema. Outra linha de investigação muito importante consta de estudos de biorreatores em termos tecnológicos, os quais têm como objetivos principais a análise da eficiência e estabilidade quando aplicados com cargas orgânicas crescentes a diferentes águas residuárias como esgoto sintético visando remoção de matéria orgânica carbonácea (Chebel et al., 2006); esgoto sintético visando remoção de matéria nitrogenada (Canto et al., 2008a e 2008b; Albanez et al., 2009); esgoto sintético visando remoção de compostos de enxofre (Friedl et al., 2009; Noophan et al., 2009); efluente sintético contendo ácidos orgânicos de cadeia curta (Moreira et al., 2008); efluente de suinocultura (Ng, 1989; Angenent et al., 2002; Ndegwa et al., 2005); efluente contendo produtos químicos diversos (Sahinkaya et al., 2007; Sirianuntapiboon et al., 2007a e 2007b); soro de queijo (Damasceno et al., 2007; Zimmer et al., 2008); chorume (Massé e Masse, 2000); efluente de indústria automobilística (Oliveira et al., 2008); efluente de indústria de produtos de higiene pessoal (Oliveira et al., 2009); e efluente de indústria alimentícia (Dugba e Zhang, 1999; Pinho et al., 2005; Xiangwen et al., 2008; Bouallagui et al., 2009).

Para a disseminação da tecnologia e a melhor compreensão do processo de um ASBR, observa-se a necessidade de comparação com os sistemas contínuos, predominantes hoje em todo o mundo. Assim sendo, tornou-se necessário o uso de parâmetros estabelecidos no

tratamento de águas residuárias para essa analogia. Os parâmetros importantes neste caso são o tempo de retenção hidráulica (TRH), a carga orgânica volumétrica (COV) e a carga orgânica específica (COE). Vale ressaltar que esses parâmetros complementam as informações de projeto para reatores em batelada. O tempo de retenção hidráulica fornece uma idéia de quanto tempo é necessário para que haja o processamento de um volume de meio contido no reator, enquanto o COV e o COE, permitem identificar qual a carga orgânica aplicada no reator, por unidade de tempo e por unidade de volume, no caso da COV, e por unidade de biomassa, no caso da COE (Dugba e Zhang, 1999; Ndon e Dague, 1997).

Para sistemas operados de modo intermitente, a estimativa do TRH, da COV e da COE é feita conforme mostrado nas equações a seguir (Camargo et al., 2002), nas quais V_{ALI} é o volume de água residuária alimentado por ciclo (L), t_C é o tempo de duração do ciclo (h), V_R é o volume de meio no reator (L), C_{AT} é a concentração total de matéria orgânica no afluente (mgDQO/L) e C_X é a concentração de biomassa presente no reator (mgSVT/L).

$$TRH = \frac{t_C V_R}{V_{ALI}} \quad (2.1)$$

$$COV = \frac{V_{ALI} C_{AT}}{t_C V_R} \quad (2.2)$$

$$COE = \frac{V_{ALI} C_{AT}}{t_C C_X V_R} \quad (2.3)$$

2.2.1. Influência da estratégia de alimentação

O tempo de enchimento ou estratégia de alimentação é outra variável importante que também tem sido estudada, podendo influenciar no desempenho do processo. O ASBR não necessita de sistemas de alimentação complexos devido à sua configuração, que dispõe a biomassa uniformemente no reator. O processo de batelada é caracterizado pela alimentação em um período curto em relação ao tempo de ciclo, que proporciona uma boa homogeneização entre o substrato e a biomassa. Dessa maneira, as mais altas concentrações de substrato são atingidas logo após o término da alimentação. Em situações nas quais haja o interesse em manter a concentração do substrato baixa, pode ser empregada a estratégia de alimentação conhecida como batelada alimentada, em que o enchimento ocorre durante a etapa de reação. Este tipo de estratégia pode ser usada em caso de presença de substâncias

tóxicas ou inibidoras na água residuária, elevadas cargas orgânicas, ou ainda em situações de restrições operacionais (Zaiat et al., 2001; Borgers et al., 2004). A estratégia de alimentação em reatores operados em batelada ou batelada alimentada tem fundamental importância para o desempenho do ASBR, uma vez que o tempo gasto na etapa de enchimento está diretamente ligado ao valor de F/M. O tempo de alimentação é um parâmetro operacional e de projeto, uma vez que define o número de reatores a serem utilizados na operação (Suthaker et al., 1991; Massé et al., 1996; Shizas e Bagley, 2002).

Cheong *et al.* (2007) examinaram o efeito da estratégia de alimentação sobre a capacidade de tratamento e estabilidade de um reator anaeróbio operado em batelada sequencial (ASBR) aumentando a carga orgânica. O experimento foi realizado em laboratório, com condições de temperatura controlada (35°C), usando efluente sintético, e operação em batelada e batelada alimentada, com diferentes razões de tempo de alimentação: tempo de ciclo (A:C). Variaram-se ainda as taxas de carregamento orgânico volumétrico (VOLRs) (1,524 gCOD/L.d), o tempo de retenção hidráulica (TRH) (1,25, 2,5 e 5 d) e DQO do esgoto alimentado (3750-3000 mg/L). Os autores chegaram às conclusões de que o modo de operação em batelada alimentada apresentou maior eficiência na remoção da DQO, na produção de metano, em comparação ao modo de operação em batelada, nas mesmas condições de operação. A condição de batelada alimentada apresentou uma menor concentração de ácidos graxos voláteis que na condição de batelada, o que confirma a estabilidade e eficiência deste tipo de operação.

Shizas e Bagley (2002) utilizaram um reator anaeróbio em escala de laboratório em batelada alimentada (ASBR) para o tratamento de água residuária contendo glicose com carga orgânica de 2,1 kg DQO/m³.d. Cinco combinações de concentração afluente, tempo total de ciclo, e taxa de tempo de alimentação por tempo de ciclo foram estudadas. Em todos os casos, acetato e propionato foram os principais constituintes do efluente. Maiores razões de tempo de alimentação por tempo de ciclo e menores concentrações iniciais de substrato resultaram em aumento do desempenho do reator, sugerindo que a operação do ASBR pode ser melhorada através da mudança de parâmetros operacionais. Na melhor condição avaliada foi obtida uma remoção em termos de DQO de 80% além do pH do efluente ser superior a 6,5. Essa melhor condição foi obtida com uma concentração de 3000 mg-glicose/L e uma maior razão F/R (0,75) sendo que, para razões F/R menores, a eficiência caiu consideradamente.

Kennedy *et al.* (1991) utilizaram um reator anaeróbio operado em batelada seqüencial para tratamento de água residuária contendo sacarose, ácido acético, alguns sais e extrato de

levedura aplicando cargas orgânicas volumétricas (COV) que variaram de 2,5 a 18,5 gDQO/L.d obtendo remoção em termos de DQO de 35 a 97% dependendo da estratégia utilizada, que consistiu em variar os períodos de enchimento e reação (F/R) do reator. Baixos valores da razão F/R (0,2 a 0,5) reduziram显著mente a eficiência do tratamento para cargas orgânicas altas (9 gDQO/L.d). A carga orgânica específica, baseada no período de enchimento, deve ser um parâmetro crítico de projeto de um ASBR.

Vale destacar que o efeito da estratégia de alimentação e da temperatura sobre o desempenho do reator também deve ser considerado um importante tema de investigação (Ndon e Dague, 1997; Bergamo et al., 2009).

2.2.2. Influência da agitação

A agitação proporciona maior eficiência de contato entre a matéria orgânica e os microrganismos durante a fase de reação. Para isto, pode ser utilizada a agitação mecânica, que pode ser aplicada de forma intermitente ou contínua, ou a agitação por meio de recirculação de gás ou líquido. A intensidade de agitação é um importante fator a ser observado, pois pode prejudicar o sistema causando danos aos grânulos presentes na biomassa ou até mesmo destruí-los. A resistência à transferência de massa da fase líquida para a biomassa pode reduzir a velocidade global de reação, diminuindo o desempenho do reator. Dessa forma, a agitação do meio torna-se importante por aumentar o contato entre a matéria orgânica e a biomassa, reduzindo a resistência à transferência de massa e aumentando a velocidade global de reação e, portanto, o desempenho do reator.

Impelidores de vários tipos têm sido utilizados para produzir agitação e mistura na fase líquida. Quando um impelidor é inserido em um reator contendo um fluido, a movimentação do fluido e redemoinhos são produzidos, e um padrão de escoamento é estabelecido. Os agitadores podem ser classificados de acordo com o tipo de movimento que imprimem ao líquido. Dessa forma, existem agitadores que provocam escoamento axial, isto é, o líquido percorre caminho paralelo à direção do eixo agitador; e agitadores que provocam escoamento tangencial ou radial, em que o fluido se desloca perpendicularmente à direção do eixo do agitador. Quanto à forma, de modo geral, os agitadores mecânicos podem ser classificados como agitadores tipos: hélice, palheta e turbina (Rodrigues et al., 2004; Cubas et al., 2004; Pinho et al., 2004; Michelan et al., 2009).

O estudo da influência da agitação, que está relacionada com a resistência à

transferência de massa da fase líquida para a biomassa, influenciando assim a velocidade global de reação, foi abordado em alguns trabalhos, seja por implementação de recirculação da fase líquida (Brito et al., 1997; Camargo et al., 2002; Ramos et al., 2003; Orra et al., 2004; Pinheiro et al., 2008; Bezerra et al., 2009a e 2009b) ou por agitação mecânica (Angenent et al., 2002; Rodrigues et al., 2003 e 2004; Damasceno et al., 2008; Michelan et al., 2009).

2.3. Tratamento de efluente do processo de produção de biodiesel/glicerina

O processo de produção de biodiesel vem crescendo e se disseminando no mundo. Muitos estudos relacionados à tecnologia de produção do biodiesel com maior eficiência estão sendo ou já foram desenvolvidos. Porém, com tanta demanda do biocombustível em questão, surge um novo problema: os resíduos e sub-produtos do processo, que não têm um destino certo. A glicerina formada no processo de produção de biodiesel foi o foco de estudo deste projeto, visando a análise da viabilidade tecnológica do tratamento anaeróbio com reator ASBR.

Yazdani e Gonzalez (2007) estudaram a fermentação anaeróbia do glicerol e do aproveitamento deste processo metabólico para converter a grande quantidade de glicerol. Atenção especial foi dada a produtos cuja síntese a partir do glicerol seria mais vantajosa que sua produção a partir de açúcares comuns. O objetivo foi propor uma refinaria de biocombustíveis, convertendo os co-produtos para gerar produtos com maior valor agregado, chegando à conclusão de que esta proposição é uma rota promissora para dar maior viabilidade econômica à indústria de biocombustíveis, uma vez que vários microrganismos são capazes de fermentar glicerol e sintetizar produtos com grandes funcionalidades, além de haver vantagens ao substituir açúcares por glicerol, ampliando as aplicações e diminuindo custos operacionais. Yang et al. (2008) estudaram a biodegradação de efluentes sintéticos contendo glicerol em reator com biomassa imobilizada em condições anaeróbias mesofílicas e termofílicas, além de verificar a produção de metano do sistema. O melhor desempenho foi obtida em condições termofílicas (55,8°C), na qual a remoção de carbono orgânico dissolvido foi de 86,7% a uma alimentação de 1 g/L.d.

Suehara et al. (2005) estudaram o tratamento biológico do efluente de plantas de produção de biodiesel com transesterificação alcalinamente catalisada. O efluente do biodiesel com alto pH, muito óleo extraído do hexano e baixas concentrações de nitrogênio, inibe o crescimento de microrganismos. Para aplicar o tratamento usando uma levedura que degrada

óleo, *Rhodotorula mucilaginosa*, o pH foi ajustado para 6,8 e adicionados nutrientes ao efluente, tais como fonte de nitrogênio, extrato de levedura, KH_2PO_4 e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A concentração inicial ótima de extrato de levedura foi 1 g/L e a razão ótima C/N foi entre 17 e 68, usando uréia como fonte de nitrogênio. Um inibidor de crescimento estava presente no efluente, o qual foi detectado medindo a quantidade de sólidos na fase aquosa depois da extração do hexano. Os microrganismos não conseguiam crescer com quantidade de sólidos acima de 2,14 g/L no efluente e, para evitar a inibição do crescimento, o efluente a ser tratado foi diluído com o mesmo volume de água, sendo observada a degradação do óleo, cujo tratamento foi simples, pois o único controle necessário foi o controle da temperatura.

Sabourin-Provost e Hallenbeck (2009) estudaram a conversão de glicerol bruto da produção de biodiesel em hidrogênio por foto-fermentação de bactérias fotossintéticas (*Rhodopseudomonas palustris*), mostrando conversões de 6 moles H_2 /mol glicerol (70 % da conversão teórica), sem haver evidências de inibição ou toxicidade pelo glicerol puro.

Ito et al. (2005) estudaram a produção de hidrogênio e etanol de efluentes do processo de produção de biodiesel contendo glicerol, usando *Enterobacter aerogenes* HU-101, sendo verificado que os efluentes de produção de biodiesel devem ser diluídos com meio sintético para aumentar a velocidade de utilização do glicerol, e a adição de extrato de levedura e triptona ao meio sintético aceleraram a produção de H_2 e etanol. Os rendimentos de H_2 e etanol diminuíram com o aumento da concentração do efluente do processo de produção de biodiesel e do glicerol puro. Além disso, as velocidades de produção de H_2 e etanol pelo efluente do processo de produção de biodiesel foram muito menores que as velocidades de produção com a mesma concentração de glicerol puro, devido, parcialmente, às altas concentrações de sais no efluente. Utilizando um reator com biomassa imobilizada, os valores máximos de produção, a partir do glicerol puro, de H_2 e de etanol foram, respectivamente, 80 mmol/L.h e 0,8 mol/mol-glicerol, sendo obtido a partir do efluente do processo de produção de biodiesel a velocidade de 30 mmol/L.h para o H_2 .

2.4. Considerações Finais

Atualmente, verifica-se em literatura um aumento da potencial necessidade de tratamento de águas residuárias resultantes dos processos de produção de biocombustíveis. Em especial os processos de tratamento biológicos anaeróbios devem ser considerados, pois além de possibilitar a remoção da matéria orgânica, produzem metano, tornando o processo de

produção de biocombustível economicamente mais vantajoso (Yazdani e Gonzalez, 2007; Nishio and Nakashimada, 2007).

Neste contexto, começam a surgir em literatura alguns trabalhos relacionados ao tratamento anaeróbio de efluente de processo de produção de biodiesel (Ito *et al.*, 2005; Nishio e Nakashimada, 2007; Yang *et al.*, 2008). Além disso, a aplicação dos reatores anaeróbios operados em batelada seqüencial se mostra potencialmente vantajosa em função das suas características operacionais, ou seja, a possibilidade de operar de forma intermitente acompanhando o processo produtivo, controle operacional simples e viável de funcionar em pequena escala.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Biorreatore em batelada seqüencial com biomassa granulada (ASBR)

A Figura 3.1 apresenta o esquema do biorreatore com agitação mecânica (modelo BIOFLO III®, fabricado pela New Brunswick Scientific Co.), com capacidade de 5 L, contendo lodo granulado e operado em batelada seqüencial (ASBR). A Figura 3.2 apresenta a fotografia do sistema.

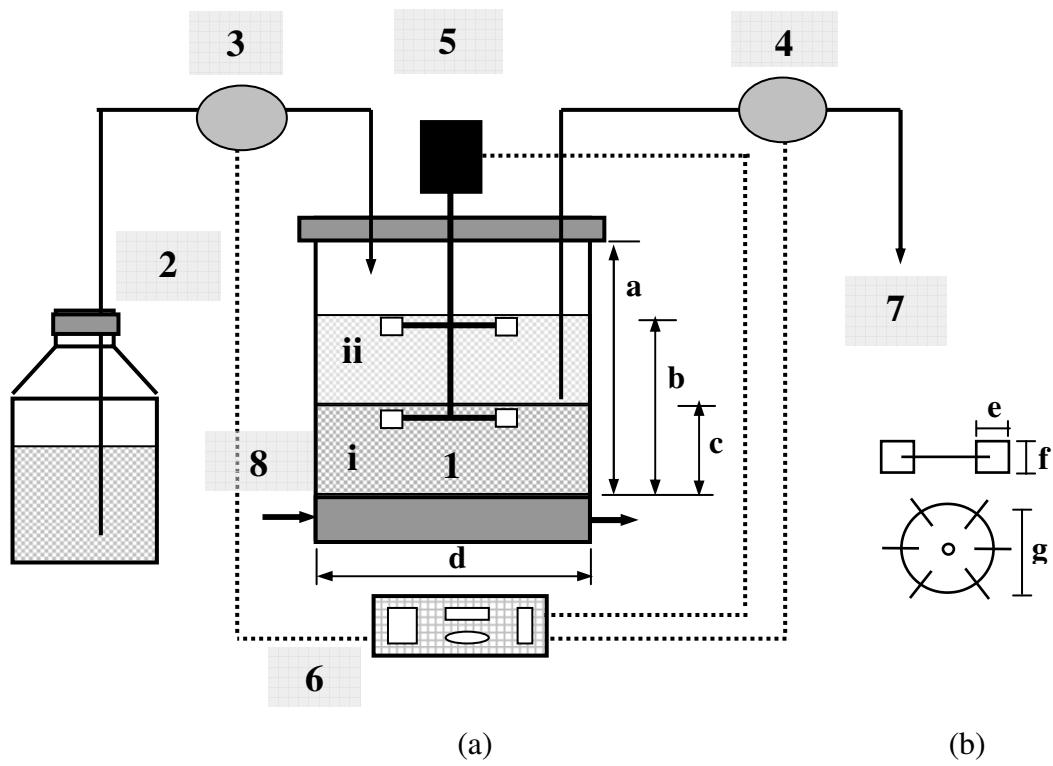


Figura 3. 1 – Esquema do reator anaeróbio com agitação operado em bateladas seqüenciais

(a) Reator [1 – Biorreatore BIOFLO III (New Brunswick Scientific Co.) com capacidade de 5 L ($a = 26\text{ cm}$; $b = 16\text{ cm}$; $c = 8\text{ cm}$; $d = 20\text{ cm}$) e um impelidor tipo turbina com seis planas ($e = 2\text{ cm}$; $f = 1.5\text{ cm}$; $g = 6\text{ cm}$) contendo biomassa granulada (i – região de alta concentração de biomassa; ii – região de baixa concentração de biomassa); 2 – Afluente; 3 – Bomba de alimentação; 4 – Bomba de descarga; 5 – Sistema de agitação; 6 – Sistema de automação; 7 – Efluente; 8 – Controle de temperatura pela jaqueta do fundo] e (b) impelidor tipo turbina com seis lâminas planas em detalhe

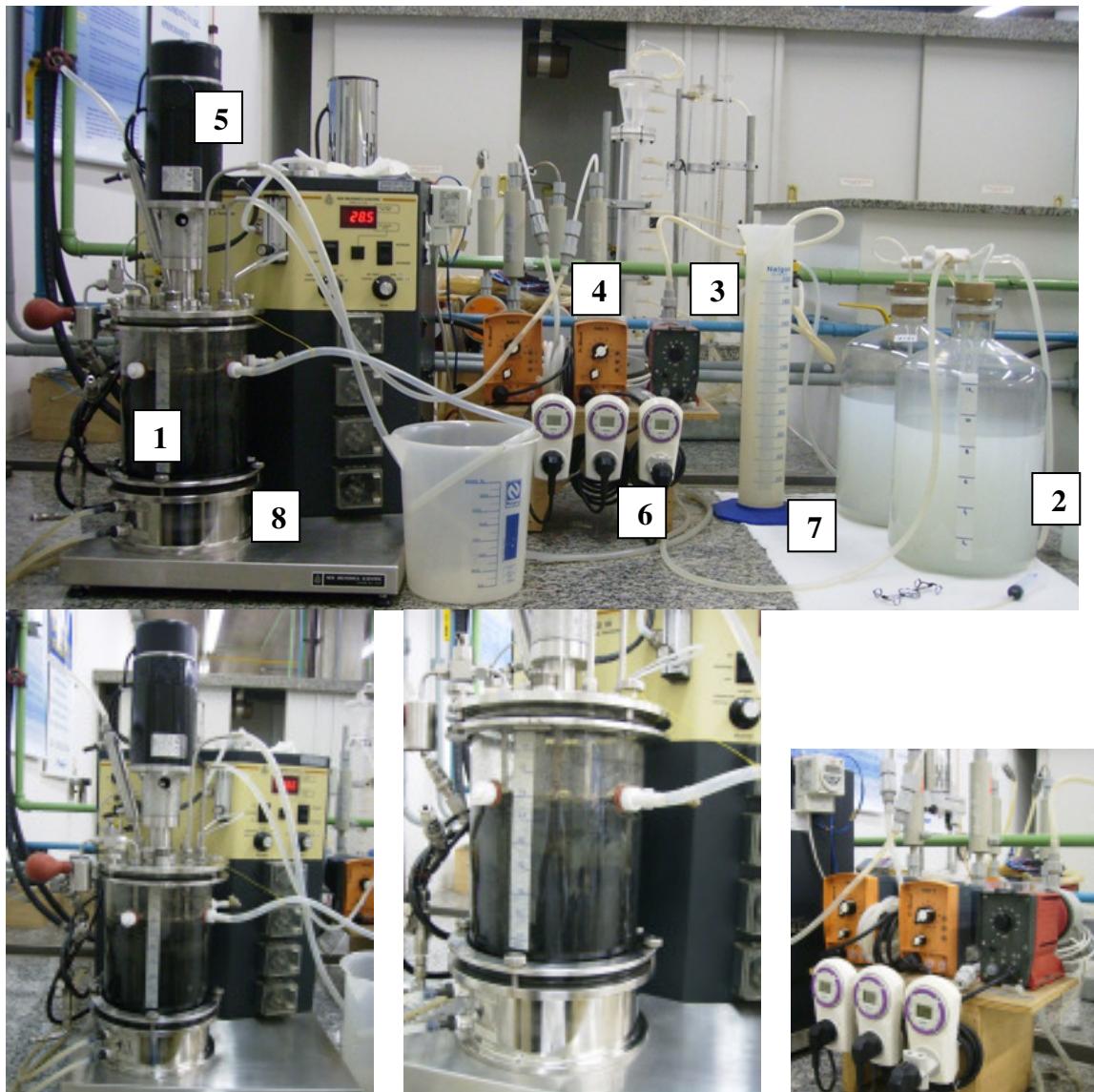


Figura 3.2 – Fotografia do aparato experimental

[1 – Biorreator BIOFLO III (New Brunswick Scientific Co.) com agitação mecânica de 5 L contendo biomassa granulada (ASBR); 2 – Afluente; 3 – Bomba de alimentação; 4 – Bomba de descarga; 5 – Sistema de agitação; 6 – Sistema de automação (“timers”); 7 – Efluente; 8 – Controle de temperatura]

A alimentação e descarga foram realizadas por bombas tipo diafragma marca Prominente modelos β e Concept, respectivamente. Um sistema de automação composto por temporizadores foi o responsável pelo acionamento/parada das bombas e do agitador, de modo a implementar as etapas da operação em batelada seqüencial: alimentação, reação, sedimentação e descarga. A temperatura foi controlada pela jaqueta da parte inferior do reator ligada a um banho ultratermostatizado (marca Marconi modelo MA-184).

Durante a operação do reator se observou a ocorrência de uma eventual flotação da biomassa devido à produção de biogás. Assim, houve uma alteração na configuração do

reator, instalando-se outro impelidor tipo turbina ao eixo, na altura descrita na cota “b” da Figura 3.1, conforme apresentado na Figura 3.3.

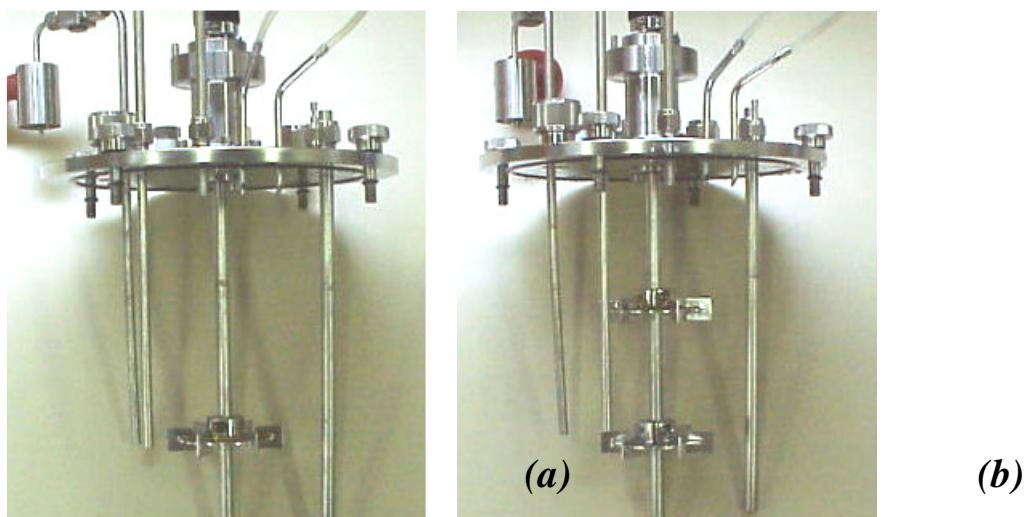


Figura 3.3 – Fotografias das configurações de impelidores tipo turbina no reator operado com agitação em batelada seqüencial (a) um impelidor e (b) dois impelidores

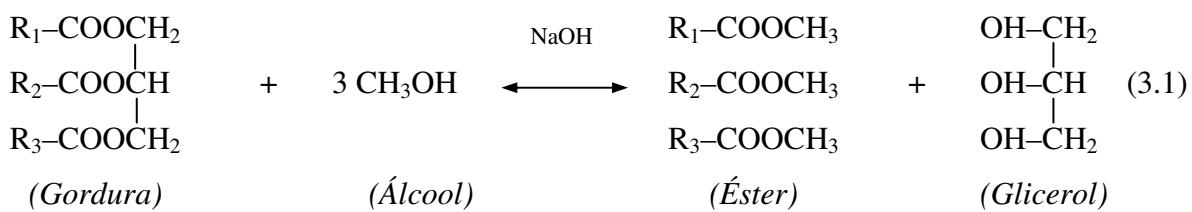
3.1.2. Inóculo

O inóculo utilizado em todos os experimentos foi proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.), sediada em Tietê, SP. Este inóculo apresenta uma concentração de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis totais (SVT) de 62 e 51 g/L, respectivamente.

3.1.3. Água Residuária a partir do efluente do processo de produção de biodiesel

A água residuária utilizada era preparada a partir da diluição do efluente do processo de produção de biodiesel considerando apenas a etapa de produção do mesmo, ou seja, obtida a partir da separação do biodiesel formado dos co-produtos da etapa de reação. Como será descrito na seqüência, tais co-produtos são constituídos principalmente pela glicerina (ou glicerol) formada, além de óleo de soja e de metanol não reagidos.

De um modo simplificado, o biodiesel foi produzido pela transesterificação de glicerídeos, cuja reação é representada na Equação 3.1.



Para o óleo de soja, os radicais R_1 , R_2 e R_3 possuem uma distribuição em termos de ácidos graxos dada na Tabela 3.1, conferindo assim uma massa molecular média de 880 g/mol (Lehnninger *et al.*, 1995). As massas moleculares do metanol, do biodiesel (éster) e do glicerol (glicerina) são 32, 884 e 92 g/mol, respectivamente. As densidades do óleo de soja e do metanol para a condição de transesterificação, que ocorre sob aquecimento (20-60°C e 0,9-1,0 atm) foram admitidas como sendo 0,92 kg/L e 0,79 kg/L, respectivamente (Perry & Green, 1997).

Tabela 3.1 – Radicais R_1 , R_2 e R_3 para o óleo de soja (Lehnninger *et al.*, 1995)

Ácidos graxos	Fórmula molecular	Massa molecular (g/mol)	%
Palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	256	7
Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284	5
Oléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	282	28
Linoléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	280	56
Linolênico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	278	4

A razão estequiométricamente necessária para ser atingida 100% de conversão dos reagentes é de 1:3 entre a gordura (óleo de soja) e o álcool (metanol). Entretanto, no intuito de favorecer o deslocamento do equilíbrio químico da reação para a formação do biodiesel utiliza-se a razão de 1:5, uma vez que havendo reagente em excesso, o equilíbrio da reação se desloca para a formação de produto. Dessa forma, admitindo a conversão total do óleo de soja (gordura) disponível para a reação e considerando como base de cálculo a quantidade de biodiesel produzida, a razão de co-produtos é de 10,4% (92/884) em relação à glicerina gerada e de 7,2% (2×32/884) em relação ao metanol não reagido. Desta forma, o total de co-produtos gerados em relação à massa de biodiesel produzida é de aproximadamente 18%.

Neste contexto, foram esses co-produtos que formaram a água resíduária que foi tratada no intuito de se produzir metano a partir do metabolismo anaeróbio dos microrganismos presentes.

A descrição do procedimento para a produção do biodiesel, em escala de laboratório, a partir de óleo de soja e de metanol no intuito de obter os co-produtos a serem estudados em questão é apresentado a seguir.

- ❖ Aquecimento de 1,5 L de óleo de soja comercial a 55°C, sob agitação de 300 rpm (Figura 3.4). Ressalta-se que acima dessa temperatura, pode ocorrer perda de álcool por evaporação durante a etapa de reação, pois a temperatura de ebulição do metanol a 1 atm é de 65°C (Perry & Green, 1997).



Figura 3. 4 – Produção do biodiesel em escala de laboratório: etapa de aquecimento do óleo de soja a 55°C sob agitação de 300 rpm

- ❖ A umidade do óleo não pode exceder o limite de 0,1%. Esse valor foi garantido pela utilização de um produto comercial que respeitava esse limite. Entretanto, quando se necessita medir o valor da umidade, deve-se fazê-lo por gravimetria, ou seja, aquecer uma amostra do óleo a 103°C até massa constante (24 h), conforme Equação (3.2), em que $m_{o,am.óleo}$ é a massa da amostra na temperatura ambiente e $m_{am.óleo}$ é a massa de

óleo após secagem a 103°C.

$$\%U = \frac{m_{o,am,óleo} - m_{am,óleo}}{m_{o,am,óleo}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

- ❖ A acidez do óleo não pode exceder o limite de 4%. Esse valor foi garantido pela utilização de um produto comercial que respeitava esse limite. Entretanto, quando se necessita medir o valor da acidez, deve-se fazê-lo por titulometria (%FFA), utilizando hidróxido de sódio e fenolftaleína, preparada em álcool isopropílico, conforme Equação (3.3), em que V_{NaOH} e M_{NaOH} referem-se ao volume e molaridade da solução de hidróxido de sódio, respectivamente, e $MM_{ac,oléico}$ é a massa molar do ácido oléico (282 g/mol).

$$\%FFA = \frac{V_{NaOH} \cdot M_{NaOH} \cdot MM_{ac,oléico}}{m_{am,óleo}} \quad (3.3)$$

- ❖ A massa de hidróxido de sódio requerida para neutralizar a acidez do óleo ($m_{NaOH,ac}$) é calculada conforme Equação (3.4), em que $V_{óleo}$ é o volume de óleo de soja, $\rho_{óleo}$ é a densidade do óleo de soja (920 g/L), e MM_{NaOH} é a massa molar do hidróxido de sódio (40 g/mol).

$$m_{NaOH,ac} = V_{óleo} \cdot \rho_{óleo} \cdot \frac{\%FFA}{100} \cdot \frac{MM_{NaOH}}{MM_{ac,oléico}} \quad (3.4)$$

- ❖ A massa de hidróxido de sódio usada como catalisador na etapa de reação é calculada conforme Equação (3.5), fixando-se o valor de 0,5% da massa de óleo utilizada.

$$m_{NaOH,cat} = 0,5\% \cdot V_{óleo} \cdot \rho_{óleo} \quad (3.5)$$

- ❖ A massa total de hidróxido de sódio usada no experimento ($m_{NaOH,tot}$) é obtida pela soma da fração requerida na neutralização do óleo e da fração usada como catalisador, conforme Equação (3.6).

$$m_{\text{NaOH, tot.}} = m_{\text{NaOH, ac.}} + m_{\text{NaOH, cat.}} \quad (3.6)$$

- ❖ O volume de álcool (metanol ou etanol) necessário para reagir com o óleo é calculado conforme Equação (3.7), em que $MM_{\text{álcool}}$ é a massa molar do álcool (metanol 32 g/mol e etanol 46 g/mol) e $MM_{\text{óleo}}$ é a massa molar do óleo (880 g/mol). Como mencionado anteriormente, o álcool deve ser adicionado em excesso (5:1) à quantidade estequiométrica (3:1).

$$V_{\text{álcool}} = 5 \cdot V_{\text{óleo}} \cdot \frac{\rho_{\text{óleo}}}{MM_{\text{óleo}}} \cdot \frac{MM_{\text{álcool}}}{\rho_{\text{álcool}}} \quad (3.7)$$

- ❖ Para o início da reação, dissolve-se o hidróxido de sódio no álcool, utilizando agitador magnético e resfriamento, pois a dissolução é exotérmica. Logo, adiciona-se a solução alcoólica de hidróxido de sódio ao óleo, previamente aquecido a 55°C para não haver muita perda do álcool, que tem ponto de ebulição a 60°C, conforme apresentado na Figura 3.5, promovendo-se a agitação do meio reacional a 300 rpm.

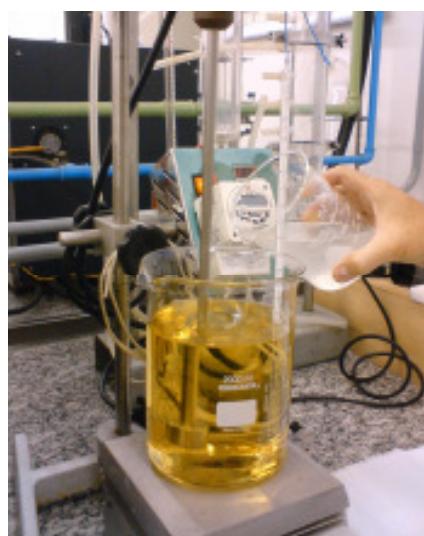


Figura 3. 5 – Produção do biodiesel em escala de laboratório: etapa de adição da solução alcoólica de hidróxido de sódio ao óleo de soja previamente aquecido

- ❖ Após 5 minutos forma-se uma mistura homogênea, conforme apresentado na Figura 3.6(a). Após 10 minutos é possível observar a formação inicial de biodiesel, conforme

apresentado nas figuras 3.6(*b e c*). A etapa de reação é mantida por 1 hora.

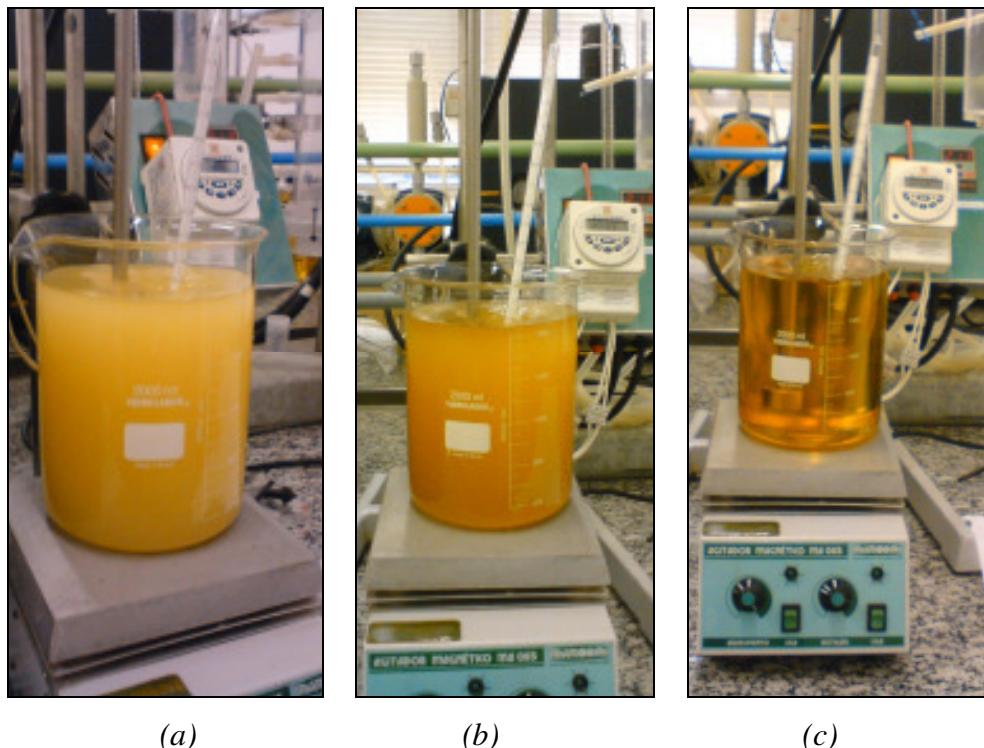


Figura 3.6 – Produção do biodiesel em escala de laboratório: aspecto do meio reacional a partir da adição de solução alcoólica de hidróxido de sódio ao óleo: (a) após 5 minutos; (b) após 10 minutos e (c) após 30 minutos

- ❖ Finalizada a reação, deixa-se a mistura em repouso por 24 horas para ocorrer a separação. A glicerina formada corresponde a uma mistura de, aproximadamente, 10-18% do volume de meio reacional (Figuras 3.7 e 3.8).

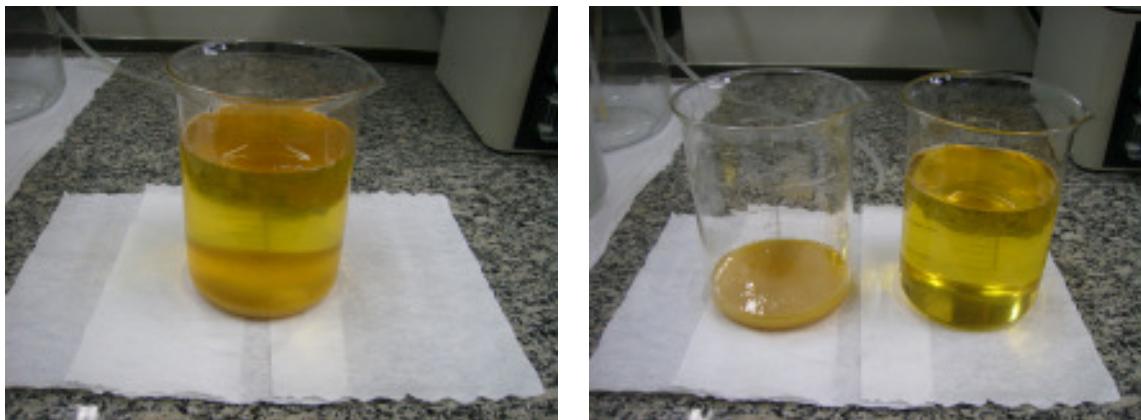


Figura 3.7 – Produção do biodiesel em escala de laboratório: aspecto da separação do biodiesel e da glicerina após 24 horas



Figura 3.8 – Produção do biodiesel em escala de laboratório: aspecto da glicerina utilizada como afluente a ser tratado após dissolução em água

3.2. Métodos

3.2.1. Análises físico-químicas

O monitoramento do reator foi efetuado medindo-se, em amostras do afluente e do efluente, as concentrações de matéria orgânica nas formas não filtrada (C_{ST}) e filtrada (C_{SF}) (como demanda química de oxigênio – DQO), de alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), alcalinidade a bicarbonato (AB), ácidos voláteis totais (AVT), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), além da medição do pH e do volume de meio descarregado. As análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the*

Examination of Water and Wastewater (1995), considerando também o método proposto por Dilallo e Albertson (1961), o qual foi modificado por Ripley *et al.* (1986) na determinação da alcalinidade. Esses parâmetros foram monitorados com uma freqüência de, pelo menos, duas vezes por semana.

Os ácidos voláteis intermediários foram analisados por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo Hewlett Packard® modelo 6890 equipado com detector de ionização de chama e coluna Hewlett Packard® Innowax com 30 m×0,25 mm×0,25 µm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio, a uma vazão de 2,0 mL/min, a temperatura do injetor foi igual a 250 °C, a razão de “split” de 20 e o volume de injeção de 1,0 µL. A temperatura do forno foi de 100 °C durante 3 min, sendo a rampa de aquecimento de 5 °C/min até 180 °C, permanecendo por 5 min, e seguido de “*Postrun*” de 200 °C durante 3 min. A temperatura do detector foi de 300 °C, com fluxo de ar sintético (300 mL/min) e hidrogênio (30 mL/min) e vazão de “*make up*” de nitrogênio de 35 mL/min.

3.2.2. Produção e composição do biogás

A produção do biogás gerado pela degradação anaeróbia foi medida por gasômetro de deslocamento de solução de NaOH (concentração 50 g/L) para absorção do CO₂ para a operação em batelada. Na operação em batelada alimentada o gasômetro não foi utilizado devido à variação de volume decorrente da alimentação de afluente ao longo do ciclo.

Para as operações em batelada e em batelada alimentada, a composição desse biogás gerado foi medida por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo Hewlett Packard® modelo 6890 equipado com detector de condutividade térmica e coluna Porapak Q® (2 x 1/4” – 80 a 100 mesh). O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio, em uma vazão de 50 mL/min. A temperatura da coluna, do injetor e do detector foram, respectivamente, 35, 60 e 160 °C e o volume de cada amostra coletada de 1 mL.

3.3. Fundamentos teóricos

3.3.1. Eficiência de remoção

A eficiência de remoção de matéria orgânica total (ϵ_{ST}) no sistema é calculada pela Equação (3.8), na qual C_{SAFL} é a concentração de matéria orgânica total no afluente e C_{ST} é a concentração de matéria orgânica total no efluente.

$$\epsilon_{ST} (\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{ST}}{C_{SAFL}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

A eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada (ϵ_{SF}) é calculada pela Equação (3.9), na qual C_{SF} é a concentração de matéria orgânica filtrada no efluente.

$$\epsilon_{SF} (\%) = \frac{C_{SAFL} - C_{SF}}{C_{SAFL}} \cdot 100 \quad (3.9)$$

A eficiência de remoção de matéria orgânica filtrada para os perfis ao longo do ciclo é calculada pela Equação (3.10), na qual C_{SAFLO} é a concentração de matéria orgânica filtrada no reator no início do ciclo (tempo zero), ou seja, a concentração de matéria orgânica filtrada no reator após a diluição inicial do afluente.

$$\epsilon (\%) = \frac{C_{SAFLO} - C_{SF}}{C_{SAFLO}} \cdot 100 \quad (3.10)$$

3.3.2. Cargas orgânicas: volumétrica, específica e removida

A carga orgânica volumétrica aplicada (COVA) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica aplicada ao reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator (por exemplo, gDQO/L.d ou gDQO/L.h). Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (3.11), na qual V_{AFL} é o volume de água residuária alimentada no ciclo, n é o número de ciclos por unidade de tempo, C_{SAFL} é a concentração de matéria orgânica no afluente e V é o volume de água residuária no reator.

$$COVA = \frac{(V_{AFL} \cdot n) \cdot C_{SAFL}}{V} \quad (3.11)$$

A carga orgânica específica aplicada (COEA) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica aplicada ao reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator (por exemplo, gDQO/gSVT.d ou gDQO/gSVT.h). Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (3.12), na qual X_{STV} é a massa de sólidos totais voláteis no interior do reator.

$$COEA = \frac{(V_{AFL} \cdot n) \cdot C_{SAFL}}{X_{STV}} \quad (3.12)$$

A carga orgânica volumétrica removida (COVR) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica removida pelo reator por unidade de tempo e por volume de meio do reator (por exemplo, gDQO/L.d ou gDQO/L.h). Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (3.13), na qual t_c é o tempo de ciclo.

$$COVR_{SF} = \frac{(C_{SAFL} - C_{SF}) \cdot V_{AFL}}{V \cdot t_c} \quad (3.13)$$

A carga orgânica volumétrica removida, para amostras não filtradas de efluente, pode ser calculada pela Equação (3.14).

$$COVR_{ST} = \frac{(C_{SAFL} - C_{ST}) \cdot V_{AFL}}{V \cdot t_c} \quad (3.14)$$

A carga orgânica específica removida (COER) é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica removida pelo reator por unidade de tempo e por massa de sólidos totais voláteis no reator (por exemplo, gDQO/gSVT.d ou gDQO/gSVT.h). Para reatores operados em batelada pode ser calculada pela Equação (3.15), na qual X_{STV} é a massa de sólidos totais voláteis no interior do reator.

$$COER_{SF} = \frac{(V_{AFL} \cdot n) \cdot (C_{SAFL} - C_{SF})}{X_{STV}} \quad (3.15)$$

A carga orgânica específica removida, para amostras não filtradas de efluente, pode ser calculada pela Equação (3.16).

$$COER_{ST} = \frac{(V_{AFL} \cdot n) \cdot (C_{SAFL} - C_{ST})}{M_{STV}} \quad (3.16)$$

3.3.3. Modelagem cinética

O modelo cinético de degradação de matéria orgânica que foi utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Rodrigues *et al.* (2004). Três formas do modelo cinético foram utilizadas.

Modelo I

Nesse modelo, o processo de degradação de matéria orgânica ocorre em uma etapa apenas, na qual a matéria orgânica (na forma de DQO) é consumida.

A equação da velocidade de consumo de substrato (R_S), é mostrada a seguir, sendo k_{1S} o parâmetro cinético aparente associado ao consumo do substrato e C_{SR} seu valor residual, obtido experimentalmente.

$$R_S = k_{1S} \cdot (C_S - C_{SR}) \quad (3.17)$$

O balanço de massa do reator é mostrado a seguir, devendo-se considerar a condição de operação em batelada, na qual o tempo de enchimento é desprezível em relação ao tempo total do ciclo, sendo C_{S0} o valor inicial de C_S .

$$\frac{dC_s}{dt} = -R_s \quad (3.18)$$

A integração desse modelo com o modelo cinético considerado resulta em:

$$C_s = C_{s0} + (C_{s0} - C_{sr}) \cdot \exp(-k_{1s} \cdot t) \quad (3.19)$$

O ajuste desse modelo aos dados experimentais constou da determinação do parâmetro cinético k_{1s} realizada pelo Software Origin®.

Modelo II

Nesse modelo, o processo de degradação de matéria orgânica também ocorre em uma etapa apenas, na qual a matéria orgânica (na forma de DQO) é consumida.

A equação da velocidade de consumo de substrato (R_s), é a mesma do modelo anterior, sendo k_{1s} o parâmetro cinético aparente associado ao consumo do substrato e C_{sr} seu valor residual. Nesse modelo, os parâmetros k_{1s} e C_{sr} foram determinados pelo ajuste do modelo aos dados experimentais, também realizado pelo Software Origin®.

Modelo III

Esse modelo foi obtido com base no modelo de Bagley e Brodkorb (1999), sendo esse uma adaptação de um outro modelo, proposto pela *International Water Association* (IWA) e aplicado a sistemas de tratamento com lodo ativado.

No modelo cinético adotado, desenvolvido para reatores anaeróbios operados em batelada seqüencial, o processo de degradação da matéria orgânica é simplificado e dividido em duas etapas consecutivas. Na primeira, o substrato é convertido em ácidos voláteis totais, e na segunda, esses mesmos ácidos são convertidos em metano. Além disso, nas duas etapas, as reações de conversão foram consideradas como sendo de primeira ordem. O modelo ainda prevê admite a existência de uma concentração residual de substrato e de ácidos voláteis totais nas quais as respectivas velocidades de reação tendem a zero.

A rota de degradação da matéria orgânica é mostrada a seguir, na qual a, b e c são os coeficientes estequiométricos, e k_1 e k_2 , os parâmetros cinéticos aparentes do modelo adotado.



As equações das velocidades de consumo de substrato (R_S), formação de ácidos voláteis totais (R_{AVT}) e formação de metano (R_M) são mostradas a seguir, sendo k_{1S} , k_{1AVT} , k_{2AVT} e k_{2M} os mesmos parâmetros cinéticos aparentes, só que associados ao consumo do substrato, à formação dos ácidos voláteis totais e à formação do metano, respectivamente. C_S e C_{AVT} são as concentrações de substrato e ácidos voláteis totais, e C_{SR} e C_{AVTR} , seus valores residuais.

$$R_S = k_{1S} \cdot (C_S - C_{SR}) \quad (3.21)$$

$$R_{AVT} = k_{1AVT} \cdot (C_S - C_{SR}) - k_{2AVT} \cdot (C_{AVT} - C_{AVTR}) \quad (3.22)$$

$$R_M = k_{2M} \cdot (C_{AVT} - C_{AVTR}) \quad (3.23)$$

O balanço de massa do reator é mostrado a seguir, devendo-se considerar duas condições distintas de operação, sendo a primeira em batelada, na qual o tempo de enchimento é desprezível em relação ao tempo total do ciclo (ou seja, $F = 0$), e a segunda, em batelada alimentada, na qual o tempo de enchimento não é desprezível em relação ao tempo total do ciclo (ou seja, $F \neq 0$), sendo C_{S0} , C_{AVT0} , C_{M0} e V_0 aos valores iniciais de C_S , C_{AVT} , C_M e V , respectivamente, e C_{SAFL} e C_{AVTAFL} os valores de alimentação de S e AVT:

$$\frac{dV}{dt} = F \quad V = V_0 \quad (3.24)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{SAFL} - C_S) - R_S \quad C_S = C_{S0} \quad (3.25)$$

$$\frac{dC_{AVT}}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (C_{AVTAFL} - C_{AVT}) + R_{AVT} \quad C_{AVT} = C_{AVT0} \quad (3.26)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = -\frac{F}{V} \cdot C_M + R_M \quad C_M = C_{M0} \quad (3.25)$$

Por se tratarem de equações diferenciais, foi utilizado o método de integração numérica de Euler, de 4^a ordem e passo de integração constante, implementado em planilha do software Excel®, para que esses parâmetros sejam determinados pelo algoritmo de Newton, através da ferramenta Solver do software Excel®.

Os parâmetros cinéticos k_{1S} , k_{1AVT} , k_{2AVT} e k_{2M} são aparentes, pois englobam os efeitos de transporte de massa e de reação biológica. Já os parâmetros C_{SR} e C_{AVTR} correspondem apenas a uma estimativa do valor residual de substrato e ácidos voláteis no interior do reator ao final de um ciclo de operação. Além disso, o modelo cinético adotado é uma simplificação do complexo processo de degradação anaeróbia.

3.4. Procedimento experimental

3.4.1. Preparo da água residuária

O procedimento de preparo da *Água Residuária*, utilizada para alimentação no reator, para as operações com concentração de 500, 1000, 2000 e 3000 mgDQO/L, constou das seguintes etapas:

- (a) Definição do volume de água residuária a ser preparado;
- (b) Cálculo das massas de glicerina e de NaHCO₃ necessários (de acordo com a condição de operação);
- (c) Medição da massa de glicerina, determinada no item (b), em bêquer de vidro;
- (d) Medição da massa de NaHCO₃, determinada no item (b), em bêquer de vidro;
- (e) Adição de um pequeno volume de água nos compostos dos itens (c) e (d);
- (f) Mistura da água com o composto obtido em (d);
- (g) Mistura da água com o composto obtido em (c) com aquecimento ($\approx 40^{\circ}\text{C}$);
- (h) Adição da mistura obtida em (g) a uma proveta de polipropileno de 2,0 L e adição de água de torneira até completar o volume da mesma;
- (i) Adição do conteúdo da proveta obtido em (h) a um garrafão de vidro de 12 L;

- (j) Adição da mistura obtida em (f) a uma proveta de polipropileno de 2,0 L e adição de água de torneira até completar o volume da mesma;
- (k) Adição do conteúdo da proveta obtido em (j) ao mesmo garrafão de vidro de 12 L mencionado em (i);
- (l) Adição de água de torneira ao já citado garrafão de 12 L no volume definido em (a) diminuído do volume já adicionado em (i) e (k), ou seja, 4 L.

3.4.2. Condições de operação do ASBR

O protocolo experimental executado nesse trabalho constou da operação do reator ASBR em batelada seqüencial (primeira etapa) e batelada alimentada seguida de batelada seqüenciais (segunda etapa).

Em todas as condições estudadas o ASBR continha 2 L de lodo anaeróbio granulado e um volume de meio líquido total de 5 L. Desse volume total, a cada ciclo de 8 horas (ou 480 min), ou seja, três ciclos por dia, um volume de 2 L de efluente era descarregado sendo posteriormente alimentado 2 L de afluente. Desta forma, um volume residual de 1 L era mantido no ASBR, a cada ciclo. A agitação do agitador mecânico com dois impelidores tipo turbina de seis pás planas foi de 50 rpm e a temperatura foi de 30 ± 1 °C. Além disso, para as condições estudadas foi feita a suplementação de alcalinidade ao afluente pela adição de bicarbonato de sódio (NaHCO_3).

A primeira etapa constou em submeter o ASBR a concentrações crescentes de afluente no intuito de avaliar o efeito da carga orgânica sobre a eficiência e estabilidade do biorreator. A etapa de alimentação foi de 10 min, caracterizando a operação em batelada, a etapa de sedimentação foi de 30 min e a etapa de descarga foi de 10 min, restando, portanto, 429 min para a etapa de reação, pois 1 min foi dado como intervalo entre as etapas de alimentação e descarga como fator de segurança no sincronismo das bombas. As concentrações do afluente estudadas na condição de batelada foram de 500, 1000, 2000 e 3000 mgDQO/L. A Tabela 3.2 mostra o resumo das condições dos ensaios realizados nessa etapa.

Tabela 3. 2 – Resumo das condições dos ensaios realizados na operação em batelada

Condições	Ensaio			
	1	2	3	4
C_{SAFL} (mgDQO/L)	500	1000	2000	3000
$NaHCO_3$ (g/L)	0,5	0,5 / 0,8 / 1,0 / 1,5	3,0	4,5/6,0/8,0
Período (dias)	28	15 / 8 / 10 / 12	35	5/2/3
Número de Ciclos	84	135	105	30

A segunda etapa constou em submeter o ASBR a diferentes tempos de enchimento, a saber, 2 e 4 horas, nas concentrações de afluente de 1000 e 2000 mgDQO/L no intuito de avaliar a interação entre os efeitos da estratégia de alimentação e da carga orgânica sobre a eficiência e estabilidade do biorreator. Foram mantidos o volume total de 5 L de meio líquido no reator e o volume alimentado e descarregado de 2 L por ciclo de 8 h. Também foram mantidos o tempo de sedimentação de 30 min, o tempo de descarga de 10 min e a agitação de 50 rpm. O objetivo dessa etapa foi verificar uma potencial melhoria da eficiência do sistema em função da mudança do tempo de enchimento do reator. A Tabela 3.3 mostra o resumo das condições dos ensaios realizados nessa etapa.

Tabela 3. 3 – Resumo das condições dos ensaios realizados na operação em batelada alimentada seguida de batelada

Condições	Ensaio			
	1	2	3	4
C_{SAFL} (mgDQO/L)	1000	1000	2000	2000
Tempo de enchimento	10 min / 2 h	10 min / 4 h	10 min / 2 h	10 min / 4 h
$NaHCO_3$ (g/L)	1,5	1,5	3,0	3,0
Período (dias)	13 / 24	7 / 25	10 / 46	6 / 26
Número de Ciclos	39 / 72	21 / 75	30 / 138	18 / 78

3.4.3. Perfis ao longo do ciclo de operação

Em todas as condições de operação implementadas (primeira e da segunda etapas), após ser atingida a estabilidade operacional, ou seja, quando as variáveis monitoradas obtidas pelas análises das amostras na condições de final de ciclo apresentaram valores aproximadamente constantes, foram obtidos os perfis ao longo do ciclo de operação de algumas dessas variáveis monitoradas. Esses perfis foram obtidos pela retirada de amostras ao longo das 8 h de operação de um ciclo. As variáveis de interesse foram: concentrações de matéria orgânica na forma filtrada, de alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis totais e intermediários, de metano além do pH. Dessa forma, foi possível obter uma melhor compreensão das rotas de degradação ao longo de um ciclo, além da estimativa dos parâmetros cinéticos de degradação da matéria orgânica.

As amostras retiradas para obtenção dos perfis anteriormente citados foram coletadas em intervalos de tempo variáveis, conforme descrito a seguir:

(i) *Perfil de concentração de matéria orgânica (em termos de DQO), de alcalinidade a bicarbonato (AB), de ácidos voláteis intermediários (AV) e totais (AVT) além de pH:* de 30 minutos, durante as três primeiras horas de operação, de 60 minutos nas duas horas seguintes e de 90 minutos no restante do ciclo, sendo que o volume de amostras coletadas não excederam 500 mL, ficando assim sempre abaixo dos 10% do volume de água resíduária alimentada ao reator, ressaltando-se que esses perfis foram medidos para todos os ensaios (primeira e segunda etapas).

(ii) *Perfil da composição de biogás:* a cada 15 ou 30 minutos a partir do inicio do ciclo, dependendo da condição de operação, ressaltando-se que esses perfis foram medidos para todos os ensaios (primeira e segunda etapas).

(iii) *Perfil de produção de biogás:* a cada 15 ou 30 minutos a partir do inicio do ciclo, dependendo da condição de operação, ressaltando-se que esses perfis foram medidos apenas para os ensaios da primeira etapa (batelada).

Após obtenção destes perfis, a condição de operação era alterada dando início a uma nova fase de operação.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Operação do ASBR com 500 mgDQO/L em batelada

O ASBR foi operado em batelada seqüencial, com agitação constante de 50 rpm a 30°C e em ciclos de 8 h. Essa condição com tempo de enchimento de 10 minutos foi de 28 dias (84 ciclos) tratando efluente do processo de produção de biodiesel, com concentração de 500 mgDQO/L. Ressalta-se que o afluente foi suplementado com 0,5 gNaHCO₃/L, ou seja, razão NaHCO₃/DQO igual a 1. Os valores médios das variáveis monitoradas no afluente e efluente são apresentados na Tabela 4.1 e nas Figuras 4.1 e 4.2. As variáveis monitoradas foram: concentração de matéria orgânica em amostras não filtradas (C_{ST}) e filtradas (C_{SF}), eficiência de remoção de matéria orgânica para amostras não filtradas (ε_T) e filtradas (ε_F), concentração de ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade: intermediária (AI), parcial (AP) e a bicarbonato (AB), pH, concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST) e em suspensão voláteis (SSV) e volume tratado. Os valores das variáveis monitoradas do afluente e do efluente encontram-se nos Anexos I e II.

Tabela 4. 1 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 500 mgDQO/L

Variável	Afluente	Efluente
C _{ST} (mgDQO/L)	492 ± 16 (19)	37 ± 9 (11)
ε _T (%)	-	93 ± 2 (11)
C _{SF} (mgDQO/L)	-	24 ± 5 (11)
ε _F (%)	-	95 ± 1 (11)
AVT (mgHAc/L)	32 ± 8 (10)	27 ± 7 (9)
AB (mgCaCO ₃ /L)	386 ± 5 (10)	431 ± 30 (9)
pH	8,3 ± 0,1 (10)	7,2 ± 0,1 (9)
ST (mg/L)	871 ± 32 (5)	848 ± 83 (5)
SVT (mg/L)	532 ± 63 (5)	522 ± 135 (5)
SST (mg/L)	48 ± 8 (5)	38 ± 7 (5)
SSV (mg/L)	44 ± 7 (5)	26 ± 10 (5)
Volume (L)	2,02 ± 0,11 (18)	2,02 ± 0,11 (18)

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

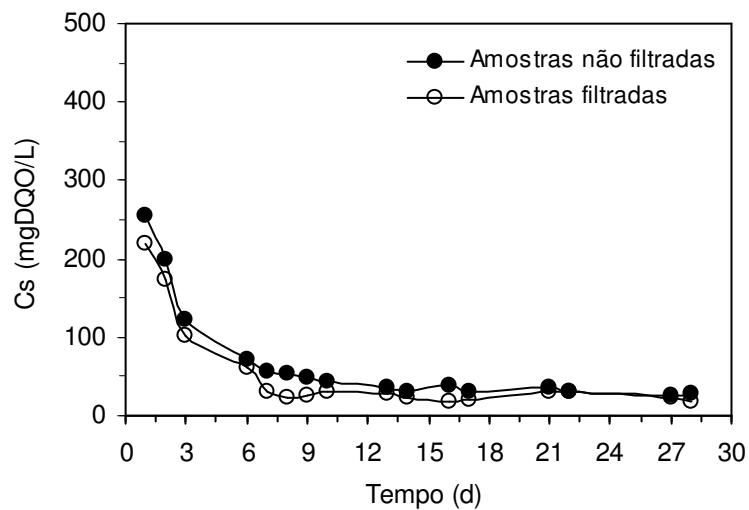


Figura 4.1 – Concentração de matéria orgânica na operação com 500 mgDQO/L

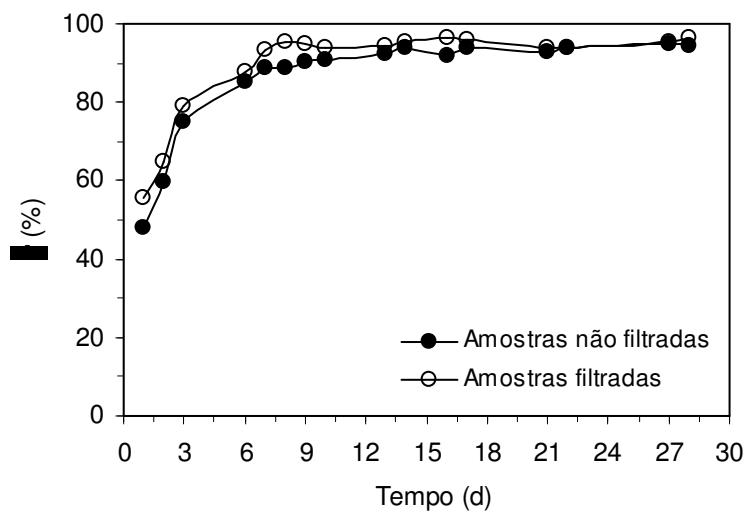


Figura 4.2 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 500 mgDQO/L

Analizando-se a Tabela 4.1 e as Figuras 4.1 e 4.2 é possível observar que em um curto período de tempo o sistema apresentou valores estáveis de concentração de matéria orgânica no efluente. Obteve-se eficiência de remoção de 95%, em termos de amostras filtradas. A concentração de ácidos voláteis totais foi baixa, tanto no afluente (27 ± 7 mgHAc/L) quanto no efluente (32 ± 8 mgHAc/L). Houve geração de alcalinidade a bicarbonato, sendo que o afluente apresentou valores médios de 386 ± 5 mgCaCO₃/L, enquanto os valores médios do efluente foram 431 ± 30 mgCaCO₃/L. Desta forma, concluiu-se que a biomassa encontrava-se adaptada às condições de operação em batelada seqüencial tratando efluente do processo de

produção de biodiesel com concentração de 500 mgDQO/L.

Nesta condição de operação foram obtidos os perfis, ao longo do ciclo, de concentração de matéria orgânica, de alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis, de pH e de biogás, conforme apresentado a seguir.

4.1.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 500 mgDQO/L em batelada

A Figura 4.3 apresenta os resultados do perfil de concentração de matéria orgânica (C_S) para amostras filtradas, realizado em duplicata ao longo do 63º e 66º ciclos de operação do ASBR tratando efluente do processo de produção de biodiesel, com 500 mgDQO/L. O valor da concentração inicial média do substrato no reator (C_{S0}) foi igual a 219,2 mgDQO/L e o da concentração residual média de matéria orgânica (C_{SR}) igual a 22,3 mgDQO/L. Os valores experimentais são apresentados no Anexo III.

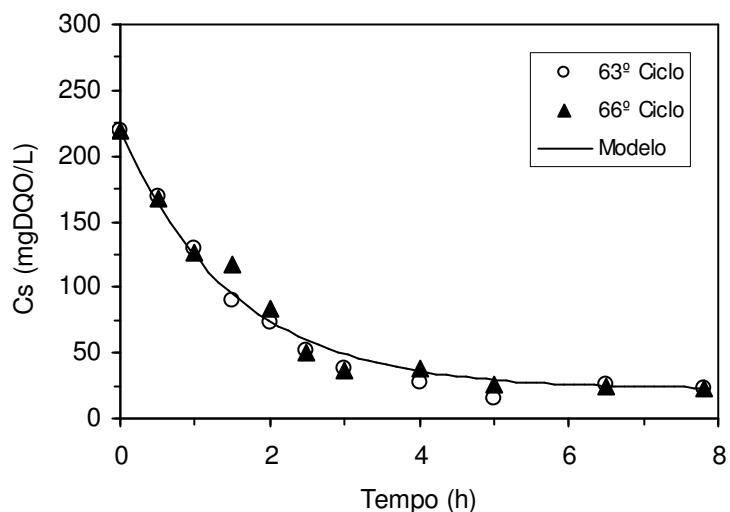


Figura 4.3 – Perfis de concentração de matéria orgânica na condição com 500 mgDQO/L

Os perfis de concentração de ácidos voláteis foram realizados utilizando dois métodos distintos. Na primeira obteve-se a concentração por titulação, sendo os valores medidos em duplicata ao longo do 63º e 66º ciclos, mostrados na Figura 4.4. A concentração máxima de AVT foi de 64,1 mgHAc/L após uma hora do início da batelada. A seguir houve consumo dos

ácidos até o final do ciclo restando uma concentração residual de 30,0 mg/L.

Este método não permite identificar os ácidos voláteis intermediários individualmente. Desta forma, o segundo método utilizado constou em analisar as amostras pelo método cromatográfico, o qual permite a identificação e quantificação dos ácidos voláteis intermediários da digestão anaeróbia.

Na obtenção dos perfis de concentração de ácidos voláteis intermediários, pelo método cromatográfico, não foi possível detectar nenhum dos ácidos identificados pelo método proposto (ácidos: acético, propiônico, isobutírico, butírico, valérico, isovalélico e capróico). Este fato justifica-se pela concentração ser muito baixa, para a condição em questão. Desta forma, essa concentração encontra-se abaixo do limite de detecção do método utilizado. Outra possibilidade possível, mas menos provável, é a presença, no efluente, de ácidos diferentes daqueles identificados pelo método proposto.

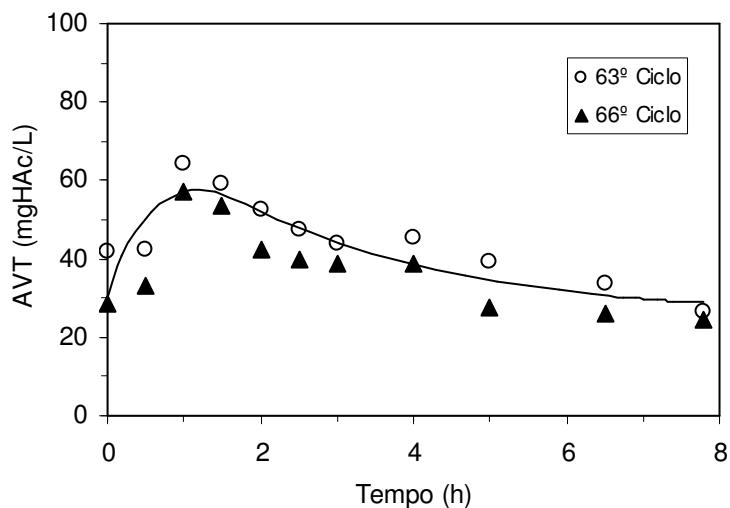


Figura 4.4 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 500 mgDQO/L

A Figura 4.5 e a Figura 4.6 apresentam, respectivamente, os perfis de alcalinidade a bicarbonato e de pH, realizados em duplicata ao longo dos 63º e 66º ciclos. Os valores de alcalinidade e de pH foram muitos próximos durante todo o ciclo, não havendo consumo de alcalinidade a ponto de diminuir o pH e comprometer a estabilidade do sistema. Tal fato justifica-se pela concentração de ácidos voláteis ser baixa, conforme já comentado.

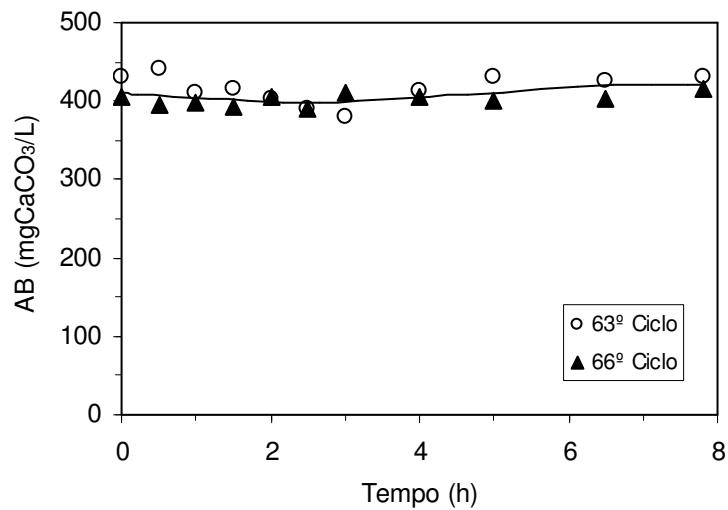


Figura 4. 5 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 500 mgDQO/L

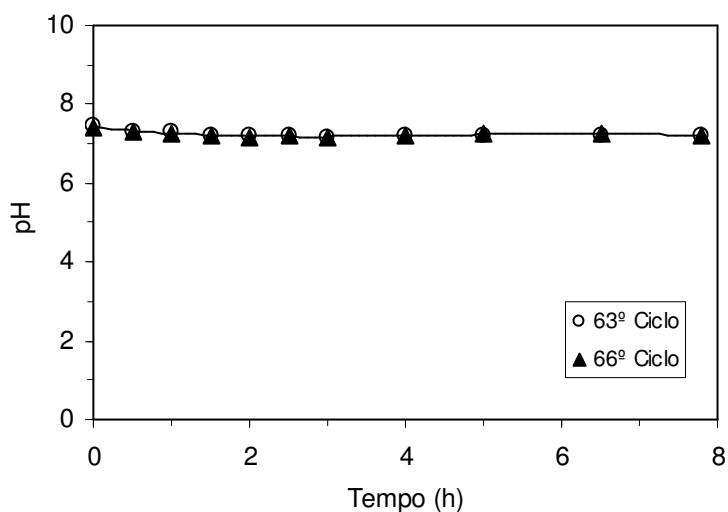


Figura 4. 6 – Perfis de pH na operação com 500 mgDQO/L

Nas Figuras 4.7 a 4.9 são apresentados os perfis do volume de metano acumulado no reator (V-CH₄), da concentração e da fração molar de metano e de gás carbônico obtidos, em duplicata, ao longo do 48º e 51º ciclo. O volume médio acumulado de metano foi de 90,7 mL. A concentração média de metano foi 5,51 mmol/L, enquanto a de gás carbônico foi de 2,22 mmol/L. A composição média do biogás gerado, ao final do ciclo, foi de 71,3% de metano e 28,6% de gás carbônico. Os valores experimentais obtidos em todos os perfis são

apresentados no Anexo III.

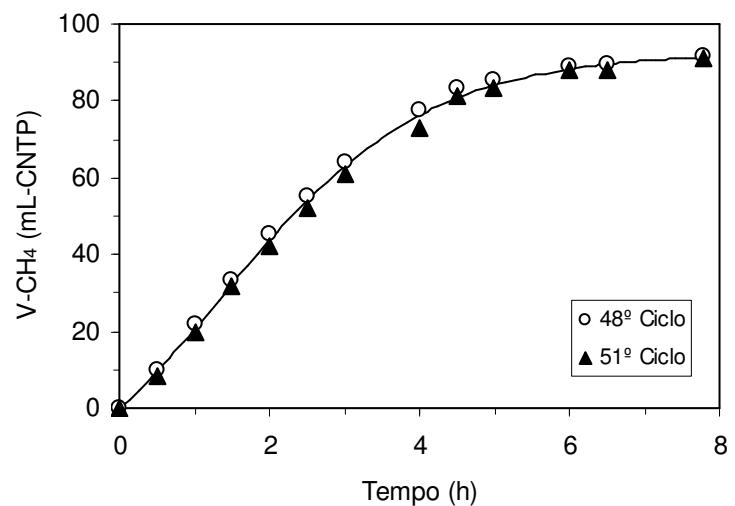


Figura 4. 7 – Perfis do volume de metano acumulado na operação com 500 mgDQO/L

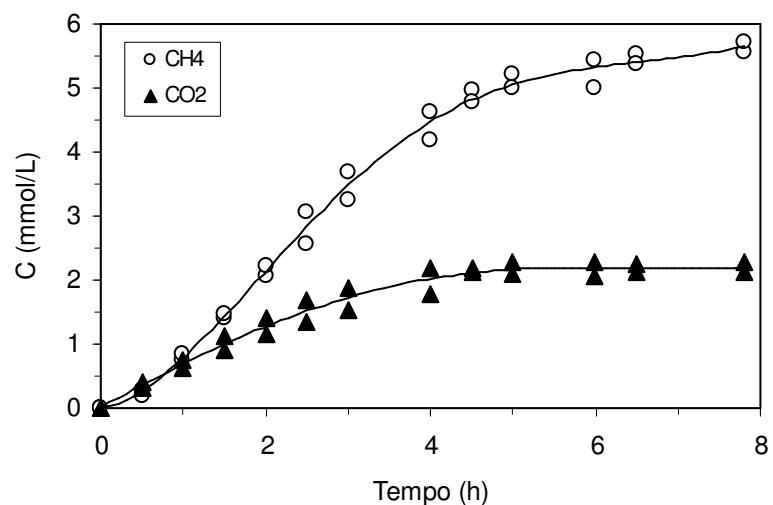


Figura 4. 8 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 500 mgDQO/L

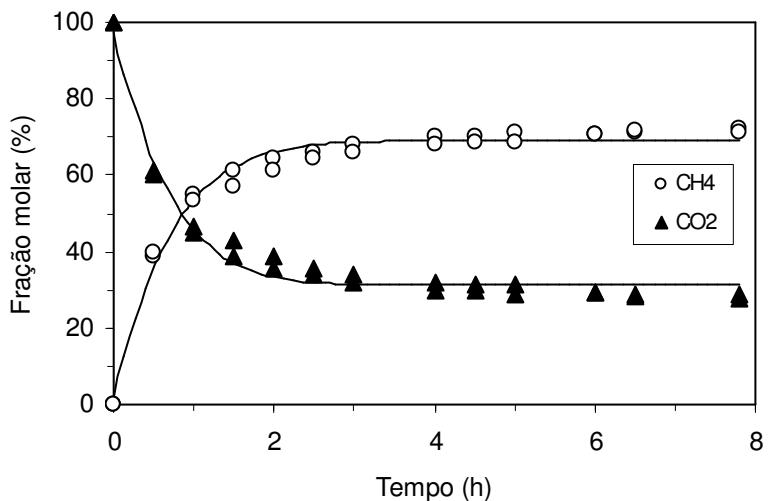


Figura 4.9 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 500 mgDQO/L

A partir dos resultados dos perfis, pode-se observar que o sistema comportou-se de maneira satisfatória, apresentando consumo de ácidos voláteis e geração de metano. A produção de metano pelo sistema indica que as condições impostas foram favoráveis à conversão da matéria orgânica por vias anaeróbias.

Na próxima etapa, aumentou-se a concentração da água residuária para 1000 mgDQO/L, sendo os resultados apresentados a seguir.

4.2. Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada

O ASBR foi operado em batelada seqüencial, com agitação constante de 50 rpm a 30°C e em ciclos de 8 h. Essa condição com tempo de enchimento de 10 minutos foi de 45 dias (135 ciclos), tratando efluente do processo de produção de biodiesel com concentração de 1000 mgDQO/L. A operação foi dividida em quatro etapas (Etapas I a IV) conforme apresentado na Tabela 4.2. As concentrações de NaHCO₃ foram de 0,5; 0,8; 1,0 e 1,5 gNaHCO₃/L, respectivamente, nas Etapas I, II, III e IV, ou seja, razões NaHCO₃/DQO iguais a 0,5, 0,8, 1 e 1,5. Os valores médios das variáveis monitoradas no afluente e efluente são apresentados na Tabela 4.2 e nas Figuras 4.10 a 4.13. Os valores das variáveis monitoradas do

afluente e do efluente encontram-se nos Anexos I e II.

Tabela 4. 2 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 1000 mgDQO/L

Etapa/ NaHCO_3	Variável	Afluente	Efluente
I (NaHCO_3 0,5 g/L)	C_{ST} (mgDQO/L)	981 ± 26 (13)	145 ± 22 (11)
	ϵ_T (%)	-	85 ± 2 (11)
	C_{SF} (mgDQO/L)	-	108 ± 19 (11)
	ϵ_F (%)	-	89 ± 2 (11)
	AVT (mgHAc/L)	41 ± 3 (11)	56 ± 6 (10)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	386 ± 9 (11)	393 ± 16 (10)
	pH	$8,7 \pm 0,1$ (11)	$7,1 \pm 0,1$ (10)
II (NaHCO_3 0,8 g/L)	Volume (L)	$2,03 \pm 0,02$ (9)	$2,03 \pm 0,02$ (9)
	C_{ST} (mgDQO/L)	982 ± 30 (5)	119 ± 36 (4)
	ϵ_T (%)	-	88 ± 4 (4)
	C_{SF} (mgDQO/L)	-	93 ± 36 (4)
	ϵ_F (%)	-	91 ± 4 (4)
	AVT (mgHAc/L)	31 ± 5 (6)	37 ± 13 (4)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	556 ± 91 (6)	516 ± 84 (4)
III (NaHCO_3 1,0 g/L)	pH	$8,7 \pm 0,1$ (6)	$7,2 \pm 0,1$ (4)
	Volume (L)	$2,03 \pm 0,01$ (4)	$2,03 \pm 0,01$ (4)
	C_{ST} (mgDQO/L)	1031 ± 26 (6)	154 ± 17 (4)
	ϵ_T (%)	-	84 ± 2 (4)
	C_{SF} (mgDQO/L)	-	115 ± 7 (4)
	ϵ_F (%)	-	88 ± 1 (4)
	AVT (mgHAc/L)	30 ± 2 (4)	35 ± 1 (4)
IV (NaHCO_3 1,5 g/L)	AB (mgCaCO ₃ /L)	660 ± 53 (4)	644 ± 56 (4)
	pH	$8,8 \pm 0,1$ (4)	$7,3 \pm 0,1$ (4)
	Volume (L)	$2,03 \pm 0,02$ (4)	$2,03 \pm 0,02$ (4)
	C_{ST} (mgDQO/L)	1060 ± 60 (14)	185 ± 19 (9)
	ϵ_T (%)	-	81 ± 2 (9)
	C_{SF} (mgDQO/L)	-	151 ± 25 (9)
	ϵ_F (%)	-	85 ± 3 (9)
	AVT (mgHAc/L)	40 ± 9 (7)	41 ± 5 (5)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	999 ± 22 (7)	1011 ± 25 (5)
	pH	$8,6 \pm 0,1$ (7)	$7,4 \pm 0,1$ (5)
	Volume (L)	$2,03 \pm 0,02$ (10)	$2,03 \pm 0,02$ (10)
	ST (mg/L)	1210 ± 130 (6)	1148 ± 59 (6)
	SVT (mg/L)	705 ± 88 (6)	656 ± 115 (6)
	SST (mg/L)	112 ± 21 (6)	65 ± 12 (6)
	SSV (mg/L)	62 ± 15 (6)	44 ± 17 (6)

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

Na Etapa I de operação do ASBR, embora a concentração de matéria orgânica tenha sido duplicada, manteve-se a suplementação de alcalinidade da condição anterior, isto é 0,5 gNaHCO₃/L, sendo o sistema operado por 15 dias (45 ciclos). A eficiência de remoção de matéria orgânica diminuiu de 91,7%, no início da operação, para 86,1% após 15 dias, tendendo a continuar diminuindo. A concentração média de AVT no efluente (56 ± 6 mgHAc/L) foi superior a do afluente (41 ± 3 mgHAc/L) embora tenha ocorrido geração de alcalinidade no efluente (393 ± 16 mgCaCO₃/L) em relação ao afluente (386 ± 9 mgCaCO₃/L).

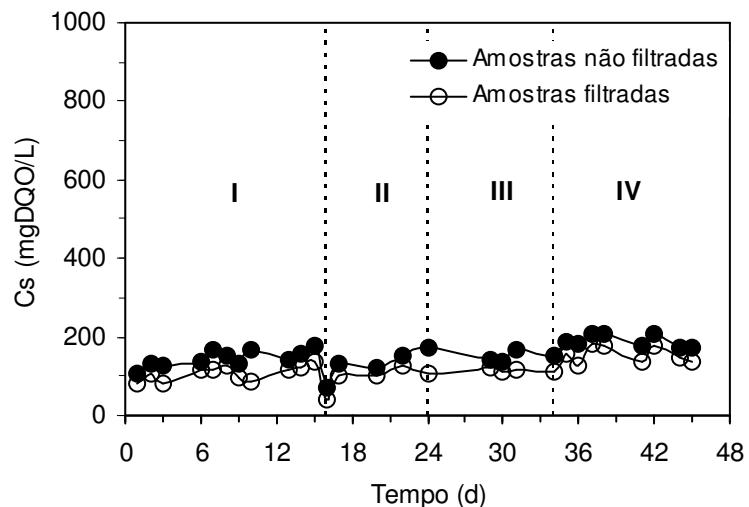


Figura 4. 10 – Concentração de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L
(I: 0,5 g NaHCO₃/L; II: 0,8 g NaHCO₃/L; III: 1,0 g NaHCO₃/L; IV: 1,5 gNaHCO₃/L)

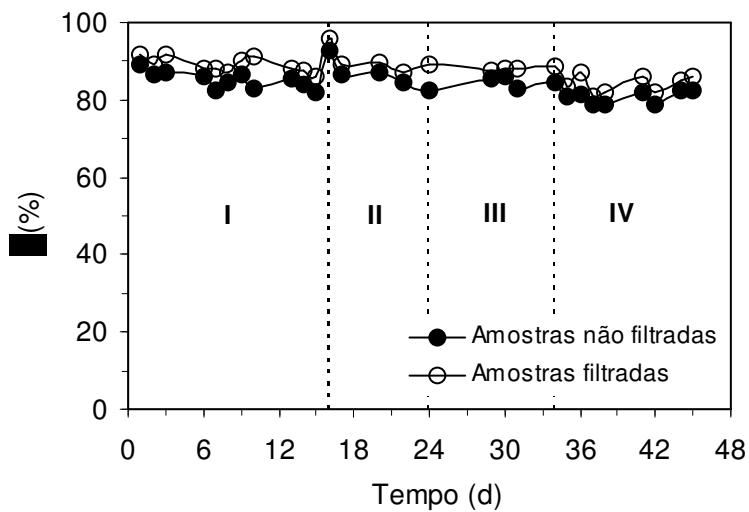


Figura 4. 11 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L
(I: 0,5 g NaHCO₃/L; II: 0,8 g NaHCO₃/L; III: 1,0 g NaHCO₃/L; IV: 1,5 gNaHCO₃/L)

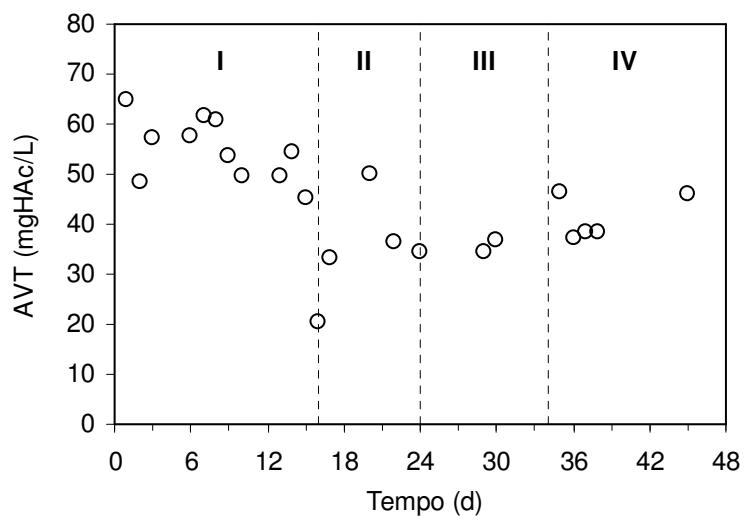


Figura 4. 12 – Ácidos voláteis totais (AVT) no efluente na operação com 1000 mgDQO/L
(I: 0,5 g NaHCO₃/L; II: 0,8 g NaHCO₃/L; III: 1,0 g NaHCO₃/L; IV: 1,5 gNaHCO₃/L)

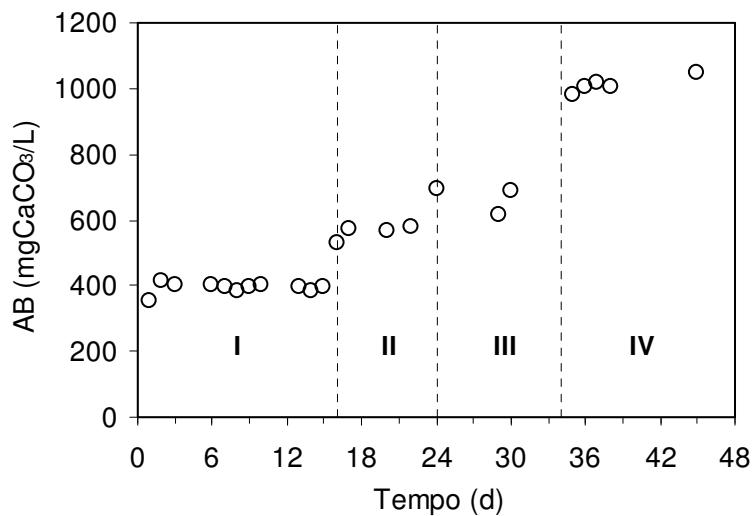


Figura 4. 13 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no efluente na operação com 1000 mgDQO/L (I: 0,5 g NaHCO₃/L; II: 0,8 g NaHCO₃/L; III: 1,0 g NaHCO₃/L; IV: 1,5 gNaHCO₃/L)

Nesta fase optou-se, então, por aumentar a alcalinidade suplementada ao afluente para 0,8 gNaHCO₃/L, na Etapa II. Como consequência, houve aumento imediato da eficiência de remoção, em termos de amostras filtradas, para 97,5% com o aumento da suplementação de alcalinidade. Após um período de operação de 8 dias a eficiência diminuiu para 87,1%, tendendo novamente a continuar diminuindo. A concentração média de AVT no efluente (37 ± 13 mgHAc/L) foi superior a do afluente (31 ± 5 mgHAc/L) e a alcalinidade a bicarbonato do efluente (516 ± 84 mgCaCO₃/L) foi inferior a do afluente (556 ± 91 mgCaCO₃/L).

Assim, houve novo aumento da suplementação de alcalinidade para 1,0 gNaHCO₃/L, na Etapa III, sendo o sistema operado por 10 dias. Após este período o sistema apresentou eficiência de remoção de 87,9%, com uma pequena tendência de continuar diminuindo. Semelhante ao ocorrido na Etapa II, a concentração média de AVT no efluente (35 ± 1 mgHAc/L) foi superior a do afluente (30 ± 2 mgHAc/L) e a alcalinidade a bicarbonato do efluente (644 ± 56 mgCaCO₃/L) foi inferior a do afluente (660 ± 53 mgCaCO₃/L).

Na Etapa IV a suplementação de alcalinidade foi aumentada para 1,5 g NaHCO₃/L, sendo o sistema operado por 12 dias, apresentando eficiência de remoção média de $84,6 \pm 3\%$, período no qual houve uma estabilização no comportamento do sistema. As concentrações médias de AVT no efluente (41 ± 5 mgHAc/L) e no afluente (40 ± 9 mgHAc/L) foram praticamente as mesmas e houve geração de alcalinidade a bicarbonato no efluente (1011 ± 25 mgCaCO₃/L) em relação ao afluente

(999 ± 22 mgCaCO₃/L).

Verifica-se que embora a suplementação de alcalinidade a bicarbonato tenha triplicado da Etapa I para a Etapa IV, a concentração de AVT não diminuiu na mesma proporção. A diminuição em termos médios foi de 56 mgHAc/L para 41 mgHAc/L, isto é, 1,4 vezes.

Desta forma para manter a eficiência do ASBR próxima de 85%, no tratamento de efluente do processo de produção de biodiesel com concentração de 1000 mgDQO/L, foi necessário uma suplementação de alcalinidade de 1,5 gNaHCO₃/L. Abaixo deste valor de suplementação, ocorreu o acúmulo de ácidos voláteis devido ao consumo da alcalinidade fornecida, já que o sistema teve dificuldade na geração.

Na Etapa IV de operação foram obtidos os perfis, ao longo do ciclo, de concentração de matéria orgânica, de alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis, de pH e de biogás, conforme apresentado a seguir.

4.2.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada

A Figura 4.14 apresenta os resultados do perfil de concentração de matéria orgânica (C_S) para amostras filtradas, realizado em duplicata ao longo do 126º e 132º ciclo de operação do ASBR tratando efluente do processo de produção de biodiesel, com 1000 mgDQO/L. O valor da concentração inicial média do substrato no reator (C_{S0}) foi igual a 489,9 mgDQO/L e o da concentração residual média de matéria orgânica (C_{SR}) igual a 135,6 mgDQO/L. Os valores experimentais são apresentados no Anexo III.

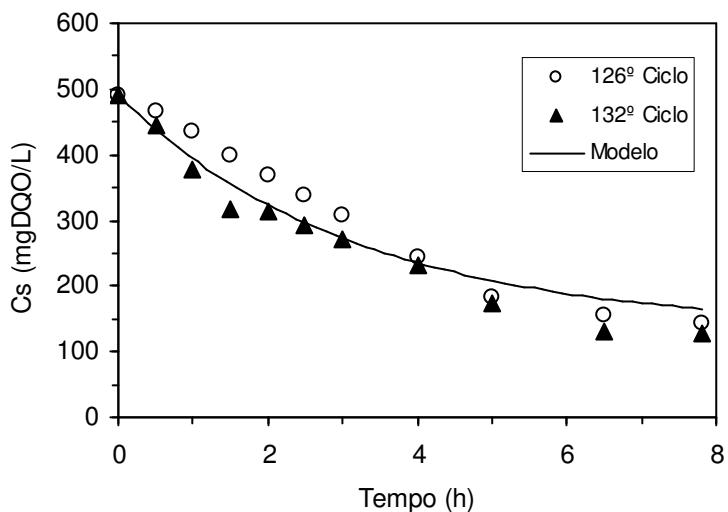


Figura 4. 14 – Perfis de concentração de matéria orgânica na condição com 1000 mgDQO/L

Nesta condição foram obtidos, também, os perfis de concentração de ácidos voláteis utilizando dois métodos distintos. No primeiro obteve-se a concentração por titulação, sendo os valores obtidos em duplicata ao longo do 126º e 132º ciclos, mostrados na Figura 4.15. Observa-se que houve aumento da concentração de ácidos até aproximadamente 2,5 horas a partir do inicio do ciclo. A seguir a concentração manteve-se praticamente constante até o final da batelada. A concentração residual média de AVT foi de 31,2 mgHAc/L.

Da mesma forma que na condição anterior, na obtenção dos perfis de concentração de ácidos voláteis intermediários, não foi possível detectar nenhum dos ácidos identificados pelo método cromatográfico proposto (ácidos: acético, propiônico, isobutírico, butírico, valérico, isovalérico e caprônico). Novamente, justifica-se este fato pela concentração ser muito baixa, para a condição em questão.

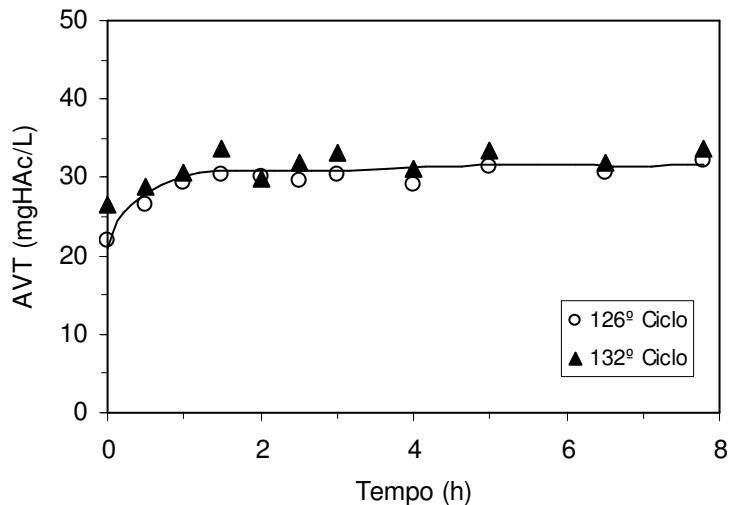


Figura 4.15 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 1000 mgDQO/L

A Figura 4.16 e a Figura 4.17 apresentam, respectivamente, os perfis de alcalinidade a bicarbonato e de pH, realizados em duplicata ao longo dos 126º e 132º ciclos. Da mesma forma que na condição anterior, os valores de alcalinidade e de pH foram muitos próximos durante todo o ciclo, não havendo consumo de alcalinidade a ponto de diminuir o pH e comprometer a estabilidade do sistema. Tal fato justifica-se pela concentração de ácidos voláteis ser baixa, conforme já comentado.

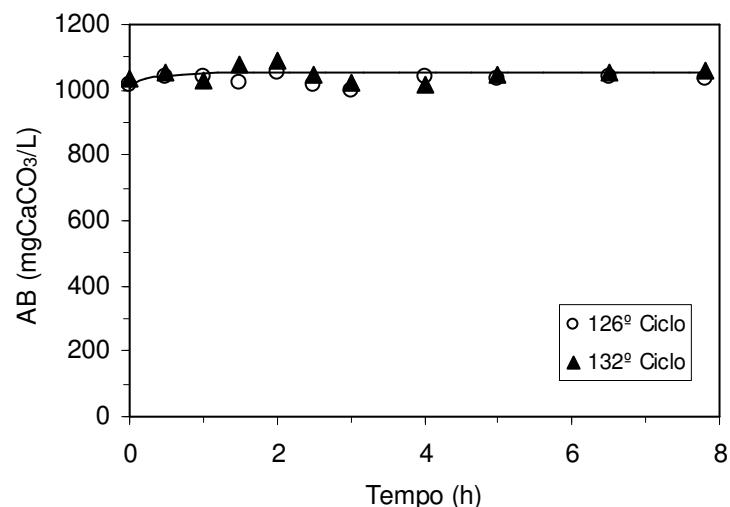


Figura 4.16 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 1000 mgDQO/L

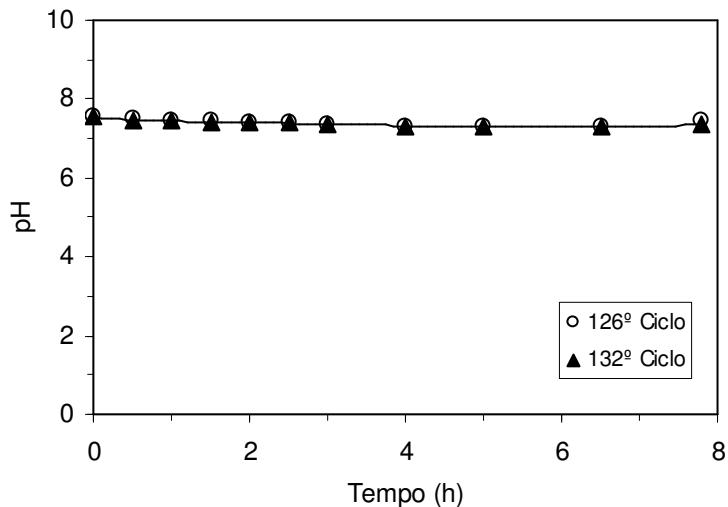


Figura 4.17 – Perfis de pH na operação com 1000 mgDQO/L

Nas Figuras 4.18 a 4.20 são apresentados os perfis do volume de metano acumulado no reator ($V\text{-CH}_4$), da concentração e da fração molar de metano e de gás carbônico obtidos, em duplicata, ao longo do 114º e 123º ciclos. O volume médio acumulado de metano foi de 153,3 mL. A concentração média de metano foi 8,95 mmol/L enquanto a de gás carbônico foi de 3,17 mmol/L. A composição média do biogás gerado, ao final do ciclo, foi de 73,8% de metano e 26,2% de gás carbônico. Os valores experimentais obtidos em todos os perfis são apresentados no Anexo III.

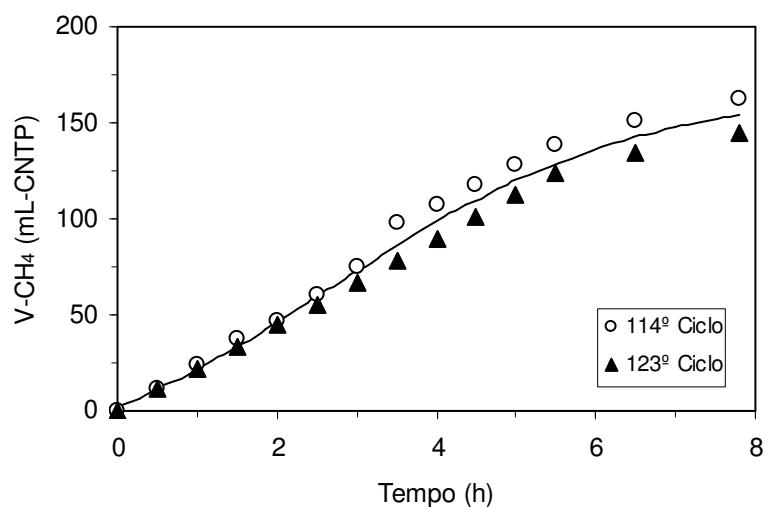


Figura 4.18 – Perfis do volume de metano acumulado na operação com 1000 mgDQO/L

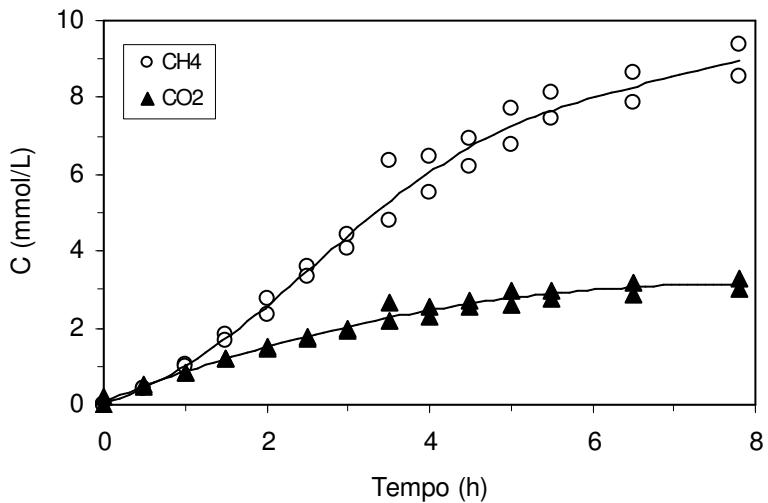


Figura 4.19 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L

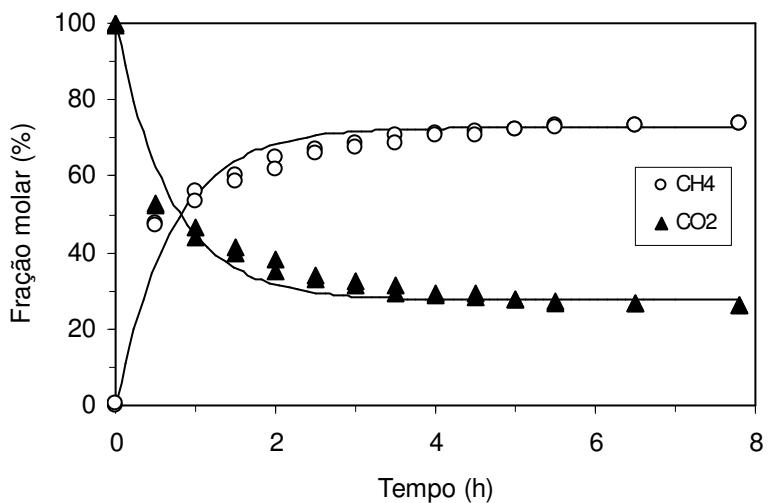


Figura 4.20 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L

A partir dos resultados dos perfis, pode-se observar que o sistema comportou-se de maneira satisfatória apresentando geração de metano e não houve acúmulo de ácidos voláteis. A produção de metano pelo sistema indica que as condições impostas foram favoráveis à conversão da matéria orgânica por vias anaeróbias.

Na próxima etapa aumentou-se a concentração da água residuária para 2000 mgDQO/L, sendo os resultados apresentados a seguir.

4.3. Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada

O ASBR foi operado em batelada seqüencial, com agitação constante de 50 rpm a 30°C e em ciclos de 8 h. Essa condição com tempo de enchimento de 10 minutos foi de 35 dias (105 ciclos), tratando efluente do processo de produção de biodiesel com concentração de 2000 mgDQO/L, sendo o afluente suplementado com 3,0 gNaHCO₃/L, ou seja, razão NaHCO₃/DQO igual a 1,5. Os valores médios das variáveis monitoradas no afluente e efluente são apresentados na Tabela 4.3 e nas Figuras 4.21 e 4.22. Os valores das variáveis monitoradas do afluente e do efluente encontram-se nos Anexos I e II.

Tabela 4. 3 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 2000 mgDQO/L

Variável	Afluente	Efluente
C _{ST} (mgDQO/L)	1996 ± 135 (31)	681 ± 74 (19)
ε _T (%)	-	66 ± 4 (19)
C _{SF} (mgDQO/L)	-	547 ± 61 (19)
ε _F (%)	-	73 ± 3 (19)
AVT (mgHAc/L)	44 ± 9 (24)	141 ± 28 (19)
AB (mgCaCO ₃ /L)	1444 ± 120 (24)	1361 ± 135 (19)
pH	8,5 ± 0,1 (24)	7,3 ± 0,1 (19)
ST (mg/L)	2874 ± 108 (7)	2661 ± 251 (7)
SVT (mg/L)	1245 ± 81 (7)	1104 ± 108 (7)
SST (mg/L)	110 ± 23 (7)	108 ± 18 (7)
SSV (mg/L)	92 ± 18 (5)	89 ± 16 (7)
Volume (L)	2,04 ± 0,05 (21)	2,04 ± 0,05 (21)

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

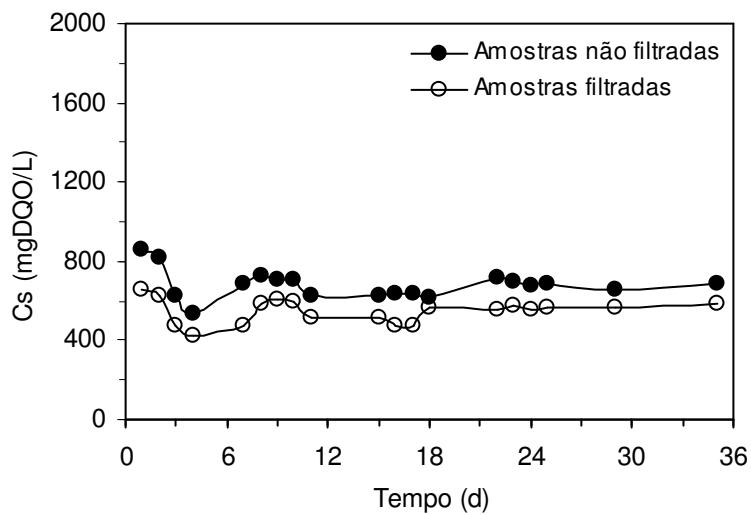


Figura 4. 21 – Concentração de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L

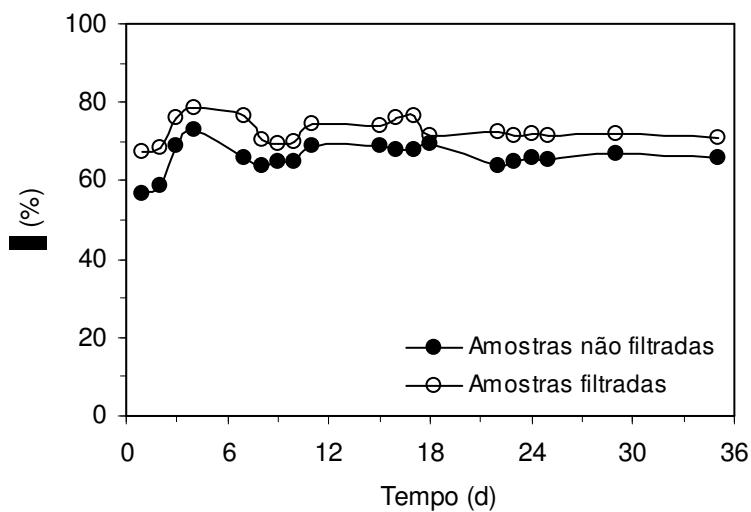


Figura 4. 22 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L

Nessa condição, ocorreu um eventual acúmulo de biomassa flotada, havendo necessidade de uma alteração na configuração do reator. Tal alteração constou na instalação de outro impelidor tipo turbina ao eixo, na altura descrita na cota “b” da Figura 3.1, conforme apresentado na Figura 3.3. Esta alteração foi efetiva impedindo a formação da referida camada de biomassa flotada.

Obteve-se eficiência de remoção de $73 \pm 3\%$, em termos de amostras filtradas. A concentração média de AVT no efluente (141 ± 28 mgHAc/L) foi superior a do afluente

(44 ± 9 mgHAc/L) e a alcalinidade a bicarbonato do efluente (1361 ± 135 mgCaCO₃/L) foi inferior a do afluente (1444 ± 120 mgCaCO₃/L). Embora o sistema tenha operado de forma estável, observa-se que a alcalinidade do sistema no final do ciclo foi inferior à alcalinidade do início do ciclo, advinda da suplementação ao afluente, ou seja, não houve alcalinidade gerada pelo sistema. Tal ocorrência está relacionada aos ácidos voláteis gerados ao longo da batelada, ou seja, a concentração de ácidos voláteis efluente foi superior à do afluente.

Nesta condição de operação foram obtidos os perfis, ao longo do ciclo, de concentração de matéria orgânica, de alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis, de pH e de biogás, conforme apresentado a seguir.

4.3.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada

A Figura 4.23 apresenta os resultados do perfil de concentração de matéria orgânica (C_S) para amostras filtradas, realizado em duplicata ao longo do 66º e 69º ciclo de operação do ASBR tratando efluente do processo de produção de biodiesel, com 2000 mgDQO/L. O valor da concentração inicial do substrato no reator (C_{S0}) foi igual a 1083,0 mgDQO/L e o da concentração residual média de matéria orgânica (C_{SR}) igual a 533,8 mgDQO/L. Os valores experimentais são apresentados no Anexo III.

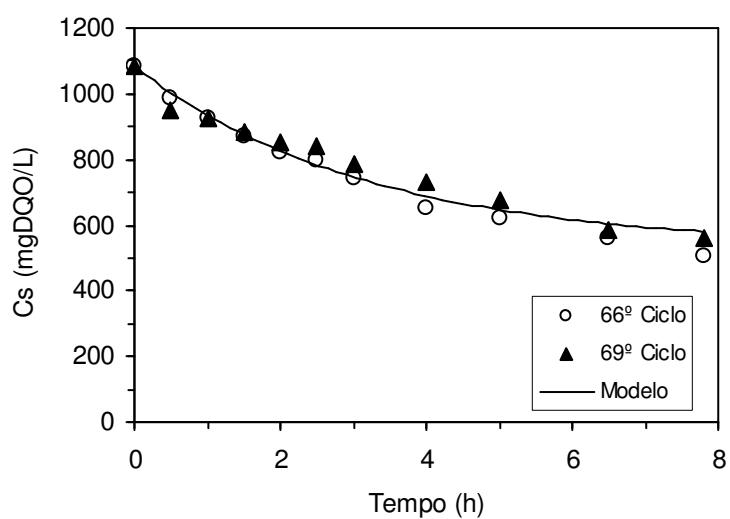


Figura 4. 23 – Perfil de concentração de matéria orgânica na condição com 2000 mgDQO/L

Nesta condição foram obtidos, também, os perfis de concentração de ácidos voláteis utilizando dois métodos distintos. No primeiro obteve-se a concentração por titulação, sendo os valores obtidos em duplicata ao longo do 66º e 69º ciclos, mostrados na Figura 4.24. Houve aumento da concentração de ácidos voláteis durante o ciclo. A concentração aumentou, em termos médios, de 77,6 mgHAc/L, no início do ciclo, para 116,0 mgHAc/L no final do ciclo. Tal comportamento indica que o tempo do ciclo, de 8 horas, pareceu não ser suficiente para que os ácidos voláteis gerados na etapa da acidogênese fossem consumidos na etapa da metanogênese, para a condição de operação do ASBR com, aproximadamente, 2000 mgDQO/L.

Semelhante ao ocorrido na condição anterior, na obtenção dos perfis de concentração de ácidos voláteis intermediários, pelo método cromatográfico, não foi possível detectar nenhum dos ácidos identificados pelo método proposto (ácidos: acético, propiônico, isobutírico, butírico, valérico, isovalérico e caprônico).

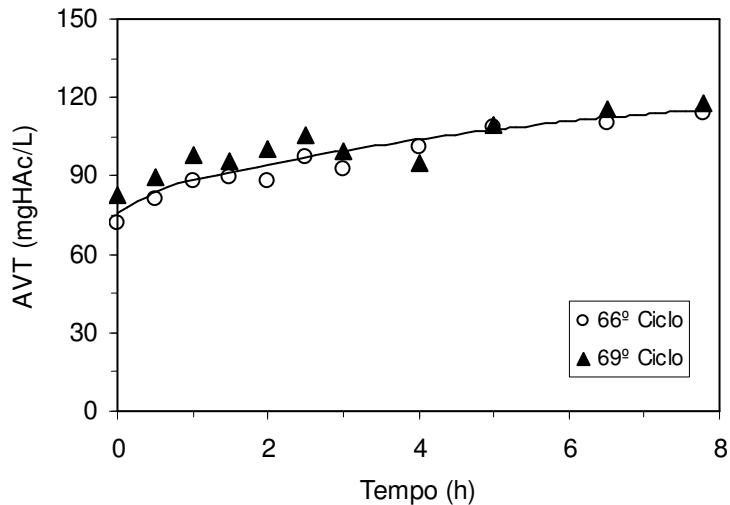


Figura 4. 24 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 2000 mgDQO/L

A Figura 4.25 e a Figura 4.26 apresentam, respectivamente, os perfis de alcalinidade a bicarbonato e de pH, realizados em duplicata ao longo do 66º e 69º ciclos. Semelhante ao ocorrido na condição anterior, os valores de alcalinidade e de pH foram muitos próximos

durante todo o ciclo, não havendo consumo de alcalinidade a ponto de diminuir o pH e comprometer a estabilidade do sistema, mesmo com o aumento da concentração dos ácidos conforme apresentado na Figura 4.24.

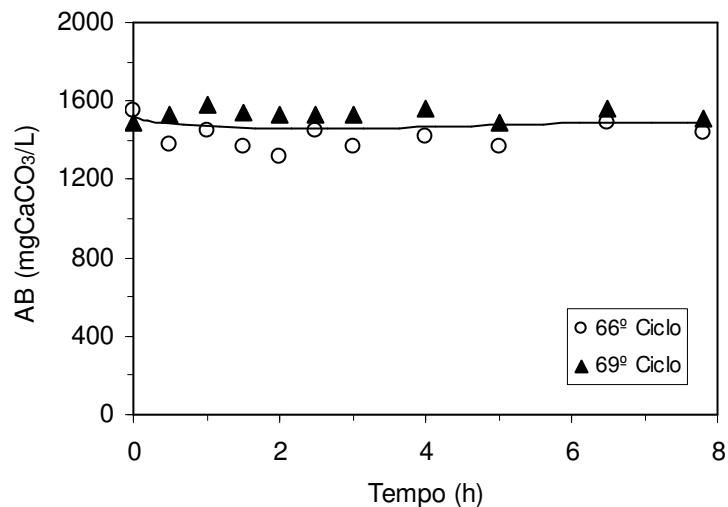


Figura 4. 25 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 2000 mgDQO/L

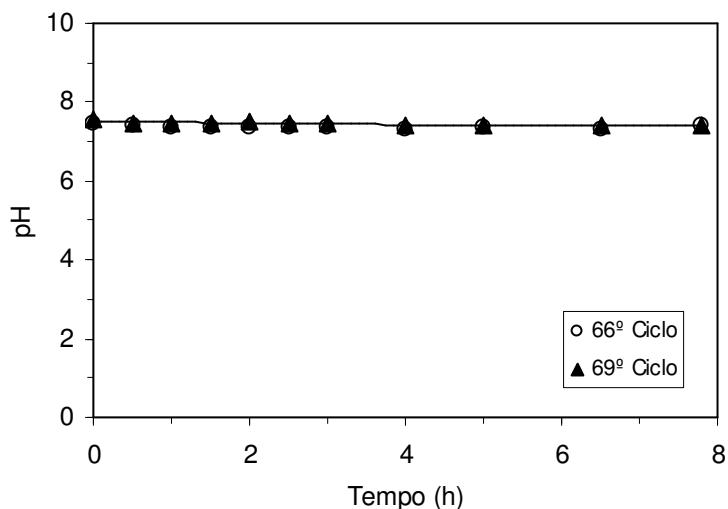


Figura 4. 26 – Perfis de pH na operação com 2000 mgDQO/L

Nas Figuras 4.27 a 4.29 são apresentados os perfis do volume de metano acumulado no reator ($V\text{-CH}_4$), da concentração e da fração molar de metano e de gás carbônico obtidos, em

duplicata, ao longo do 90° e 96° ciclos. O volume médio acumulado de metano foi de 231,9 mL. A concentração média de metano foi 11,8 mmol/L enquanto a de gás carbônico foi de 5,3 mmol/L. A composição média do biogás gerado, ao final do ciclo, foi de 69,1% de metano e 30,9% de gás carbônico. Os valores experimentais obtidos em todos os perfis são apresentados no Anexo III.

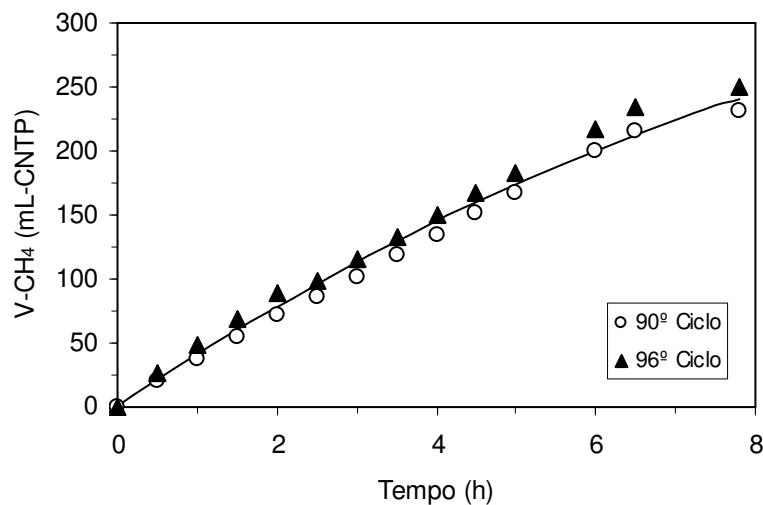


Figura 4. 27 – Perfis do volume de metano acumulado na operação com 2000 mgDQO/L

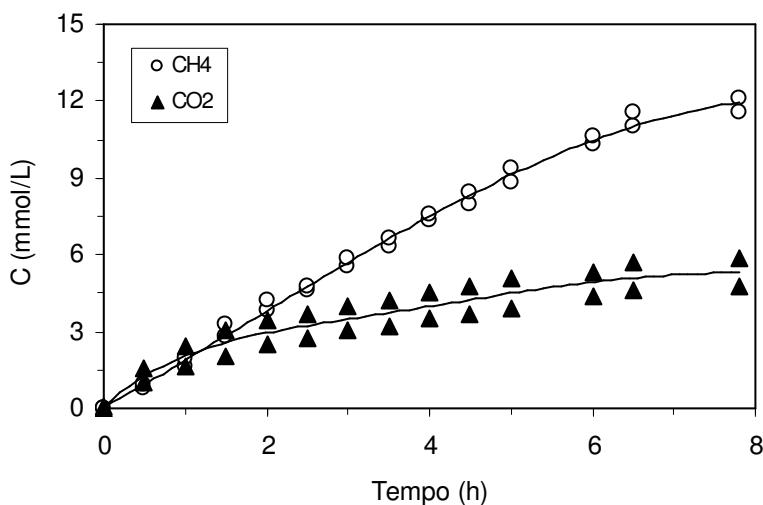


Figura 4. 28 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L

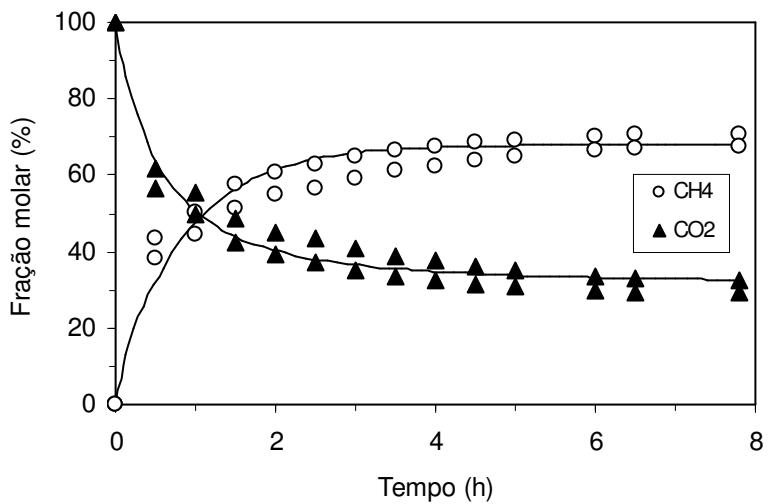


Figura 4.29 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L

4.4. Operação do ASBR com 3000 mgDQO/L em batelada

O ASBR foi operado em batelada seqüencial, com agitação constante de 50 rpm a 30°C e em ciclos de 8 h. Essa condição com tempo de enchimento de 10 minutos foi de 10 dias (30 ciclos), tratando efluente do processo de produção de biodiesel com concentração de 3000 mgDQO/L. A operação foi dividida em três etapas (Etapas I a III) conforme suplementação de alcalinidade, cujos valores foram 4,5; 6,0; 8,0 gNaHCO₃/L, respectivamente, nas Etapas I, II, III, ou seja, razões iguais a 1,5, 2,0 e 2,7. Os valores médios das variáveis monitoradas no afluente e efluente são apresentados na Tabela 4.4 e nas Figuras 4.30 a 4.32. Os valores das variáveis monitoradas do afluente e do efluente encontram-se nos Anexos I e II.

Tabela 4.4 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 3000 mgDQO/L

Etapa/ NaHCO_3	Variável	Afluente	Efluente
I (NaHCO_3 4,5 g/L)	C_{ST} (mgDQO/L)	2996 ± 476 (5)	1420 ± 80 (2)
	ϵ_T (%)	-	53 ± 3 (2)
	C_{SF} (mgDQO/L)	-	1114 ± 108 (2)
	ϵ_F (%)	-	63 ± 4 (2)
	AVT (mgHAc/L)	56 ± 5 (4)	207 ± 24 (2)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	2473 ± 625 (4)	2510 ± 99 (2)
	pH	$8,5 \pm 0,1$ (4)	$7,4 \pm 0,1$ (2)
II (NaHCO_3 6,0 g/L)	Volume (L)	$2,01 \pm 0,01$ (3)	$2,01 \pm 0,01$ (3)
	C_{ST} (mgDQO/L)	3097 ± 307 (2)	1705 ± 149 (2)
	ϵ_T (%)	-	43 ± 5 (2)
	C_{SF} (mgDQO/L)	-	1609 ± 139 (2)
	ϵ_F (%)	-	46 ± 5 (2)
	AVT (mgHAc/L)	58 ± 6 (2)	270 ± 16 (2)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	3184 ± 632 (2)	3194 ± 191 (2)
III (NaHCO_3 8,0 g/L)	pH	$8,5 \pm 0,1$ (2)	$7,6 \pm 0,1$ (2)
	Volume (L)	$2,01 \pm 0,01$ (2)	$2,01 \pm 0,01$ (2)
	C_{ST} (mgDQO/L)	3137 ± 466 (2)	1804 ± 168 (3)
	ϵ_T (%)	-	40 ± 6 (3)
	C_{SF} (mgDQO/L)	-	1526 ± 124 (3)
	ϵ_F (%)	-	49 ± 4 (3)
	AVT (mgHAc/L)	66 (1)	336 ± 22 (2)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	4937 (1)	4287 ± 133 (2)
	pH	8,4 (1)	$7,7 \pm 0,1$ (2)
	Volume (L)	$2,03 \pm 0,02$ (3)	$2,03 \pm 0,02$ (3)
	ST (mg/L)	7072 (1)	6272 (1)
	SVT (mg/L)	1652 (1)	1494 (1)
	SST (mg/L)	262 (1)	236 (1)
	SSV (mg/L)	202 (1)	156 (1)

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

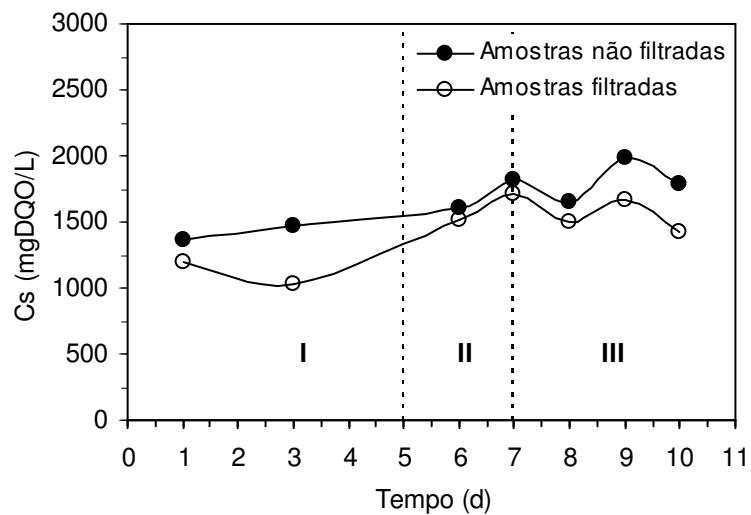


Figura 4.30 – Concentração de matéria orgânica na operação com 3000 mgDQO/L
(I: 4,5 g NaHCO₃/L; II: 6,0 g NaHCO₃/L; III: 8,0 g NaHCO₃/L)

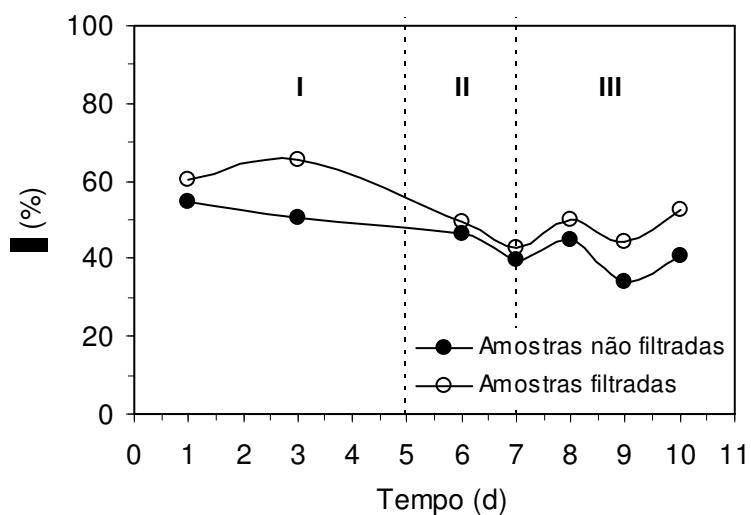


Figura 4.31 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 3000 mgDQO/L
(I: 4,5 g NaHCO₃/L; II: 6,0 g NaHCO₃/L; III: 8,0 g NaHCO₃/L)

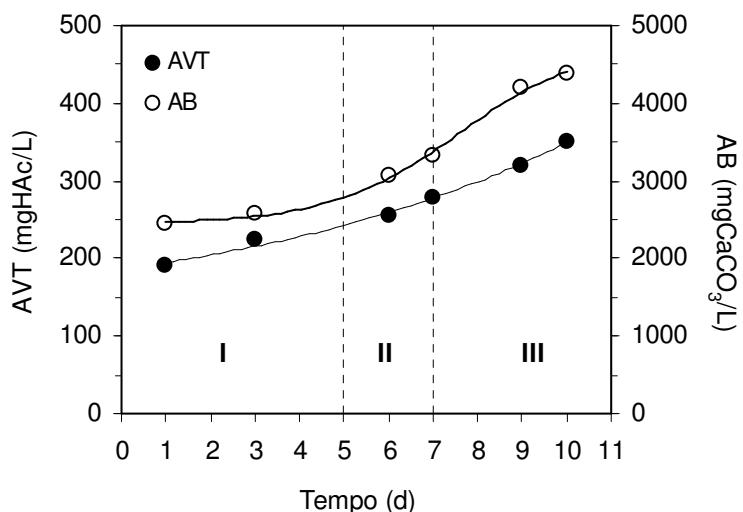


Figura 4.32 – Concentração de ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 3000 mgDQO/L
(I: 4,5 g NaHCO₃/L; II: 6,0 g NaHCO₃/L; III: 8,0 g NaHCO₃/L)

Na Etapa I, a suplementação de alcalinidade foi de 4,5 gNaHCO₃/L, obtendo-se eficiência de remoção de $64 \pm 4\%$ após 5 dias (15 ciclos) de operação. Neste período a concentração média de AVT no afluente foi de 56 ± 5 mgHAc/L e no efluente foi de 207 ± 24 mgHAc/L, conforme observa-se na Figura 4.32, na qual pode-se observar a tendência de continuidade de aumento de AVT. Com base nestes resultados optou-se por aumentar a alcalinidade suplementada ao afluente para 6,0 gNaHCO₃/L, na Etapa II. Mesmo com o aumento da suplementação de alcalinidade houve diminuição da eficiência de remoção para $47 \pm 5\%$, e aumento da concentração de AVT, cujos valores médios foram de 270 ± 16 gHAc/L após 2 dias (6 ciclos) de operação. Desta forma, visando ao aumento da eficiência de remoção, na Etapa III, a suplementação de alcalinidade ao afluente foi de 8,0 gNaHCO₃/L. Após 3 dias (9 ciclos) nesta etapa, verificou-se que não houve aumento da eficiência de remoção ($50 \pm 4\%$), e também não houve diminuição na concentração de ácidos voláteis totais (336 ± 22 mgHAc/L), conforme apresentado na Figura 4.32, a qual também mostra os valores de alcalinidade a bicarbonato no efluente nas Etapas I, II e III.

Analizando o comportamento do ASBR no tratamento de efluente do processo de produção de biodiesel, com concentração de 3000 mgDQO/L, verificou-se que a estratégia de aumentar a suplementação de alcalinidade ao afluente não foi eficiente. Obteve-se eficiência

média de remoção baixa ($52 \pm 8\%$), alta concentração de ácidos voláteis totais ($336 \pm 22 \text{ mgHAc/L}$) e consumo de alcalinidade a bicarbonato do afluente ($4937 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$) em relação ao efluente ($4287 \pm 133 \text{ gCaCO}_3/\text{L}$).

Diante do exposto, na continuidade da execução das etapas do projeto optou-se por estudar a concentração da água resíduária alimentada ao ASBR em 1000 e 2000 mgDQO/L e alterar a estratégia de alimentação. A diminuição na concentração se deu pelo ASBR não apresentar robustez na condição de 3000 mgDQO/L, que pareceu ser a concentração limite. A alteração na estratégia de alimentação constou em manter o mesmo volume de afluente, mas alterando o tempo de enchimento do reator, passando de uma operação em batelada (tempo de enchimento de 10 min e um tempo total de ciclo de 8 h) para uma operação em batelada alimentada durante 2 ou 4 horas (tempo de enchimento de 2 ou 4 h e um tempo total de ciclo de 8 h).

4.5. Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 2 horas

Nesta condição o ASBR foi operado em batelada seqüencial, a 30°C , em ciclos de 8 h, e suplementação de 1,5 gNaHCO₃/L ao afluente, cuja concentração foi de 1000 mgDQO/L, ou seja, razão NaHCO₃/DQO igual a 1,5. A operação foi dividida em duas etapas (Etapas I e II) conforme apresentado na Tabela 4.5. Na Etapa I, 2,0 L de afluente foram alimentados em batelada durante 10 minutos, sendo o sistema operado por 13 dias (39 ciclos). Na Etapa II, o mesmo volume do afluente foi alimentado em batelada alimentada durante 2 horas, sendo o sistema operado por 24 dias (72 ciclos). Os valores médios das variáveis monitoradas no afluente e efluente são apresentados na Tabela 4.5 e nas Figuras 4.33 e 4.34. Os valores das variáveis monitoradas do afluente e do efluente encontram-se nos Anexos I e II.

Tabela 4. 5 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (II)

Etapa/Alimentação	Variável	Afluente	Efluente
I Batelada	C_{ST} (mgDQO/L)	1006 ± 84 (11)	231 ± 26 (9)
	ϵ_T (%)	-	77 ± 3 (9)
	C_{SF} (mgDQO/L)	-	174 ± 31 (9)
	ϵ_F (%)	-	83 ± 3 (9)
	AVT (mgHAc/L)	31 ± 13 (5)	38 ± 4 (6)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	981 ± 17 (5)	971 ± 10 (6)
II Batelada Alimentada	pH	8,5 ± 0,1 (5)	7,3 ± 0,1 (6)
	Volume (L)	2,02 ± 0,02 (9)	2,02 ± 0,02 (9)
	C_{ST} (mgDQO/L)	1052 ± 59 (18)	227 ± 42 (14)
	ϵ_T (%)	-	78 ± 4 (14)
	C_{SF} (mgDQO/L)	-	162 ± 29 (14)
	ϵ_F (%)	-	85 ± 3 (14)
II Batelada Alimentada	AVT (mgHAc/L)	30 ± 3 (10)	36 ± 6 (9)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	978 ± 18 (10)	962 ± 40 (9)
	pH	8,5 ± 0,1 (10)	7,4 ± 0,1 (9)
	Volume (L)	2,01 ± 0,05 (11)	2,01 ± 0,05 (11)
	ST (mg/L)	1973 ± 174 (6)	1722 ± 177 (6)
	SVT (mg/L)	1068 ± 101 (6)	899 ± 90 (6)
II Batelada Alimentada	SST (mg/L)	74 ± 25 (6)	58 ± 16 (6)
	SSV (mg/L)	62 ± 19 (6)	47 ± 14 (6)

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

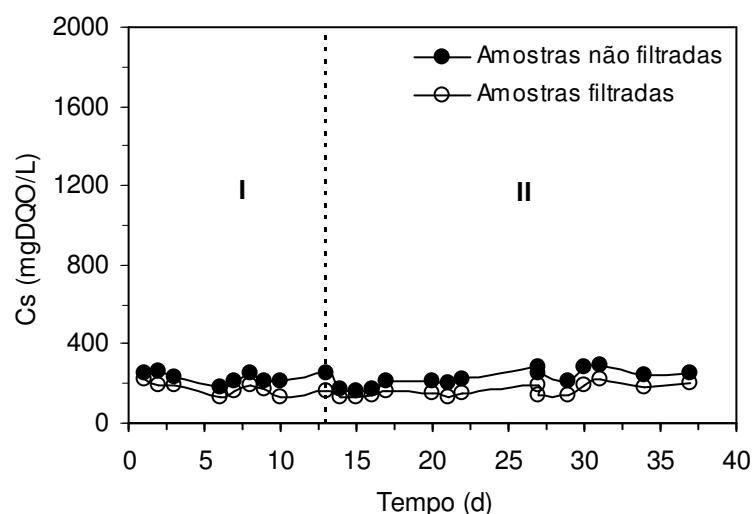


Figura 4. 33 – Concentração de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (II)

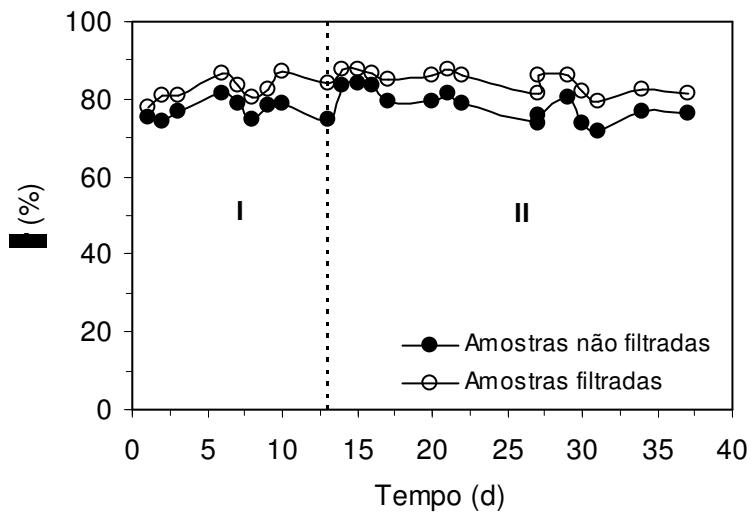


Figura 4.34 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (II)

Ressalta-se que a Etapa I foi realizada em seqüência a operação do ASBR com 3000 mgDQO/L. Desta forma, foi necessário um período de operação a 1000 mgDQO/L visando obter resultados semelhantes aos obtidos na condição de operação com a mesma concentração do afluente, conforme apresentado na Tabela 4.2. Obteve-se eficiência de remoção média, em termos de amostras filtradas de $83 \pm 3\%$, concluindo-se que os ASBR já estava apto a uma mudança de estratégia de alimentação.

A mudança de estratégia foi implementada na Etapa II, na qual o sistema apresentou praticamente os mesmos resultados da operação com alimentação do afluente em batelada (Etapa I). Portanto, para a condição de operação com 1000 mgDQO/L, a alimentação poderá ser efetuada em batelada ou em batelada alimentada durante 2 horas sem prejuízo para a qualidade final do efluente.

Nesta condição de operação foram obtidos os perfis, ao longo do ciclo, de concentração de matéria orgânica, de alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis, de pH e de biogás, conforme apresentado a seguir.

4.5.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 2 horas

A Figura 4.35 apresenta os resultados do perfil de concentração de matéria orgânica (C_s) para amostras filtradas, realizado em duplicata ao longo do 102º e 108º ciclo de operação do ASBR. A alimentação do afluente, proveniente do processo de produção de biodiesel, com 1000 mgDQO/L foi realizada em batelada alimentada durante 2 horas. O valor da concentração inicial do substrato no reator (C_{s0}) foi igual a 191,4 mgDQO/L e o da concentração residual média de matéria orgânica (C_{sR}) igual a 191,4 mgDQO/L. Os valores experimentais são apresentados no Anexo III.

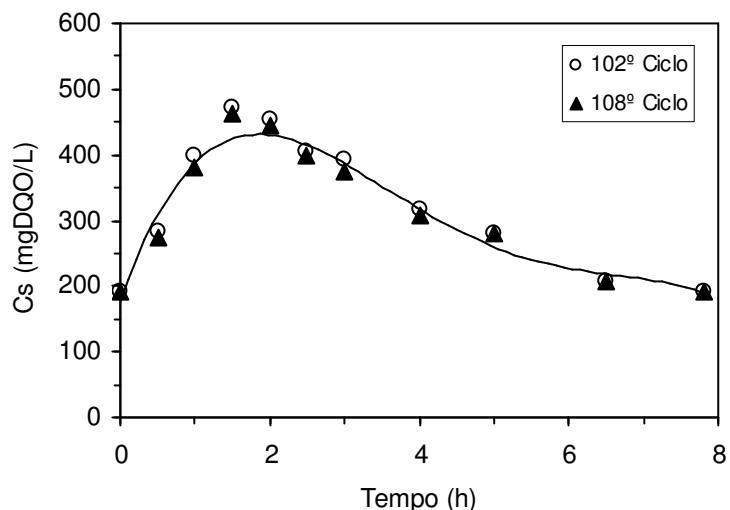


Figura 4. 35 – Perfil de concentração de matéria orgânica na condição com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Nesta condição foram obtidos, também, os perfis de concentração de ácidos voláteis utilizando dois métodos distintos. No primeiro, obteve-se a concentração por titulação, sendo os valores obtidos em duplicata ao longo do 102º e 108º ciclos, mostrados na Figura 4.36. Houve diminuição da concentração de AVT durante o período de alimentação, isto é, até 2 horas a partir do início do ciclo. A seguir houve aumento até aproximadamente 5,5 horas, voltando a apresentar queda após 5,5 horas até o final do ciclo. A concentração inicial, média, foi de 39,7 mgHAc/L e a residual, média, foi de 32,2 mgHAc/L. O maior valor,

39,7 mgHAc/L ocorreu, aproximadamente, após 5,0 h do início do ciclo. Embora o comportamento tenha sido um pouco diferente em relação ao perfil de concentração de AVT para alimentação em batelada (Figura 4.15) observa-se que a concentração residual de AVT foi próxima para as duas estratégias de alimentação: em batelada e em batelada alimentada durante 2 horas.

Na obtenção dos perfis de concentração de ácidos voláteis intermediários, pelo método cromatográfico, não foi possível detectar nenhum dos ácidos identificados (ácidos: acético, propiônico, isobutírico, butírico, valérico, isovalérico e capróico).

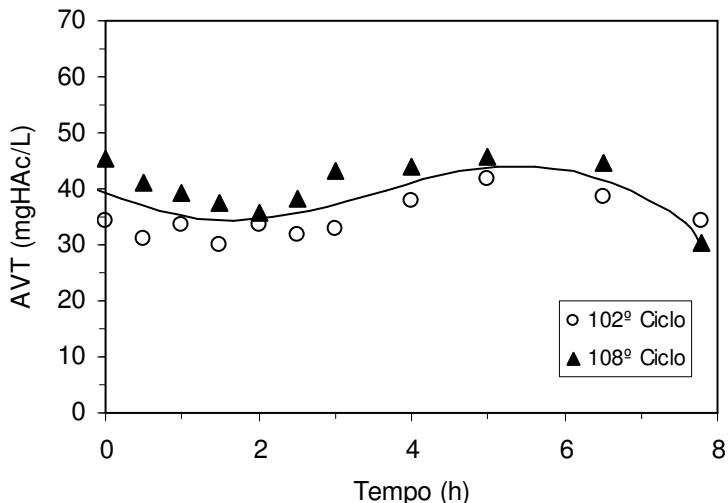


Figura 4.36 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

A Figura 4.37 e a Figura 4.38 apresentam, respectivamente, os perfis de alcalinidade a bicarbonato e de pH, realizados em duplicata ao longo do 102º e 108º ciclo. Pode-se verificar que os valores de alcalinidade e de pH foram muitos próximos durante todo o ciclo, não havendo consumo de alcalinidade a ponto de diminuir o pH e comprometer a estabilidade do sistema. Tal fato justifica-se pela concentração de ácidos voláteis ser baixa, conforme já comentado em outras condições de operação. Comparando-se os valores do perfil de alcalinidade para a alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (Figura 4.36) como os valores do perfil para a alimentação em batelada (Figura 4.16), observa-se que os valores foram um pouco superiores no caso da alimentação em batelada.

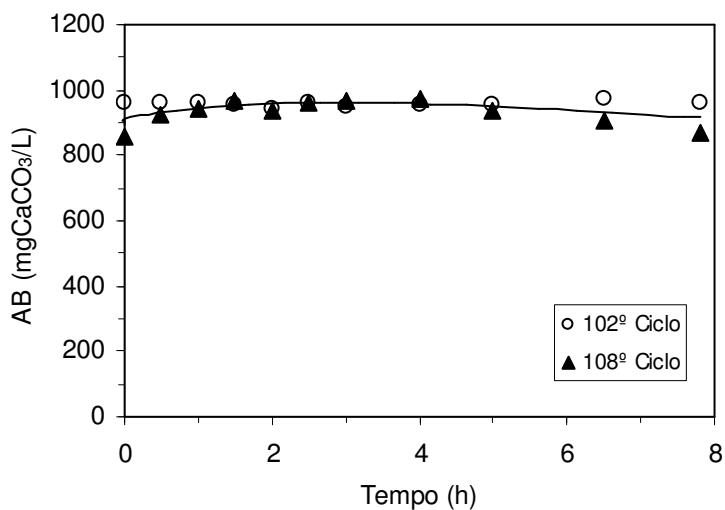


Figura 4.37 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

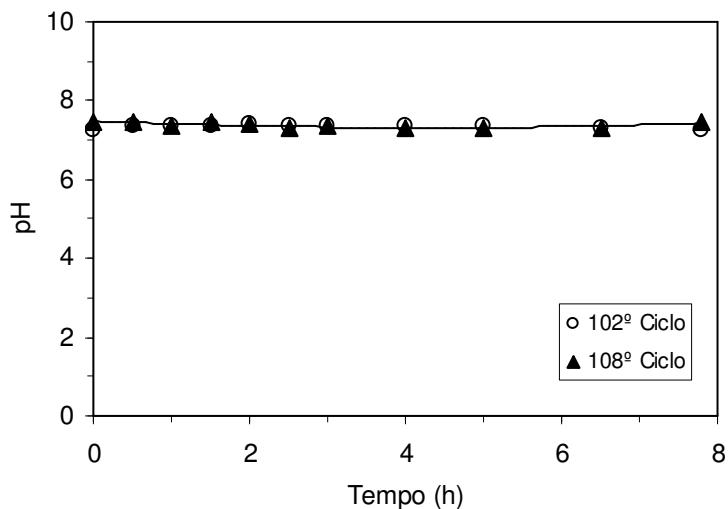


Figura 4.38 – Perfis de pH na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Nas Figuras 4.39 a 4.40 são apresentados os perfis da concentração e da fração molar de metano e de gás carbônico obtidos, em duplicata, ao longo do 90º e 93º ciclo. A concentração média de metano, ao final do ciclo, foi 8,21 mmol/L enquanto a de gás carbônico foi de 3,45 mmol/L. A composição média do biogás gerado, ao final do ciclo, era de 70,4% de

metano e 29,6% de gás carbônico. Os valores experimentais obtidos em todos os perfis são apresentados no Anexo III.

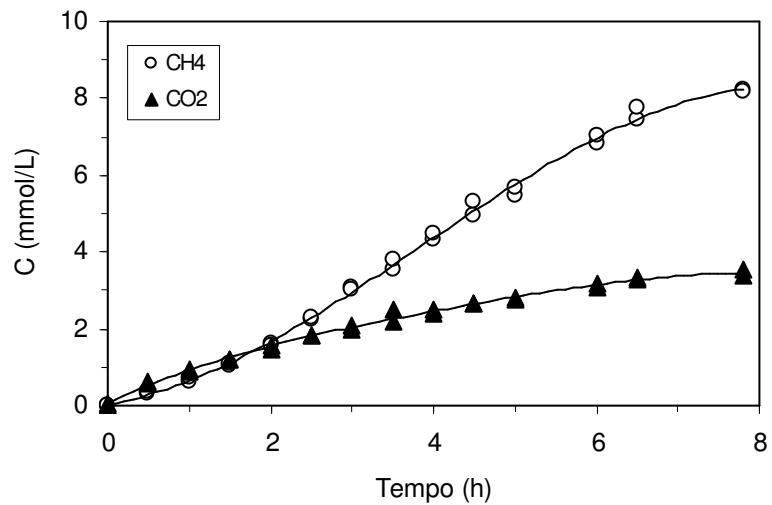


Figura 4.39 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

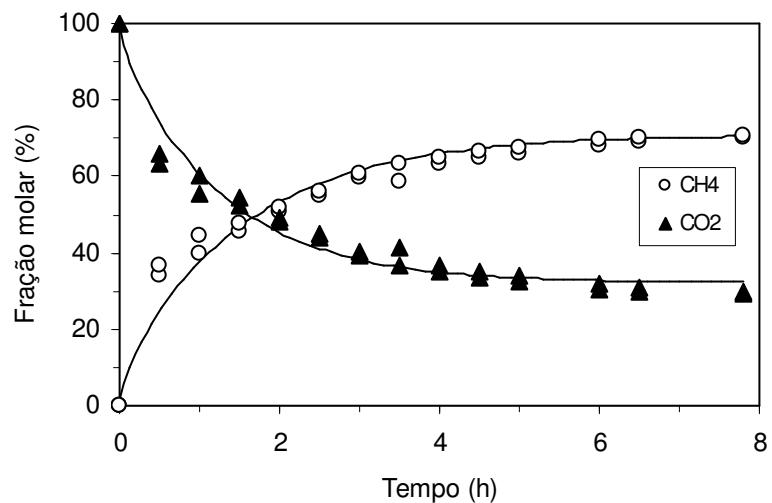


Figura 4.40 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

4.6. Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 4 horas

Nesta condição o ASBR foi operado em batelada seqüencial, a 30°C, em ciclos de 8 h, e suplementação de 1,5 gNaHCO₃/L ao afluente, cuja concentração foi de 1000 mgDQO/L. A operação foi dividida em duas etapas (Etapas I e II) conforme apresentado na Tabela 4.6. Na Etapa I, 2,0 L de afluente foram alimentados em batelada durante 10 minutos, sendo o sistema operado por 7 dias (21 ciclos). Na Etapa II, o mesmo volume do afluente foi alimentado em batelada alimentada durante 4 horas, sendo o sistema operado por 25 dias (75 ciclos). Os valores médios das variáveis monitoradas no afluente e efluente são apresentados na Tabela 4.6 e nas Figuras 4.41 e 4.42. Os valores das variáveis monitoradas do afluente e do efluente encontram-se nos Anexos I e II.

Tabela 4. 6 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II)

Etapa/Alimentação	Variável	Afluente	Efluente
I Batelada	C _{ST} (mgDQO/L)	1028 ± 43 (5)	151 ± 30 (5)
	ε _T (%)	-	85 ± 3 (5)
	C _{SF} (mgDQO/L)	-	111 ± 30 (5)
	ε _F (%)	-	89 ± 3 (5)
	AVT (mgHAc/L)	28 ± 5 (3)	23 ± 7 (6)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	1112 ± 186 (3)	969 ± 15 (6)
	pH	8,4 ± 0,1 (3)	7,5 ± 0,1 (6)
	Volume (L)	2,01 ± 0,01 (4)	2,01 ± 0,01 (4)
II Batelada Alimentada	C _{ST} (mgDQO/L)	1110 ± 70 (18)	213 ± 55 (15)
	ε _T (%)	-	81 ± 5 (15)
	C _{SF} (mgDQO/L)	-	163 ± 50 (15)
	ε _F (%)	-	85 ± 5 (15)
	AVT (mgHAc/L)	30 ± 6 (15)	30 ± 9 (12)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	958 ± 64 (15)	960 ± 70 (12)
	pH	8,4 ± 0,1 (15)	7,3 ± 0,1 (12)
	Volume (L)	1,99 ± 0,04 (13)	1,99 ± 0,04 (13)
	ST (mg/L)	2011 ± 95 (6)	1973 ± 115 (6)
	SVT (mg/L)	1058 ± 182 (6)	1032 ± 156 (6)
	SST (mg/L)	87 ± 13 (6)	57 ± 18 (6)
	SSV (mg/L)	62 ± 12 (6)	29 ± 11 (6)

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

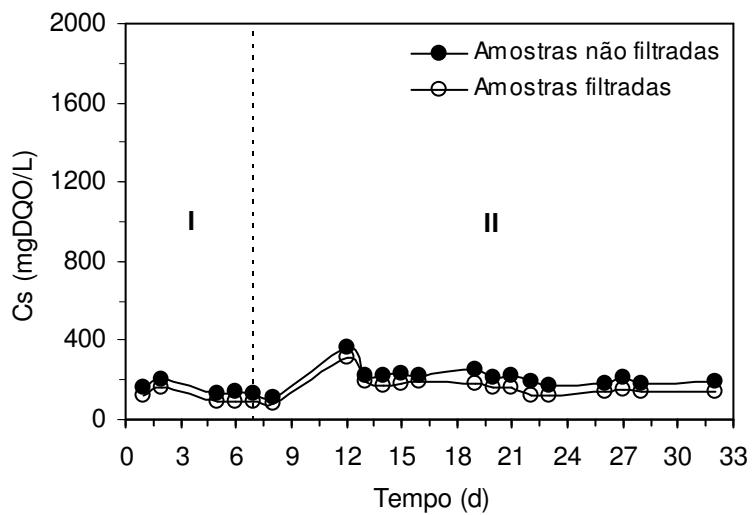


Figura 4.41 – Concentração de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II)

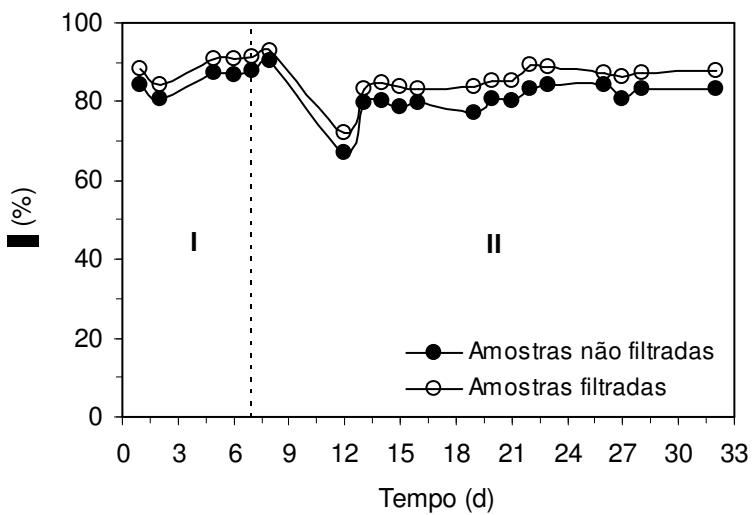


Figura 4.42 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II)

A Etapa I desta condição foi realizada na seqüência da Etapa II da condição anterior, desta forma, o ASBR encontrava-se com estratégia de alimentação do afluente em batelada alimentada. Visando iguais condições de operação para cada estratégia adotada, a Etapa I desta condição, constou em alimentar o ASBR em batelada durante o período de 7 dias (21 ciclos), no qual obteve-se eficiência média de remoção, em termos de amostras filtradas, de

89 \pm 3%. A seguir alterou-se a estratégia, na Etapa II, sendo o afluente alimentado em batelada alimentada durante 4 horas. Obteve-se a eficiência média de remoção de 85 \pm 3%. Além disso, observa-se que o ASBR apresentou praticamente os mesmos resultados da operação com alimentação em batelada e da operação com alimentação em batelada alimentada durante 2 horas. Portanto, para a condição de operação com 1000 mgDQO/L, a alimentação poderá ser efetuada em batelada, em batelada alimentada durante 2 horas ou em batelada alimentada durante 4 horas sem prejuízo para a qualidade final do efluente.

Nesta condição de operação foram obtidos os perfis, ao longo do ciclo, de concentração de matéria orgânica, de alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis, de pH e de biogás, conforme apresentado a seguir.

4.6.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 1000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 4 horas

A Figura 4.43 apresenta os resultados do perfil de concentração de matéria orgânica (C_s) para amostras filtradas, realizado em duplicata ao longo do 66º e 87º ciclo de operação do ASBR. A alimentação do afluente, proveniente do processo de produção de biodiesel, com 1000 mgDQO/L foi realizada em batelada alimentada durante 4 horas. O valor da concentração inicial do substrato no reator (C_{s0}) foi igual a 140,2 mgDQO/L e o da concentração residual média de matéria orgânica (C_{sr}) igual a 140,1 mgDQO/L. Os valores experimentais são apresentados no Anexo III.

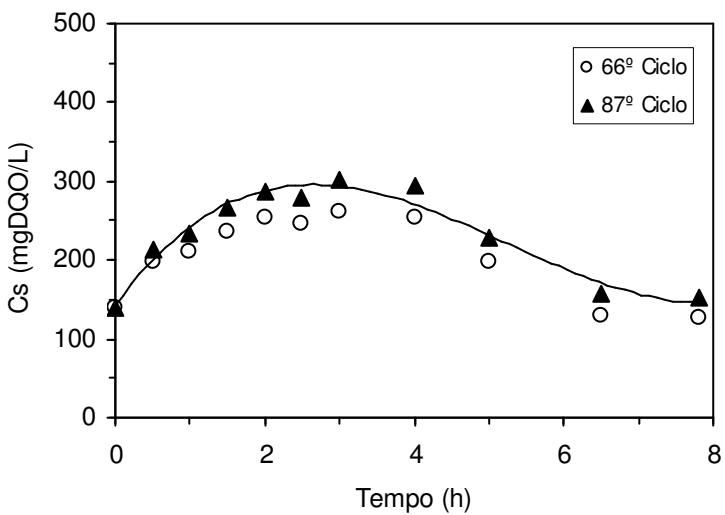


Figura 4.43 – Perfil de concentração de matéria orgânica na condição com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Nesta condição foram obtidos, também, os perfis de concentração de ácidos voláteis utilizando dois métodos distintos. No primeiro, obteve-se a concentração por titulação, sendo os valores obtidos em duplicata ao longo do 66º e 87º ciclos, mostrados na Figura 4.44. Houve aumento da concentração de AVT a partir de 1 hora do início do ciclo até o final da alimentação, isto é 4,0 horas. A seguir houve diminuição na concentração de AVT até o final do ciclo. A concentração inicial, média, foi de 25,7 mgHAc/L e a residual, média, foi de 25,9 mgHAc/L. O maior valor, 30,8 mgHAc/L ocorreu, aproximadamente, após 5,0 h do início do ciclo. Embora o comportamento tenha sido um pouco diferente em relação ao perfil de concentração de AVT para alimentação em batelada (Figura 4.15) observa-se que a concentração residual de AVT foi próxima para as três estratégias de alimentação: em batelada, em batelada alimentada durante 2 horas (Figura 4.36) e em batelada alimentada durante 4 horas.

Semelhante a condição anterior, na obtenção dos perfis de concentração de ácidos voláteis intermediários, pelo método cromatográfico, não foi possível detectar nenhum dos ácidos identificados (ácidos: acético, propiônico, isobutírico, butírico, valérico, isovalélico e capróico).

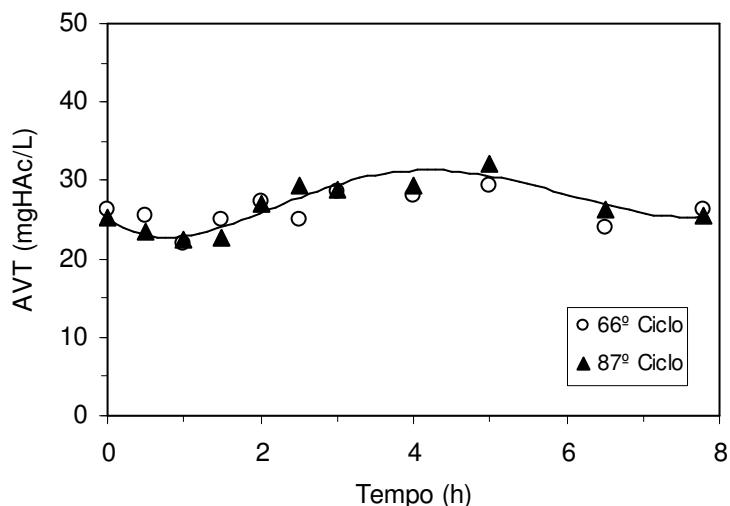


Figura 4.44 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

As Figuras 4.45 e 4.46 mostram, respectivamente, os perfis de alcalinidade a bicarbonato e de pH, realizados em duplicata ao longo dos 66º e 87º ciclos. Pode-se verificar que os valores de alcalinidade e de pH foram muitos próximos durante o ciclo, não havendo consumo de alcalinidade a ponto de diminuir o pH e comprometer a estabilidade do sistema. Tal fato justifica-se pela concentração de ácidos voláteis ser baixa, conforme já comentado.

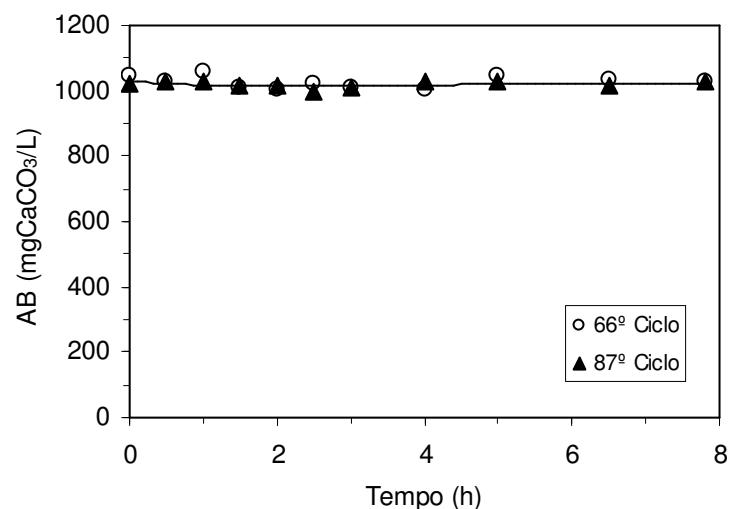


Figura 4.45 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

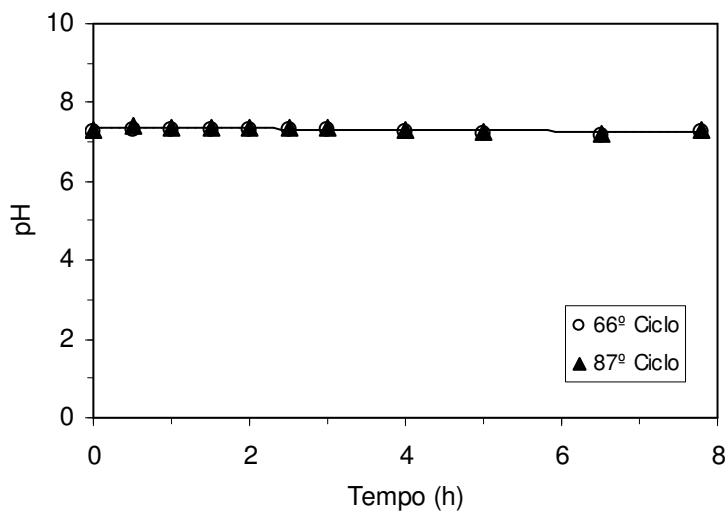


Figura 4.46 – Perfis de pH na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Nas Figuras 4.47 e 4.48 são apresentados os perfis da concentração e da fração molar de metano e de gás carbônico obtidos, em duplicata, ao longo do 69º e 81º ciclos. A concentração média de metano, ao final do ciclo, foi 8,04 mmol/L enquanto a de gás carbônico foi de 3,30 mmol/L. A composição média do biogás gerado, ao final do ciclo, era de 70,9% de metano e 29,1% de gás carbônico. Os valores experimentais obtidos em todos os perfis são apresentados no Anexo III.

Observa-se que os valores de concentração média de metano e de gás carbônico, ao final do ciclo, bem como a composição média do biogás gerado, ao final do ciclo, das condições de alimentação em batelada alimentada (2 ou 4 horas), foram muito próximas a da condição de alimentação em batelada.

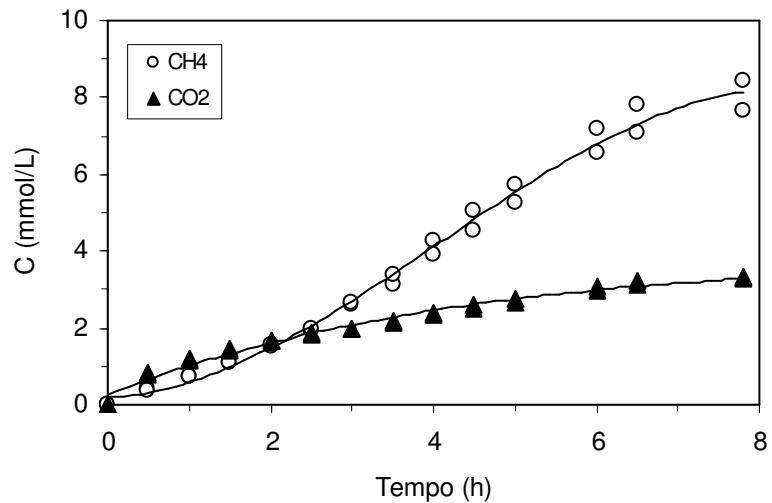


Figura 4.47 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

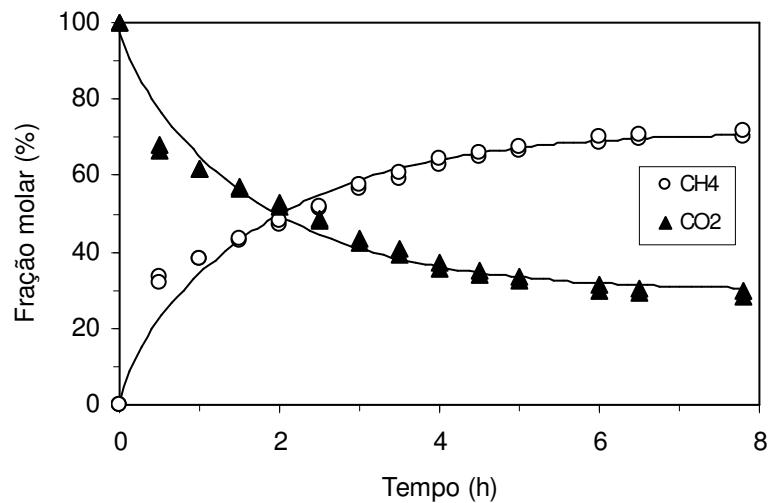


Figura 4.48 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 1000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

4.7. Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 2 horas

Nesta condição o ASBR foi operado em batelada seqüencial, a 30°C, em ciclos de 8 h, e suplementação de 3,0 gNaHCO₃/L ao afluente, cuja concentração foi de 2000 mgDQO/L, ou seja, razão NaHCO₃/DQO igual a 1,5. A operação foi dividida em duas etapas (Etapas I e II) conforme apresentado na Tabela 4.7. Na Etapa I, 2,0 L de afluente foram alimentados em batelada durante 10 minutos, sendo o sistema operado por 10 dias (30 ciclos). Na Etapa II, o mesmo volume do afluente foi alimentado em batelada alimentada durante 2 horas, sendo o sistema operado por 46 dias (138 ciclos). Os valores médios das variáveis monitoradas no afluente e efluente são apresentados na Tabela 4.7 e nas Figuras 4.49 e 4.50. Os valores das variáveis monitoradas do afluente e do efluente encontram-se nos Anexos I e II.

Tabela 4. 7 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (II)

Etapa/Alimentação	Variável	Afluente	Efluente
I Batelada	C _{ST} (mgDQO/L)	1973 ± 136 (10)	516 ± 84 (4)
	ε _T (%)	-	74 ± 4 (4)
	C _{SF} (mgDQO/L)	-	417 ± 88 (4)
	ε _F (%)	-	77 ± 2 (5)
	AVT (mgHAc/L)	34 ± 7 (8)	68 ± 17 (5)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	1846 ± 27 (8)	1825 ± 19 (5)
	pH	8,6 ± 0,1 (8)	7,7 ± 0,1 (5)
II Batelada Alimentada	Volume (L)	1,98 ± 0,03 (5)	1,98 ± 0,03 (5)
	C _{ST} (mgDQO/L)	2033 ± 87 (26)	499 ± 40 (20)
	ε _T (%)	-	75 ± 2 (20)
	C _{SF} (mgDQO/L)	-	409 ± 41 (20)
	ε _F (%)	-	80 ± 2 (20)
	AVT (mgHAc/L)	35 ± 9 (10)	85 ± 17 (12)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	1866 ± 37 (10)	1831 ± 42 (12)
	pH	8,6 ± 0,1 (10)	7,5 ± 0,1 (12)
	Volume (L)	2,00 ± 0,05 (17)	2,00 ± 0,05 (17)
	ST (mg/L)	3271 ± 238 (6)	3057 ± 83 (6)
	SVT (mg/L)	1352 ± 282 (6)	1167 ± 61 (6)
	SST (mg/L)	126 ± 22 (6)	98 ± 13 (6)
	SSV (mg/L)	108 ± 23 (6)	79 ± 17 (6)

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

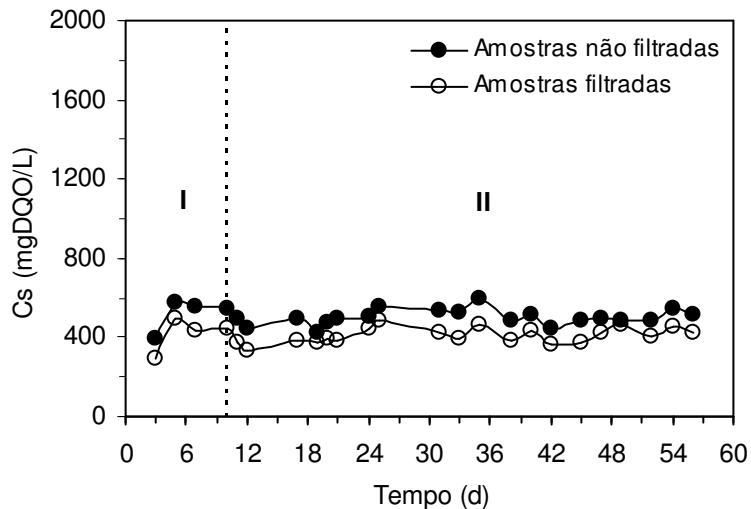


Figura 4.49 – Concentração de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (II)

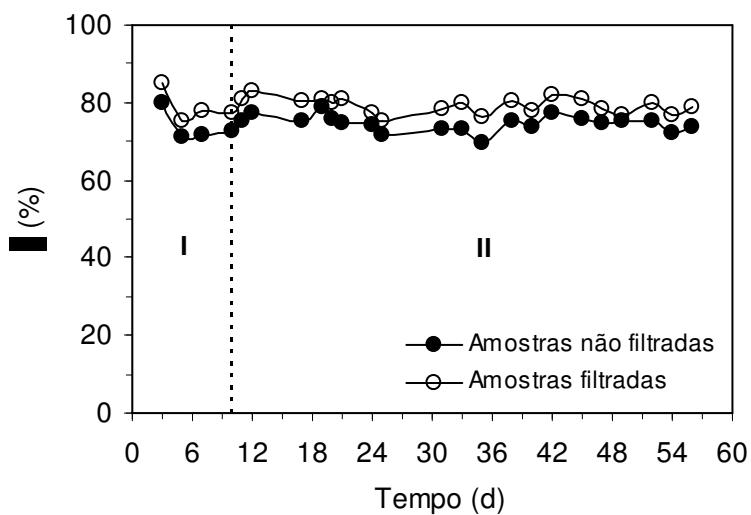


Figura 4.50 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (II)

A Etapa I desta condição foi realizada na seqüência da Etapa II da condição anterior, desta forma, o ASBR encontrava-se com estratégia de alimentação do afluente em batelada alimentada. Visando iguais condições de operação para cada estratégia adotada, a Etapa I desta condição, constou em alimentar o ASBR em batelada durante 10 dias (30 ciclos). Neste período obteve-se eficiência média de remoção, em termos de amostras filtradas, de $77 \pm 2\%$.

Na seqüência alterou-se a estratégia, na Etapa II, sendo o afluente alimentado em batelada alimentada durante 2 horas obtendo-se eficiência média de remoção de $80 \pm 2\%$.

Observam-se menores valores de concentração residual de matéria orgânica e de ácidos voláteis totais; maior eficiência de remoção e maiores valores de alcalinidade a bicarbonato no efluente na Etapa II, ou seja, na operação com alimentação em batelada alimentada durante 2 horas (Tabela 4.7 e Figuras 4.49 e 4.50) em relação à operação com alimentação em batelada (Tabela 4.3 e Figuras 4.21 e 4.22). Desta forma, a alteração na estratégia de alimentação, de batelada para batelada alimentada durante 2 horas, possibilitou um ganho em termos de eficiência de remoção e na qualidade do efluente na operação do ASBR com 2000 mgDQO/L.

Nesta condição de operação foram obtidos os perfis, ao longo do ciclo, de concentração de matéria orgânica, de alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis, de pH e de biogás, conforme apresentado a seguir.

4.7.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 2 horas

A Figura 4.51 apresenta os resultados do perfil de concentração de matéria orgânica (C_s) para amostras filtradas, realizado em duplicata ao longo do 72º e 75º ciclo de operação do ASBR. A alimentação do afluente, proveniente do processo de produção de biodiesel, com 2000 mgDQO/L foi realizada em batelada alimentada durante 2 horas. O valor da concentração inicial do substrato no reator (C_{s0}) foi igual a 467,6 mgDQO/L e o da concentração residual média de matéria orgânica (C_{sr}) igual a 441,1 mgDQO/L. Os valores experimentais são apresentados no Anexo III.

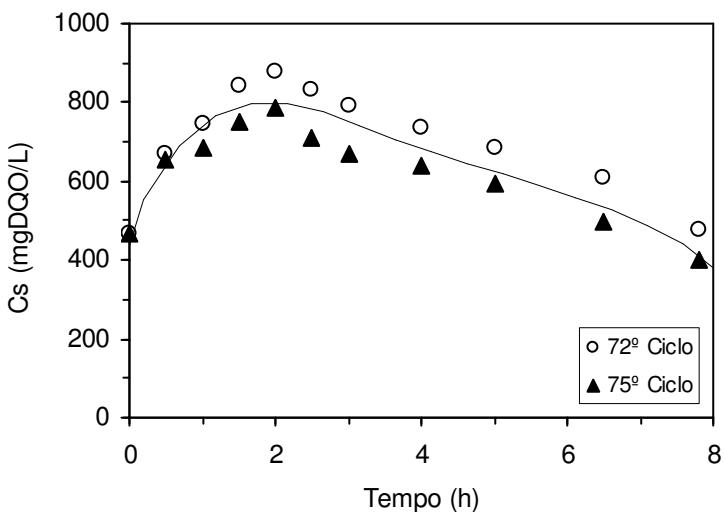


Figura 4.51 – Perfil de concentração de matéria orgânica na condição com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Nesta condição foram obtidos, também, os perfis de concentração de ácidos voláteis utilizando dois métodos distintos. No primeiro, obteve-se a concentração por titulação, sendo os valores obtidos em duplicata ao longo do 72º e 75º ciclos, mostrados na Figura 4.52. Houve diminuição da concentração de AVT até, aproximadamente, 2,0 horas, isto é, final da etapa de alimentação. A seguir houve aumento da concentração de AVT até 5,0 horas, seguida de uma leve diminuição na concentração dos mesmos até o final do ciclo. A concentração inicial, média, foi de 86,6 mgHAc/L e a residual, média, foi de 81,3 mgHAc/L. O maior valor, 90,0 mgHAc/L ocorreu, aproximadamente, após 5,0 h do início do ciclo.

Comparando os perfis de AVT para as duas estratégias de alimentação: em batelada alimentada durante 2 horas (Figura 4.52) e em batelada (Figura 4.24) observa-se que o comportamento foi diferente. A concentração residual de AVT foi maior no caso da alimentação em batelada (116 mgHAc/L) quando comparada a alimentação em batelada alimentada (81,3 mgHAc/L). Para a condição de alimentação em batelada parece que o tempo de ciclo, de 8 horas, foi insuficiente para o consumo dos ácidos gerados.

Semelhante ao ocorrido na condição anterior, na obtenção dos perfis de concentração de ácidos voláteis intermediários, pelo método cromatográfico, não foi possível detectar nenhum dos ácidos identificados (ácidos: acético, propiônico, isobutírico, butírico, valérico, isovalérico e capróico).

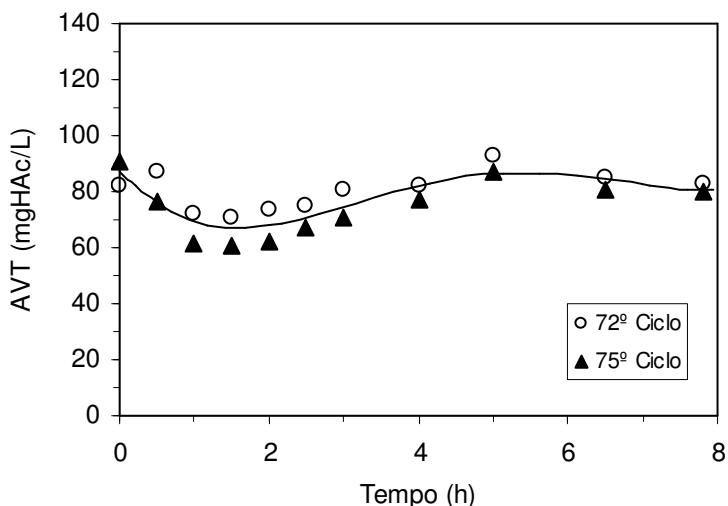


Figura 4.52 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

A Figura 4.53 e a Figura 4.54 apresentam, respectivamente, os perfis de alcalinidade a bicarbonato e de pH, realizados em duplicata ao longo dos 72º e 75º ciclos. Pode-se verificar que os valores de alcalinidade e de pH foram muitos próximos durante todo o ciclo, não havendo consumo de alcalinidade a ponto de diminuir o pH e comprometer a estabilidade do sistema, embora os valores dos ácidos voláteis totais tenham sido relativamente altos, aproximadamente, 90,0 mgHAc/L.

Comparando os valores médios de alcalinidade a bicarbonato, obtidos nos perfis, na condição com alimentação em batelada alimentada por 2 horas (1894 mgCaCO₃/L) com os valores da condição em batelada (1476 mgCaCO₃/L) (Figura 4.25) observa-se que os valores foram superiores para a operação com alimentação em batelada alimentada.

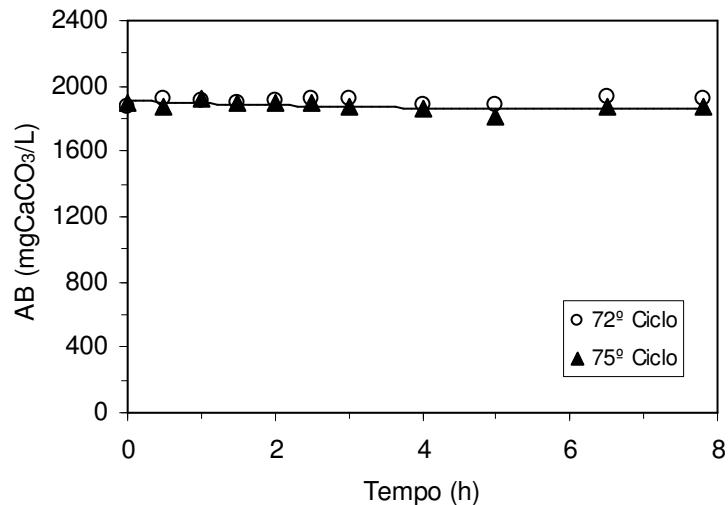


Figura 4.53 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

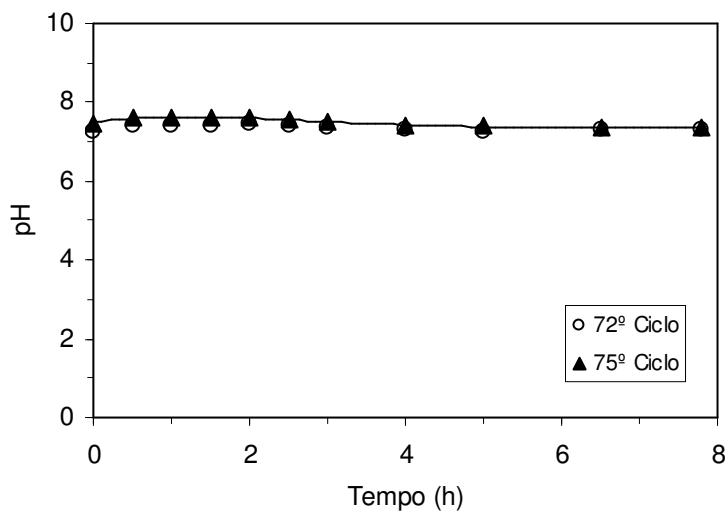


Figura 4.54 – Perfis de pH na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Nas Figuras 4.55 e 4.56 são apresentados os perfis da concentração e da fração molar de metano e de gás carbônico, obtidos ao longo do 156º ciclo. A concentração de metano, ao final do ciclo, foi 11,4 mmol/L enquanto a de gás carbônico foi de 5,1 mmol/L. A composição do biogás gerado, ao final do ciclo, era de 69,2% de metano e 30,8% de gás carbônico. Os valores experimentais obtidos em todos os perfis são apresentados no Anexo III.

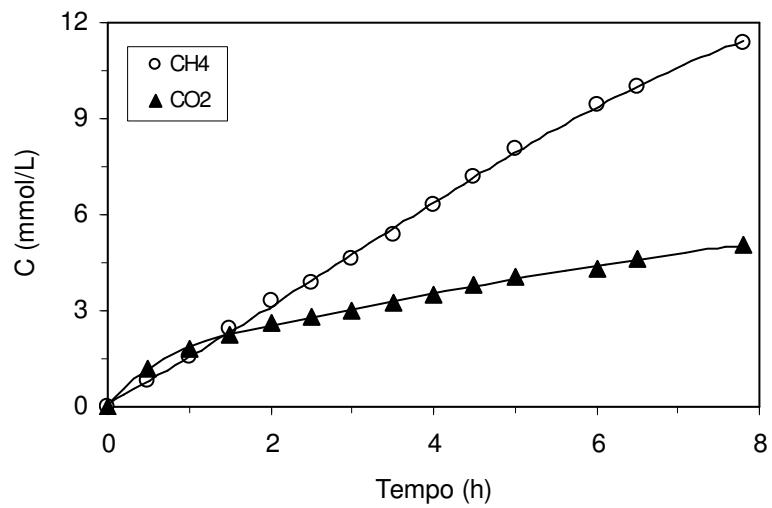


Figura 4.55 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

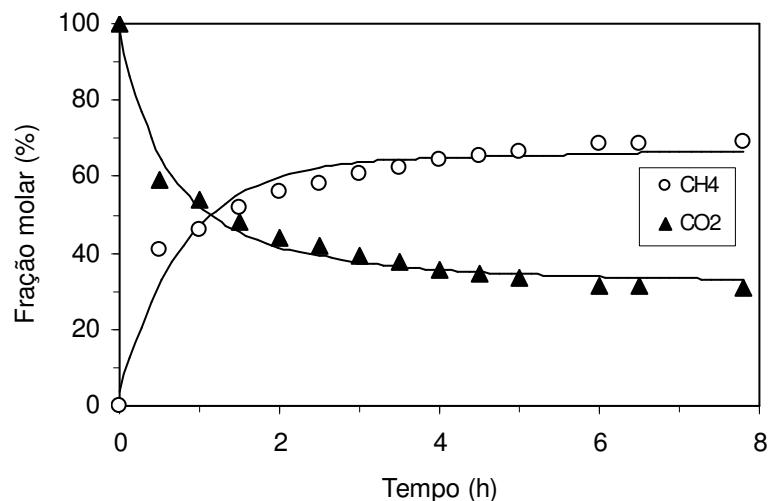


Figura 4.56 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

4.8. Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 4 horas

Nesta condição o ASBR foi operado em batelada seqüencial, a 30°C, em ciclos de 8 h, e suplementação de 3,0 gNaHCO₃/L ao afluente, cuja concentração foi de 2000 mgDQO/L, ou seja, razão NaHCO₃/DQO igual a 1,5. A operação foi dividida em duas etapas (Etapas I e II) conforme apresentado na Tabela 4.8. Na Etapa I, 2,0 L de afluente foram alimentados em batelada durante 10 minutos, sendo o sistema operado por 6 dias (18 ciclos). Na Etapa II, o mesmo volume do afluente foi alimentado em batelada alimentada durante 4 horas, sendo o sistema operado por 26 dias (78 ciclos). Os valores médios das variáveis monitoradas no afluente e efluente são apresentados na Tabela 4.8 e nas Figuras 4.57 e 4.58. Os valores das variáveis monitoradas do afluente e do efluente encontram-se nos Anexos I e II.

Tabela 4.8 – Valores médios das variáveis monitoradas na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II)

Etapa/Alimentação	Variável	Afluente	Efluente
I Batelada	C _{ST} (mgDQO/L)	1988 ± 33 (11)	547 ± 17 (5)
	ε _T (%)	-	73 ± 1 (5)
	C _{SF} (mgDQO/L)	-	395 ± 14 (5)
	ε _F (%)	-	80 ± 1 (5)
	AVT (mgHAc/L)	43 ± 10 (5)	107 ± 10 (5)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	1873 ± 25 (5)	1786 ± 29 (5)
	pH	8,5 ± 0,1 (5)	7,4 ± 0,1 (5)
II Batelada Alimentada	Volume (L)	2,00 ± 0,03 (7)	2,01 ± 0,08 (7)
	C _{ST} (mgDQO/L)	1956 ± 181 (16)	529 ± 64 (15)
	ε _T (%)	-	73 ± 3 (15)
	C _{SF} (mgDQO/L)	-	458 ± 61 (15)
	ε _F (%)	-	77 ± 3 (15)
	AVT (mgHAc/L)	27 ± 6 (11)	90 ± 18 (9)
	AB (mgCaCO ₃ /L)	1875 ± 39 (11)	1799 ± 48 (9)
	pH	8,6 ± 0,1 (11)	7,6 ± 0,1 (9)
	Volume (L)	2,01 ± 0,09 (18)	2,01 ± 0,09 (18)
	ST (mg/L)	2995 ± 260 (5)	2916 ± 208 (6)
	SVT (mg/L)	1198 ± 160 (5)	1001 ± 107 (6)
	SST (mg/L)	141 ± 26 (5)	96 ± 9 (6)
	SSV (mg/L)	103 ± 22 (5)	77 ± 8 (6)

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

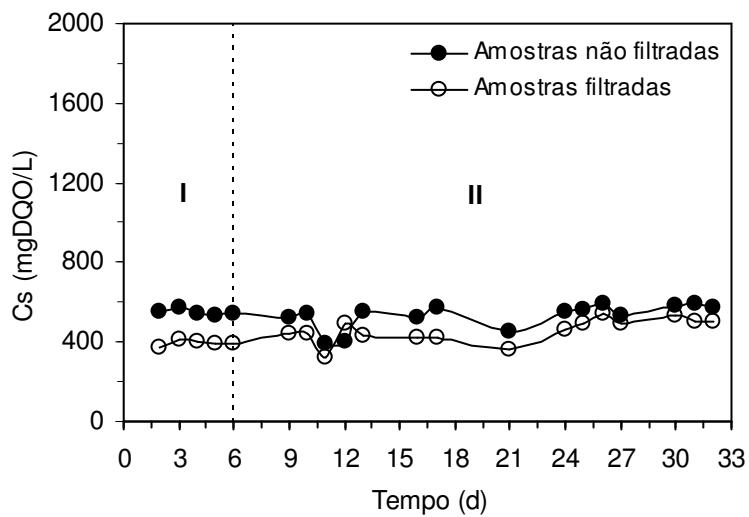


Figura 4.57 – Concentração de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II)

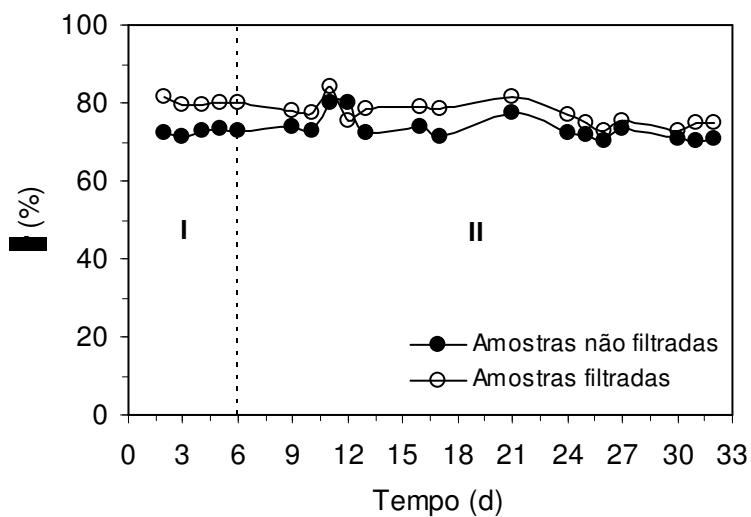


Figura 4.58 – Eficiência de remoção de matéria orgânica na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada (I) e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (II)

A Etapa I desta condição foi realizada na seqüência da Etapa II da condição anterior, desta forma, o ASBR encontrava-se com estratégia de alimentação do afluente em batelada alimentada. Visando iguais condições de operação para cada estratégia adotada, a Etapa I desta condição, constou em alimentar o ASBR em batelada durante 6 dias (18 ciclos). Neste

período obteve-se eficiência média de remoção, em termos de amostras filtradas, de $80 \pm 1\%$. A seguir alterou-se a estratégia, na Etapa II, sendo o afluente alimentado em batelada alimentada durante 4 horas. Obteve-se a eficiência média de remoção foi de $77 \pm 3\%$.

Observam-se menores valores de concentração residual de matéria orgânica e de ácidos voláteis totais; maior eficiência de remoção e maiores valores de alcalinidade a bicarbonato no efluente, na Etapa II, ou seja, na operação com alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (Tabela 4.8 e Figuras 4.57 e 4.58) em relação à operação com alimentação em batelada (Tabela 4.3 e Figuras 4.21 e 4.22). Desta forma, a alteração na estratégia de alimentação, de batelada para batelada alimentada durante 4 horas, possibilitou um ganho em termos de eficiência de remoção e na qualidade do efluente na operação do ASBR com 2000 mgDQO/L.

Comparando-se as condições de alimentação em batelada alimentada durante 4 horas (Tabela 4.8, Etapa II) e em batelada alimentada durante 2 horas (Tabela 4.7, Etapa II) verifica-se uma pequena vantagem em termos de concentração residual de matéria orgânica, eficiência de remoção, concentração de ácidos voláteis totais e alcalinidade a bicarbonato no efluente, para a operação com alimentação durante 2 horas. Portanto, para a condição de operação com 2000 mgDQO/L, a melhor estratégia de operação do ASBR foi a de alimentação do afluente em batelada alimentada durante 2 horas.

Nesta condição de operação foram obtidos os perfis, ao longo do ciclo, de concentração de matéria orgânica, de alcalinidade a bicarbonato, de ácidos voláteis, de pH e de biogás, conforme apresentado a seguir.

4.8.1. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR com 2000 mgDQO/L em batelada alimentada durante 4 horas

A Figura 4.59 apresenta os resultados do perfil de concentração de matéria orgânica (C_s) para amostras filtradas, realizado em duplicata ao longo do 81º e 93º ciclo de operação do ASBR. A alimentação do afluente, proveniente do processo de produção de biodiesel, com 2000 mgDQO/L foi realizada em batelada alimentada durante 4 horas. O valor da concentração inicial do substrato no reator (C_{s0}) foi igual a 475,7 mgDQO/L e o da concentração residual média de matéria orgânica (C_{sr}) igual a 458,7 mgDQO/L. Os valores experimentais são apresentados no Anexo III.

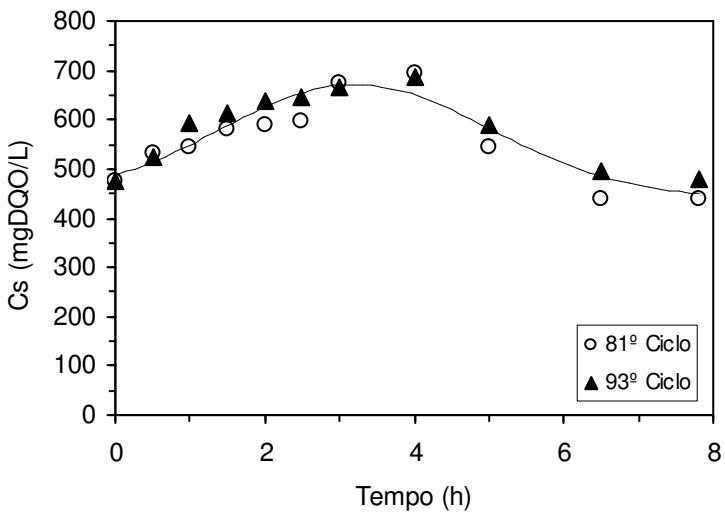


Figura 4.59 – Perfil de concentração de matéria orgânica na condição com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Nesta condição foram obtidos, também, os perfis de concentração de ácidos voláteis utilizando dois métodos distintos como nos casos anteriores. A concentração de AVT, obtida por titulação em duplicata ao longo do 81º e 93º ciclo, é mostrada na Figura 4.60. Houve diminuição da concentração de AVT durante metade do período de alimentação, isto é, até 2 horas a partir do início do ciclo. A seguir houve aumento até aproximadamente 5 horas, seguida de estabilização da concentração até o final do ciclo. A concentração inicial, média, foi de 66,0 mgHAc/L e a residual, média, foi de 69,2 mgHAc/L. O maior valor, 69,6 mgHAc/L ocorreu, aproximadamente, após 5,5 h do início do ciclo.

Comparando os perfis de AVT para as duas estratégias de alimentação: em batelada alimentada durante 4 horas (Figura 4.60) e em batelada (Figura 4.24) observa-se que o comportamento foi diferente. A concentração residual de AVT foi maior no caso da alimentação em batelada (116 mgHAc/L) quando comparada a alimentação em batelada alimentada (69,2 mgHAc/L). Para a condição de alimentação em batelada parece que o tempo de ciclo, de 8 horas, foi insuficiente para o consumo dos ácidos gerados.

Na obtenção dos perfis de concentração de ácidos voláteis intermediários, pelo método cromatográfico, não foi possível detectar nenhum dos ácidos identificados pelo método proposto.

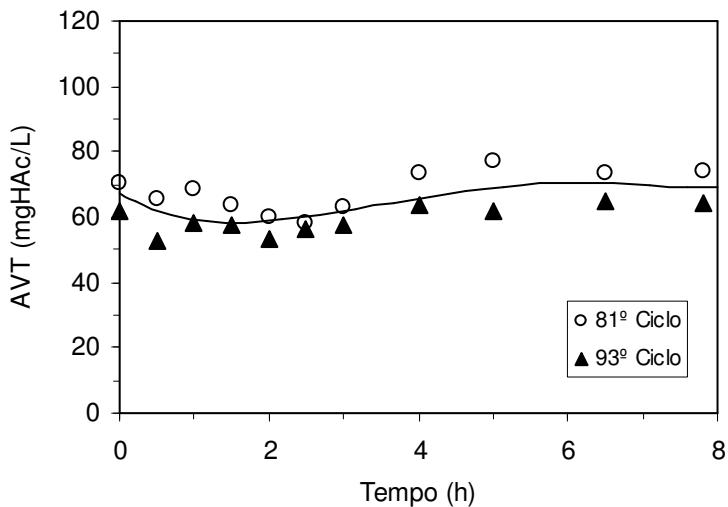


Figura 4. 60 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

A Figura 4.61 e a Figura 4.62 apresentam, respectivamente, os perfis de alcalinidade a bicarbonato e de pH, realizados em duplicata ao longo dos 81º e 93º ciclos. Pode-se verificar que os valores de alcalinidade e de pH foram muitos próximos durante todo o ciclo, não havendo consumo de alcalinidade a ponto de diminuir o pH e comprometer a estabilidade do sistema.

Comparando os valores médios de alcalinidade a bicarbonato, obtidos nos perfis, na condição com alimentação em batelada alimentada por 4 horas (1864 mgCaCO₃/L) com os valores da condição em batelada (1476 mgCaCO₃/L) (Figura 4.25), observa-se que os valores foram superiores para a operação com alimentação em batelada alimentada.

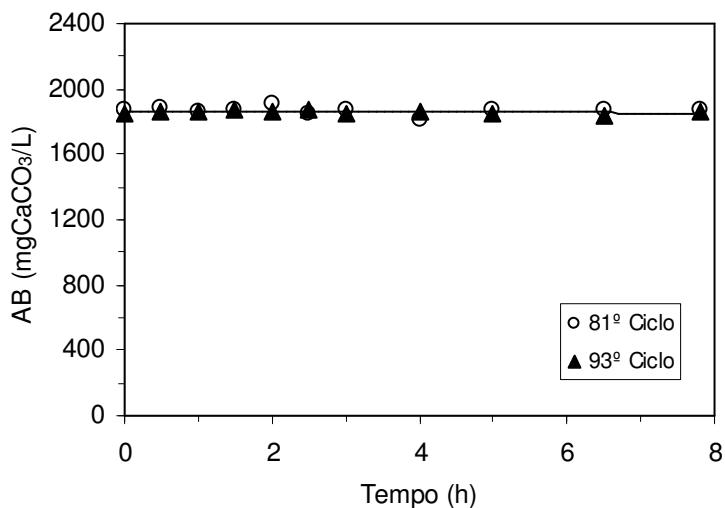


Figura 4.61 – Perfis de alcalinidade a bicarbonato (AB) na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

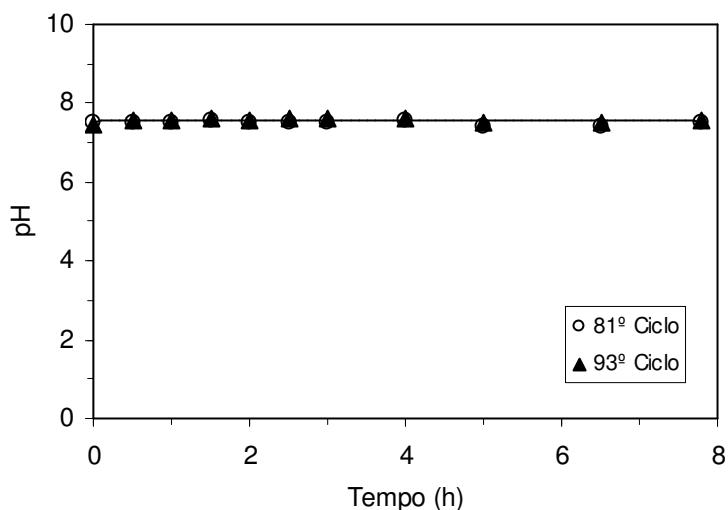


Figura 4.62 – Perfis de pH na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Nas Figuras 4.63 e 4.64 são apresentados os perfis da concentração e da fração molar de metano e de gás carbônico obtidos, em duplicata, ao longo do 90º e 96º ciclos. A concentração média de metano, ao final do ciclo, foi 11,3 mmol/L enquanto a de gás carbônico foi de 4,9 mmol/L. A composição média do biogás gerado, ao final do ciclo, era de 69,5% de metano e 30,5% de gás carbônico. Os valores experimentais obtidos em todos os perfis são apresentados no Anexo III.

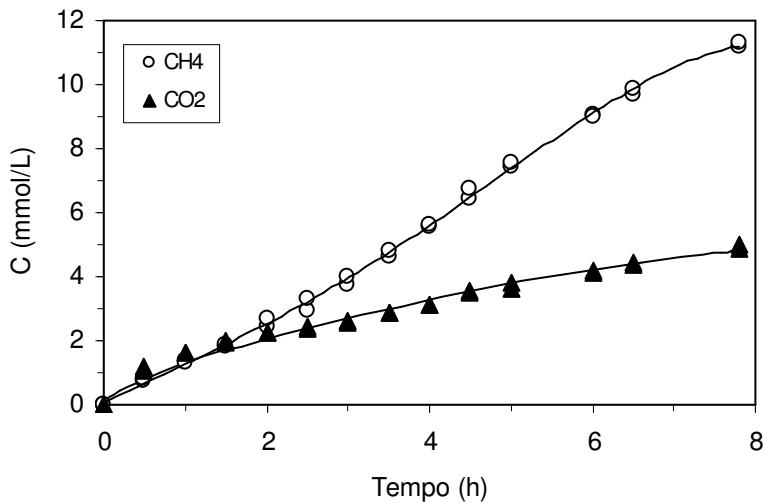


Figura 4.63 – Perfis de concentração de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

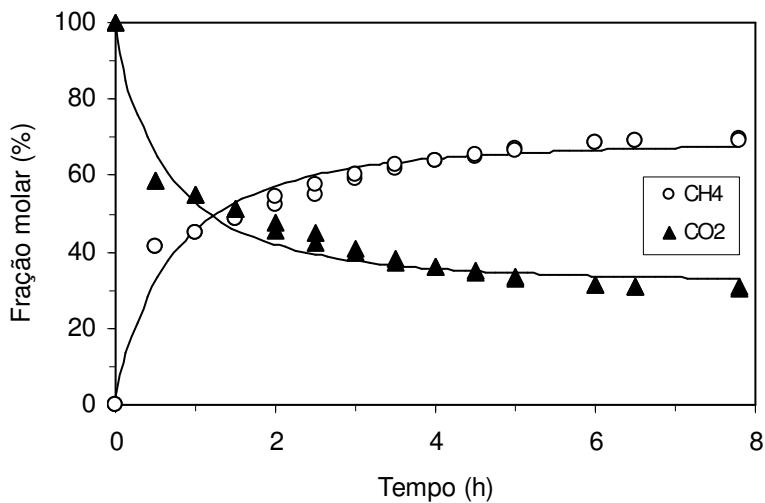


Figura 4.64 – Perfis de fração molar de metano e de gás carbônico na operação com 2000 mgDQO/L: alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

4.9. Eficiência e estabilidade do ASBR submetido a diferentes condições de operação

As Tabelas 4.9 a 4.12 apresentam os valores médios das variáveis monitoradas para todas as condições desse trabalho, no qual foi estudado o reator anaeróbio de 5 litros operado em batelada seqüencial (ASBR), em ciclos de 8 horas, com biomassa granulada e agitação

mecânica de 50 rpm, a 30°C, tratando por ciclo 2 litros de efluente do processo de produção de biodiesel. O ASBR foi submetido a oito diferentes condições experimentais em termos de concentração afluente (500, 1000, 2000 e 3000 mgDQO/L) e diferentes tempos de enchimento (batelada de 10 min e batelada alimentada de 2 e 4 horas seguida de batelada).

A nomenclatura utilizada nessas tabelas é descrita a seguir no intuito de facilitar a interpretação da discussão dos resultados obtidos:

AB é a alcalinidade a bicarbonato,

AVT é a concentração de ácidos voláteis totais,

C_{CH_4} é concentração de metano (entre parênteses tem-se a proporção de metano na mistura CH_4/CO_2),

COEA é a carga orgânica específica aplicada para amostras não filtradas,

COER_{SF} é a carga orgânica específica removida para amostras filtradas.

COVA é a carga orgânica volumétrica aplicada para amostras não filtradas,

COVR_{SF} é a carga orgânica volumétrica removida para amostras filtradas,

C_{SAFL} é a concentração de matéria orgânica do afluente para amostras não filtradas,

C_{SF} é a concentração de matéria orgânica do efluente para amostras filtradas,

C_{ST} é a concentração de matéria orgânica do efluente para amostras não filtradas,

C_{X-ST} é a concentração de biomassa em sólidos totais no reator,

C_{X-SVT} é a concentração de biomassa em sólidos voláteis totais no reator,

n é o número de ciclos por dia,

R – $NaHCO_3/DQO$ é a razão entre bicarbonato e matéria orgânica no afluente,

SST é a concentração de sólidos em suspensão totais,

SSV é a concentração de sólidos em suspensão voláteis,

ST é a concentração de sólidos totais,

SVT é a concentração de sólidos voláteis totais,

t_C é o tempo total de ciclo,

t_F é o tempo da etapa de enchimento,

V é o volume tratado por ciclo,

V_{AFL} é o volume alimentado (e descarregado) por ciclo,

V_{CH_4} é o volume de metano produzido (CNTP – 25°C e 1 atm abs),

X_{SVT} é a quantidade de biomassa em sólidos voláteis totais no reator (5 litros de meio líquido),

ε_{SF} é a eficiência de remoção de matéria orgânica para amostras filtradas,

ε_{ST} é a eficiência de remoção de matéria orgânica para amostras não filtradas,

$Y_{V-CH_4/DQO}$ é a taxa de produção de gás metano em mL por grama de DQO removido

$Y_{C-CH_4/DQO}$ é a taxa de produção de gás metano em mmol por grama de DQO removido

Tabela 4. 9 – Valores médios das variáveis monitoradas nos ensaios

Condição*	t_f/t_c	C_{SAFL} (mgDQO/L)	C_S (mgDQO/L)		ϵ_S (%)		V (L)
			C_{ST}	C_{SF}	ϵ_{ST} (%)	ϵ_{SF} (%)	
B-500	0,02	492 ± 16	37 ± 9	24 ± 5	93 ± 2	95 ± 1	2,02 ± 0,11
B-1000	0,02	1060 ± 60	185 ± 19	151 ± 25	81 ± 2	85 ± 3	2,03 ± 0,02
B-2000	0,02	1996 ± 135	681 ± 74	547 ± 61	66 ± 4	73 ± 3	2,04 ± 0,05
B-3000	0,02	3137 ± 466	1804 ± 168	1526 ± 124	40 ± 6	49 ± 4	2,03 ± 0,02
BA-2-1000	0,25	1052 ± 59	227 ± 42	162 ± 29	78 ± 4	85 ± 3	2,01 ± 0,05
BA-4-1000	0,50	1110 ± 70	213 ± 55	163 ± 50	81 ± 5	85 ± 5	1,99 ± 0,04
BA-2-2000	0,25	2033 ± 87	499 ± 40	409 ± 41	75 ± 2	80 ± 2	2,00 ± 0,05
BA-4-2000	0,50	1956 ± 181	529 ± 64	458 ± 61	73 ± 3	77 ± 3	2,01 ± 0,09

*: B – operação em batelada; BA – operação em batelada alimentada (2 – 2 h; 4 – 4 h)

Tabela 4. 10 – Valores médios das variáveis monitoradas nos ensaios

Condição*	R $NaHCO_3/DQO$	AB		AVT		V_{CH_4}	$C_{CH_4}^{**}$
		(mgCaCO ₃ /L)		(mgHAc/L)			
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	(mL _{CNTP})	(mmol/L)
B-500	500/500	386 ± 5	431 ± 30	32 ± 8	27 ± 7	90,7	5,51 (71%)
B-1000	1500/1000	999 ± 22	1011 ± 25	40 ± 9	41 ± 5	153,3	8,95 (74%)
B-2000	2500/2000	1444 ± 120	1361 ± 135	44 ± 9	141 ± 28	231,9	11,8 (69%)
B-3000	-	4937	4287 ± 133	66	336 ± 22	-	-
BA-2-1000	1500/1000	978 ± 18	962 ± 40	30 ± 3	36 ± 6	-	8,21 (70%)
BA-4-1000	1500/1000	958 ± 64	960 ± 70	30 ± 6	30 ± 9	-	8,04 (71%)
BA-2-2000	3000/2000	1866 ± 37	1831 ± 42	35 ± 9	85 ± 17	-	11,4 (69%)
BA-4-2000	3000/2000	1875 ± 39	1799 ± 48	27 ± 6	90 ± 18	-	11,3 (70%)

*: B – operação em batelada; BA – operação em batelada alimentada (2 – 2 h; 4 – 4 h)

**: entre parênteses tem-se a proporção de metano na mistura CH_4/CO_2

Tabela 4.11 – Valores médios das variáveis monitoradas nos ensaios

Condição*	ST		SVT		SST		SSV	
	(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
B-500	871 ± 32	848 ± 83	532 ± 63	522 ± 135	48 ± 8	38 ± 7	44 ± 7	26 ± 10
B-1000	1210 ± 130	1148 ± 59	705 ± 88	656 ± 11	112 ± 21	65 ± 12	62 ± 15	44 ± 17
B-2000	2874 ± 108	2661 ± 251	1245 ± 81	1104 ± 108	110 ± 23	108 ± 18	92 ± 18	89 ± 16
B-3000	7072	6272	1652	1494	262	236	202	156
BA-2-1000	1973 ± 174	1722 ± 177	1068 ± 101	899 ± 90	74 ± 25	58 ± 16	62 ± 19	47 ± 14
BA-4-1000	2011 ± 95	1973 ± 115	1058 ± 182	1032 ± 156	87 ± 13	57 ± 18	62 ± 12	29 ± 11
BA-2-2000	3271 ± 238	3057 ± 83	1352 ± 282	1167 ± 61	126 ± 22	98 ± 13	108 ± 23	79 ± 17
BA-4-2000	2995 ± 260	2916 ± 208	1198 ± 160	1001 ± 107	141 ± 26	96 ± 9	103 ± 22	77 ± 8

*: B – operação em batelada; BA – operação em batelada alimentada (2 – 2 h; 4 – 4 h)

Tabela 4.12 – Valores médios das variáveis monitoradas nos ensaios

Condição*	COVA	COEA**	COVR _{SF}	COER _{SF} **	Y _{V-CH₄/DQO} /Y _{C-CH₄/DQO} ***
	(gDQO/L.d)	(gDQO/gSVT.d)	(gDQO/L.d)	(gDQO/gSVT.d)	(mLCH ₄ -CNTP/gDQO) / (mmolCH ₄ /gDQO)
B-500	0,60	15,2	0,57	14,5	95,5 / 11,8
B-1000	1,29	32,8	1,10	28,0	83,8 / 9,93
B-2000	2,44	62,1	1,78	45,3	78,1 / 8,10
B-3000	3,82	97,2	1,87	47,6	- / -
BA-2-1000	1,27	32,3	1,08	27,5	- / 9,18
BA-4-1000	1,33	33,8	1,13	28,8	- / 8,52
BA-2-2000	2,44	62,1	1,95	49,6	- / 7,64
BA-4-2000	2,36	60,0	1,82	46,3	- / 7,00

*: B – operação em batelada; BA – operação em batelada alimentada (2 – 2 h; 4 – 4 h)

** foi utilizado no cálculo C_{X-TS} = 45,2 gST/L e C_{X-TVS} = 39,3 gSVT/L (X_{TVS} = 196,5 gSVT considerando 5 L de meio líquido no reator)

*** Y_{V-CH₄/DQO} = (V_{CH₄-CNTP}) / (COVR_{SF}·V·t_C)

$$*** Y_{C-CH_4/DQO} = (C_{CH_4}) (C_{SAFL} \cdot \epsilon_{SF})$$

Na primeira fase do estudo (4 primeiras condições), o ASBR foi operado em batelada (tempo de alimentação de 10 min, ou seja, uma relação entre o tempo de enchimento e o tempo total de ciclo de 0,02) com o objetivo de verificar qual seria a máxima concentração afluente e, consequentemente, a maior carga orgânica (volumétrica e/ou específica) possível de ser aplicada na qual o sistema apresentasse estabilidade e eficiência.

A primeira condição de operação foi de 28 dias (84 ciclos) e tempo de enchimento de 10 min, com concentração afluente não filtrado de 492 ± 16 mgDQO/L, resultando em uma carga orgânica volumétrica aplicada de 0,6 gDQO/L.d, sendo o afluente suplementado com 500 mgNaHCO₃/L. Foi possível observar que o sistema apresentou valores estáveis de efluente em um curto período de tempo, ou seja, a biomassa encontrava-se adaptada às condições de operação, obtendo-se uma carga orgânica volumétrica removida de 0,57 gDQO/L.d para uma eficiência de remoção de 95%, em termos de amostras filtradas. A concentração de ácidos voláteis totais foi baixa, tanto no afluente (27 mgHAc/L) quanto no efluente (32 mgHAc/L), havendo geração de alcalinidade a bicarbonato (afluente de 386 mgCaCO₃/L e efluente de 431 mgCaCO₃/L).

O volume de metano produzido por ciclo foi de 90,7 mL_{CNTP} para uma concentração de 5,51 mmol/L e composição de 71% (admitindo apenas CH₄ e CO₂), ou seja, para um volume de meio de 5 litros e 8 horas de ciclo, a razão entre o volume de metano produzido e a quantidade de matéria orgânica removida foi de 95,5 mLCH₄-CNTP/gDQO e a razão entre a concentração de metano e a diferença de concentração de matéria orgânica (afluente e efluente não filtrado) foi de 11,8 mmolCH₄/gDQO.

A segunda condição foi de 45 dias (135 ciclos) e tempo de enchimento de 10 min, com concentração afluente não filtrado de 1060 mgDQO/L, resultando em uma carga orgânica volumétrica aplicada de 1,29 gDQO/L.d, sendo o efluente suplementado com 1500 mgNaHCO₃/L, após a realização de quatro etapas realizadas para a otimização dessa suplementação. Foi possível observar a estabilidade do sistema, obtendo-se uma carga orgânica volumétrica removida de 1,10 gDQO/L.d para uma eficiência de remoção de 85%, em termos de amostras filtradas. A concentração de ácidos voláteis totais foi baixa, tanto no afluente (40 mgHAc/L) quanto no efluente (41 mgHAc/L), havendo geração de alcalinidade a bicarbonato (afluente de 999 mgCaCO₃/L e efluente de 1011 mgCaCO₃/L).

O volume de metano produzido por ciclo foi de 153,3 mL_{CNTP} para uma concentração

de 8,95 mmol/L e composição de 74% (admitindo apenas CH₄ e CO₂), ou seja, para um volume de meio de 5 litros e 8 horas de ciclo, a razão entre o volume de metano produzido e a quantidade de matéria orgânica removida foi de 83,8 mLCH₄-CNTP/gDQO e a razão entre a concentração de metano e a diferença de concentração de matéria orgânica (afluente e efluente não filtrado) foi de 9,93 mmolCH₄/gDQO.

A terceira condição foi de 35 dias (105 ciclos) e tempo de enchimento de 10 min, com concentração afluente não filtrado de 1996 mgDQO/L, resultando em uma carga orgânica volumétrica aplicada de 2,44 gDQO/L.d, sendo o efluente suplementado com 3000 mgNaHCO₃/L. Foi possível observar a estabilidade do sistema, obtendo-se uma carga orgânica volumétrica removida de 1,78 gDQO/L.d para uma eficiência de remoção de 73%, em termos de amostras filtradas. A concentração de ácidos voláteis totais foi de 141 mgHAc/L no efluente, sendo superior a do afluente que foi de 44 mgHAc/L, havendo consumo de alcalinidade a bicarbonato do efluente (1361 mgCaCO₃/L) em relação ao afluente (1444 mgCaCO₃/L), constatando-se que embora o sistema tenha operado de forma estável, a reserva de alcalinidade do sistema, no final do ciclo, foi inferior à alcalinidade advinda da suplementação ao afluente e da alcalinidade gerada pelo sistema devido ao acúmulo de ácidos voláteis no efluente, indicando que o tempo de ciclo estivesse chegando ao limite para que os ácidos voláteis gerados na etapa da acidegênese fossem consumidos na etapa da metanogênese.

O volume de metano produzido por ciclo foi de 231,9 mL_{CNTP} para uma concentração de 11,8 mmol/L e composição de 69% (admitindo apenas CH₄ e CO₂), ou seja, para um volume de meio de 5 litros e 8 horas de ciclo, a razão entre o volume de metano produzido e a quantidade de matéria orgânica removida foi de 78,1 mLCH₄-CNTP/gDQO e a razão entre a concentração de metano e a diferença de concentração de matéria orgânica (afluente e efluente não filtrado) foi de 8,10 mmolCH₄/gDQO.

A quarta condição foi de 10 dias (30 ciclos) e tempo de enchimento de 10 min, com concentração afluente de 3137 mgDQO/L, resultando em uma carga orgânica volumétrica aplicada de 3,82 gDQO/L.d).

A operação foi dividida em três etapas (Etapas I a III). Na Etapa I a suplementação de alcalinidade foi de 4500 mgNaHCO₃/L, obtendo-se uma eficiência de remoção de 44% após 5 dias (15 ciclos) de operação e uma concentração de ácidos voláteis totais de 56 mgHAc/L no afluente e de 207 mgHAc/L no efluente. Assim, optou-se por aumentar a alcalinidade suplementada ao afluente para 6000 mgNaHCO₃/L na Etapa II, o que resultou na eficiência de

remoção de 47% e aumento da concentração de ácidos voláteis totais do efluente para 270 mgHAc/L após 2 dias (6 ciclos) de operação. Desta forma, na Etapa III a suplementação de alcalinidade ao afluente foi de 8000 mgNaHCO₃/L e após 3 dias (9 ciclos) verificou-se que não houve aumento da eficiência de remoção que se manteve em 50% e também não houve diminuição na concentração de ácidos voláteis totais do efluente que foi de 336 mgHAc/L. Portanto, analisando o comportamento do ASBR com concentração afluente de 3000 mgDQO/L, verificou-se que a estratégia de aumentar a suplementação de alcalinidade ao afluente não foi efetiva, ou seja, o sistema não atingiu uma estabilidade operacional.

A eficiência de remoção de matéria orgânica foi de apenas 52% com elevada concentração de ácidos voláteis totais de 336 mgHAc/L e consumo de alcalinidade a bicarbonato do afluente (4937 mgCaCO₃/L) em relação ao efluente (4287 mgCaCO₃/L).

Diante do exposto, atingiu-se o primeiro objetivo do estudo que foi o de determinar o limite operacional do ASBR na condição de operação em batelada. Na segunda fase do estudo (4 condições seguintes), a concentração do afluente foi mantida em 1000 e 2000 mgDQO/L, sendo avaliada a influência do tempo de enchimento sobre a eficiência e estabilidade do sistema, ou seja, o objetivo foi o estudo da estratégia de alimentação, o qual constou em manter o mesmo volume de afluente tratado por ciclo, mas alterando-se o tempo de enchimento do reator, passando de uma operação em batelada com tempo de enchimento de 10 minutos e razão entre o tempo de enchimento e o tempo total de ciclo (8 horas) de 0,02, para uma operação em batelada alimentada com tempo de enchimento de 2 ou 4 horas e razão entre o tempo de enchimento e o tempo total de ciclo (8 horas) de 25 e 50%, respectivamente.

A quinta condição foi de 37 dias (111 ciclos) e tempo de enchimento de 2 h, com concentração afluente de 1052 mgDQO/L, resultando em uma carga orgânica volumétrica aplicada de 1,27 gDQO/L.d, sendo o efluente suplementado com 1500 mgNaHCO₃/L. Foi possível observar a estabilidade do sistema, obtendo-se uma carga orgânica volumétrica removida de 1,08 gDQO/L.d para uma eficiência de remoção de 85%, em termos de amostras filtradas. A concentração de ácidos voláteis totais foi de 36 mgHAc/L no efluente, sendo ligeiramente superior a do afluente que foi de 30 mgHAc/L, mantendo-se aproximadamente a alcalinidade a bicarbonato do efluente (962 mgCaCO₃/L) em relação ao afluente (978 mgCaCO₃/L).

A concentração de metano produzido por ciclo foi de 8,21 mmol/L e composição de 70% (admitindo apenas CH₄ e CO₂), ou seja, a razão entre a concentração de metano e a diferença de concentração de matéria orgânica (afluente e efluente não filtrado) foi de 9,18

mmolCH₄/gDQO.

A sexta condição foi 96 dias (288 ciclos) e tempo de enchimento de 4 h, com concentração afluente de 1110 mgDQO/L, resultando um uma carga orgânica volumétrica aplicada de 1,33 gDQO/L.d, sendo o efluente suplementado com 1500 mgNaHCO₃/L. Foi possível observar a estabilidade do sistema, obtendo-se uma carga orgânica volumétrica removida de 1,13 gDQO/L.d para uma eficiência de remoção de 85%, em termos de amostras filtradas. A concentração de ácidos voláteis totais e de alcalinidade a bicarbonato foram de 30 mgHAc/L e 959 mgCaCO₃/L, respectivamente, tanto no efluente quanto no afluente, ou seja, os valores foram iguais, comprovando a estabilidade do sistema.

A concentração de metano produzido por ciclo foi de 8,04 mmol/L e composição de 71% (admitindo apenas CH₄ e CO₂), ou seja, a razão entre a concentração de metano e a diferença de concentração de matéria orgânica (afluente e efluente não filtrado) foi de 8,52 mmolCH₄/gDQO.

Portanto, analisando a influência do tempo de enchimento para a condição com concentração afluente de 1000 mgDQO/L, pode-se constatar que o sistema apresentou praticamente os mesmos resultados da operação com alimentação do afluente em batelada (razão entre os tempos de enchimento e total de ciclo de 0,02), ou seja, a alimentação poderá ser efetuada em batelada ou em batelada alimentada durante 2 ou 4 horas (razão entre os tempos de enchimento e total de ciclo de 25 e 50%, respectivamente), sem prejuízo para a qualidade final do efluente, em termos de concentração de matéria orgânica residual, e para a geração de metano.

A sétima condição foi de 56 dias (168 ciclos) e tempo de enchimento de 2 h, com concentração afluente de 1866 mgDQO/L, resultando um uma carga orgânica volumétrica aplicada de 2,44 gDQO/L.d, sendo o efluente suplementado com 3000 mgNaHCO₃/L. Foi possível observar a estabilidade do sistema, obtendo-se uma carga orgânica volumétrica removida de 1,95 gDQO/L.d para uma eficiência de remoção de 80%, em termos de amostras filtradas. A concentração de ácidos voláteis totais foi de 85 mgHAc/L no efluente, sendo superior a do afluente que foi de 35 mgHAc/L, mantendo-se aproximadamente a alcalinidade a bicarbonato do efluente (1831 mgCaCO₃/L) em relação ao afluente (1866 mgCaCO₃/L).

A concentração de metano produzido por ciclo foi de 11,4 mmol/L e composição de 69% (admitindo apenas CH₄ e CO₂), ou seja, a razão entre a concentração de metano e a diferença de concentração de matéria orgânica (afluente e efluente não filtrado) foi de 7,64 mmolCH₄/gDQO.

A oitava condição foi de 37 dias (111 ciclos) e tempo de enchimento de 4 h, com concentração afluente de 1875 mgDQO/L, resultando em uma carga orgânica volumétrica aplicada de 2,36 gDQO/L.d, sendo o efluente suplementado com 3000 mgNaHCO₃/L. Foi possível observar a estabilidade do sistema, obtendo-se uma carga orgânica volumétrica removida de 1,82 gDQO/L.d para uma eficiência de remoção de 77%, em termos de amostras filtradas. A concentração de ácidos voláteis totais foi de 90 mgHAc/L no efluente, sendo superior a do afluente que foi de 27 mgHAc/L, mantendo-se aproximadamente a alcalinidade a bicarbonato do efluente (1799 mgCaCO₃/L) em relação ao afluente (1875 mgCaCO₃/L).

A concentração de metano produzido por ciclo foi de 11,3 mmol/L e composição de 70% (admitindo apenas CH₄ e CO₂), ou seja, a razão entre a concentração de metano e a diferença de concentração de matéria orgânica (afluente e efluente não filtrado) foi de 7,00 mmolCH₄/gDQO.

Portanto, analisando a influência do tempo de enchimento para a condição com concentração afluente de 2000 mgDQO/L, pode-se constatar que o sistema apresentou um ganho em termos de eficiência de remoção e na qualidade do efluente em relação à operação com alimentação do afluente em batelada (razão entre os tempos de enchimento e total de ciclo de 0,02), ou seja, a alimentação em batelada alimentada durante 2 ou 4 horas (razão entre os tempos de enchimento e total de ciclo de 25 e 50%, respectivamente), melhora a qualidade final do efluente e mantém a geração de metano.

Vale ressaltar que a produção de metano nas condições em batelada alimentada seguida de batelada não foi medida diretamente, mas analisada em termos de concentração, devido à variação de volume do reator pela alimentação do afluente ao longo do ciclo. Embora essa análise pela razão entre as concentrações apresente erro por ser dependente do volume de biogás entre a superfície de meio líquido e a tampa do reator, na qual a amostra do biogás foi retirada, pode-se fazer uma estimativa do volume gerado pela comparação com as condições em batelada, nas quais ambos valores foram medidos.

4.10. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR em batelada

Um modelo cinético de primeira ordem foi ajustado aos valores experimentais obtidos em duplicata, considerando-se as amostras filtradas ao longo do ciclo de operação, para as condições com 500 a 2000 mgDQO/L e tempo de enchimento de 10 min (batelada). No ajuste

do modelo foram consideradas duas alternativas:

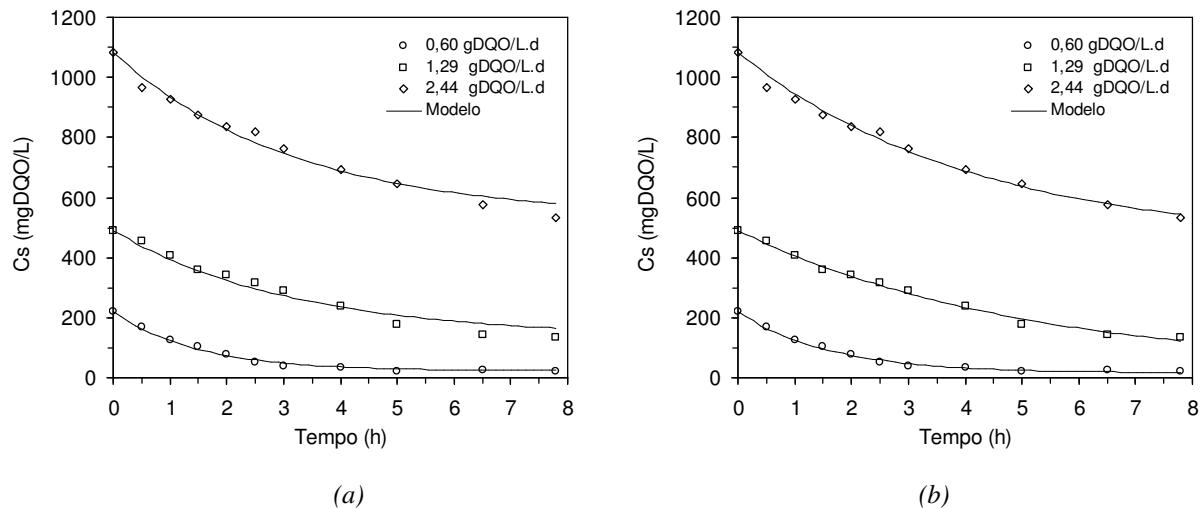
Modelo I – utilizou-se a concentração residual experimental de matéria orgânica, através da média dos dois últimos valores de concentração de matéria orgânica dos dois perfis de cada condição (C_{SRE}), sendo este valor fixo. Obteve-se, portanto, somente o parâmetro cinético de primeira ordem (k_{1S-I});

Modelo II – permitiu o ajuste do parâmetro cinético de primeira ordem (k_{1S-II}) e da concentração residual de matéria orgânica (C_{SRA} – concentração residual ajustada de matéria orgânica).

A Tabela 4.13 apresenta os valores da concentração de matéria orgânica do afluente (C_{SAFL}), da concentração inicial experimental de matéria orgânica (C_{S0}), da concentração residual experimental de matéria orgânica (C_{SRE}), do parâmetro cinético aparente de primeira ordem (Modelo I: k_{1S-I} e Modelo II: k_{1S-II}), da concentração residual ajustada de matéria orgânica (C_{SRA}) além do respectivo valor do quadrado do coeficiente de correlação (R^2), obtidos do ajuste dos respectivos modelos cinéticos. As Figuras 4.65 e 4.66 apresentam os resultados desses perfis de concentração de matéria orgânica, comparando pontos experimentais e modelos ajustados.

Tabela 4. 13 – Resumo do ajuste cinético para as operações em batelada – Modelos I e II

		Modelo I			Modelo II		
C_{SAFL} (mgDQO/L)	C_{S0} (mgDQO/L)	k_{1S-I} (h ⁻¹)	C_{SRE} (mgDQO/L)	R^2	k_{1S-II} (h ⁻¹)	C_{SRA} (mgDQO/L)	R^2
492 ± 16	219,2	0,67	23,2	0,989	0,62	16,2	0,992
1060 ± 60	489,9	0,32	135,6	0,968	0,20	23,6	0,993
1996 ± 135	1083,0	0,32	533,8	0,979	0,24	448,7	0,988

**Figura 4. 65** – Perfis de concentração de matéria orgânica nas operações com 500 a 2000 mgDQO/L com alimentação em batelada ajuste: (a) Modelo I e (b) Modelo II

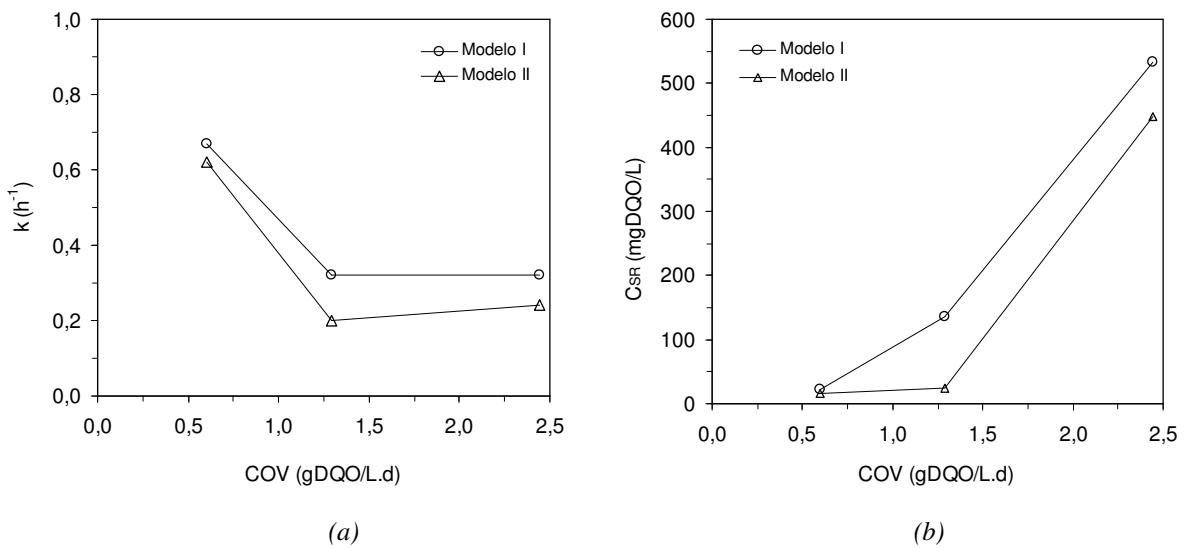


Figura 4.66 – Parâmetro cinético de primeira ordem (a) e concentração residual de matéria orgânica (b) em função da COV para o Modelo I e Modelo II

Comparando-se os parâmetros cinéticos de primeira ordem obtidos pelos Modelos I e II (Figuras 4.65 e 4.66 e Tabela 4.13) observa-se que o comportamento foi semelhante para as condições estudadas, podendo-se verificar que com o aumento da concentração afluente houve diminuição do parâmetro cinético. Com relação às concentrações residuais de matéria orgânica, os valores ajustados (C_{SRA} – Modelo II) foram inferiores aos valores obtidos experimentalmente (C_{SRE} – Modelo I).

Observa-se que o aumento da concentração afluente de 500 para 1000 mgDQO/L resultou em diminuição no parâmetro cinético pela metade no Modelo I (0,67/0,32) e pela terça parte no Modelo II (0,62/0,20), havendo um aumento na concentração residual de 6 vezes no Modelo I (23,2/135,6) e de 1,5 vezes no Modelo II (16,2/23,6). Tal diferença (135,6/23,6 – Modelos I/II) indica uma tendência de continuidade de diminuição no valor da concentração residual de matéria orgânica no ensaio com concentração afluente de 1000 mgDQO/L, podendo-se concluir sobre uma potencial necessidade de aumento do tempo do ciclo para haver uma maior remoção de matéria orgânica.

Um maior aumento na concentração afluente, de 1000 para 2000 mgDQO/L, não teve influência significativa na variação do parâmetro cinético do Modelo I (0,32/0,32) e Modelo II (0,20/0,24). Porém, houve um aumento na concentração residual de matéria orgânica de 4 vezes do Modelo I (135,6/533,8) e de 19 vezes no Modelo II (23,6/448,7). A despeito dessa diferença no aumento, os valores absolutos de concentração foram próximos (533,8 mgDQO/L – Modelo I e 448,7 mgDQO/L – Modelo II), indicando que nessa condição, a potencial necessidade do aumento no tempo de ciclo ainda existe, mas promoveria um menor aumento na remoção de matéria orgânica em relação à condição anterior, ou seja, o sistema estaria atingindo o limite operacional no qual haveria estabilidade e eficiência.

A condição de operação com concentração afluente de 1000 mgDQO/L foi a que resultou em um maior valor do parâmetro cinético e menor concentração residual de matéria orgânica, indicando que nessa condição houve a melhor condição ao processo anaeróbio, provavelmente pelos menores níveis de acúmulo dos compostos intermediários do metabolismo anaeróbio (ácidos voláteis) e dos compostos presentes nesse resíduo do processo de produção de biodiesel (metanol e óleo de soja não reagidos e biodiesel não separado).

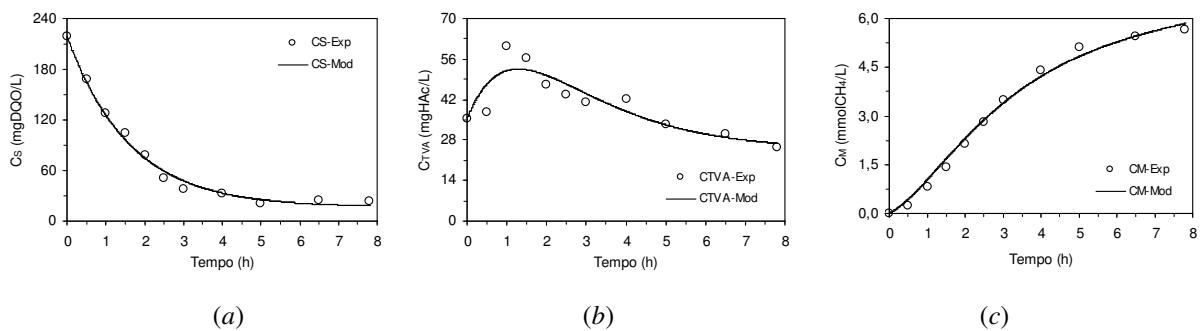
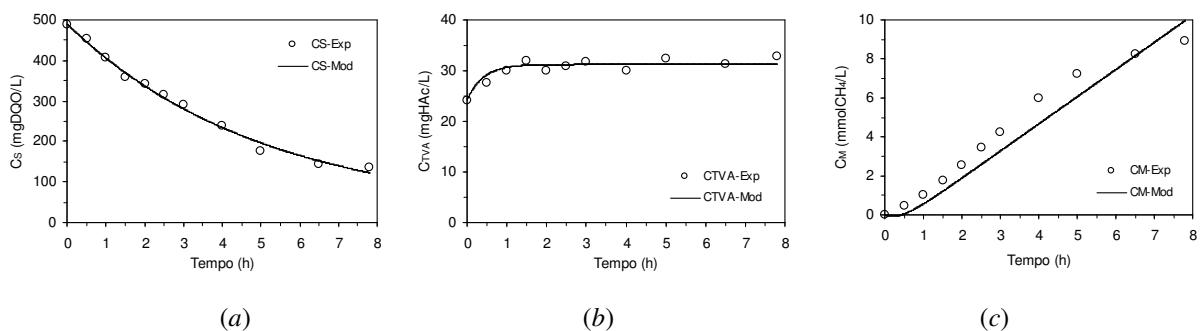
Assim, a análise cinética mostrou-se importante na determinação do tempo da batelada necessário para garantir uma boa qualidade do efluente em termos de concentração de matéria orgânica.

Outro modelo cinético, também de primeira ordem, denominado Modelo III, foi ajustado aos valores experimentais para as operações com concentração afluente de 500 a 2000 mgDQO/L e tempo de enchimento de 10 min (batelada). Nesse Modelo III considerou-se a existência de uma concentração residual tanto de matéria orgânica (C_{SR}), quanto de ácidos voláteis totais (C_{AVTR}).

A Tabela 4.14 apresenta os valores de C_{SR} , C_{AVTR} , parâmetros cinéticos (k_{1S} , k_{1AVT} , k_{2AVT} e k_{2M}) além do respectivo valor do quadrado do coeficiente de correlação (R^2). As Figuras 4.67 a 4.69 apresentam os resultados dos perfis de concentração de matéria orgânica (C_S), de concentração de ácidos voláteis totais (C_{AVT}) e de concentração de metano (C_M), comparando pontos experimentais e modelos ajustados.

Tabela 4. 14 – Resumo do ajuste cinético para as operações em batelada – Modelo III

C_{SAFL} (mgDQO/L)	k_{IS} (h ⁻¹)	k_{IAVT} (h ⁻¹)	k_{2AVT} (h ⁻¹)	k_{2M} (h ⁻¹)	C_{SRA} (mgDQO/L)	C_{AVTR} (mgHAc/L)	R^2
492 ± 16	0,62	0,21	0,68	0,040	16,3	24,8	0,961
1060 ± 60	0,20	$6,2 \cdot 10^{-5}$	2,5	0,326	24,3	31,2	0,963
1996 ± 135	0,24	0,02	0,01	0,020	449,5	62,0	0,978

**Figura 4. 67** – Perfil de (a) C_S , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 500 mgDQO/L e alimentação em batelada – Modelo III**Figura 4. 68** – Perfil de (a) C_S , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada – Modelo III

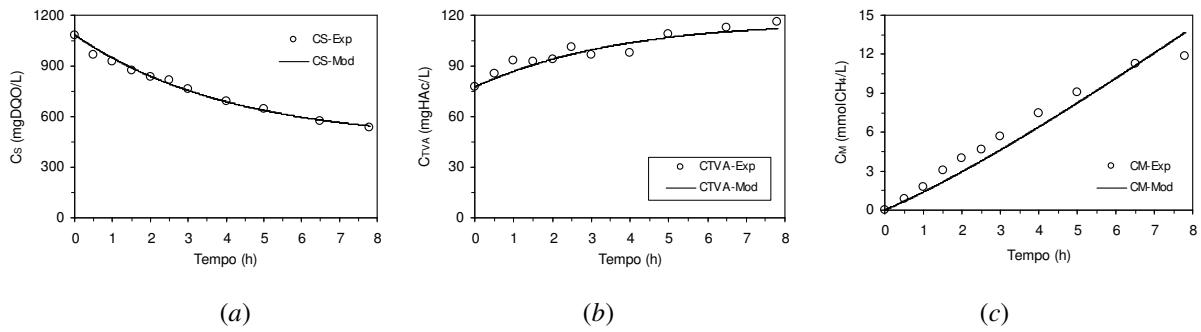


Figura 4.69 – Perfil de (a) C_s, (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada – Modelo III

Comparando-se os valores dos parâmetros cinéticos de primeira ordem e das concentrações residuais de matéria orgânica, obtidos pelo ajuste do Modelo II (Tabela 4.13) e do Modelo III (Tabela 4.14), pode-se observar que foram praticamente iguais para todas as condições estudadas, indicando que o modelo mais simples forneceu a possibilidade de interpretação dos resultados. Dessa forma, com relação ao substrato (k_{1S} , C_{SRA}), pode-se fazer para o Modelo III exatamente a mesma análise dos resultados efetuada para os Modelos I e II.

Quanto ao parâmetro cinético de consumo de matéria orgânica obtidos pelo ajuste dos valores experimentais de ácidos voláteis totais (k_{1AVT}), embora seja verificado nos perfis das Figuras 4.67b a 4.69b a tendência de que o aumento da concentração afluente estava levando ao acúmulo dos ácidos voláteis, indicando a aproximação do limite operacional do reator, o valor de k_{1AVT} do ensaio com concentração de alimentação de 1000 mgDQO/L ficou prejudicado pela presença de valores aproximadamente constantes, revelando uma limitação matemática desse modelo. Quanto ao parâmetro cinético de consumo de ácidos voláteis totais obtidos pelo ajuste dos valores experimentais de ácidos voláteis totais (k_{2AVT}), o mesmo comentário pode ser feito relativo à limitação do ajuste pela presença de valores aproximadamente constantes. Entretanto, para os valores obtidos nas condições com concentração afluente de 500 e 2000 mgDQO/L, existe uma relação direta entre os valores dos parâmetros k_{2AVT} e a tendência de acúmulo dos ácidos voláteis, que estaria indicando a aproximação do limite operacional do reator. Quanto ao parâmetro cinético de consumo de ácidos voláteis totais obtidos pelo ajuste dos valores experimentais de ácidos voláteis totais e de metano (k_{2M}), o mesmo comentário pode ser feito relativo à limitação do ajuste pela presença de valores aproximadamente constantes.

4.11. Perfis ao longo do ciclo de operação do ASBR em batelada alimentada

O Modelo III também foi utilizado para ajuste dos valores experimentais para as condições de operação com 1000 e 2000 mgDQO/L com alimentação em batelada alimentada durante 2 e 4 horas.

A Tabela 4.15 apresenta os valores de C_{SR} , C_{AVTR} , parâmetros cinéticos (k_{1S} , k_{1AVT} , k_{2AVT} e k_{2M}) além do respectivo valor do quadrado do coeficiente de correlação (R^2) e as Figuras 4.70 a 4.73 apresentam os resultados dos perfis de concentração de matéria orgânica (C_s), de concentração de ácidos voláteis totais (C_{AVT}) e de concentração de metano (C_M) comparando pontos experimentais e modelos ajustados. A Figura 4.74 mostra uma análise comparativa entre os pontos experimentais para os parâmetros cinéticos da Tabela 4.15.

Tabela 4. 15 – Resumo do ajuste cinético para as operações em batelada alimentada – Modelo III

C_{SAFL} (mgDQO/L)	k_{1S} (h^{-1})	k_{1AVT} (h^{-1})	k_{2AVT} (h^{-1})	k_{2M} (h^{-1})	C_{SR} (mgDQO/L)	C_{AVTR} (mgHAc/L)	R^2
1052 ± 59	0,18	0,02	0,13	0,07	47,2	0,00	0,867
1110 ± 70	0,50	0,03	0,14	0,10	108,0	0,00	0,932
2033 ± 87	0,47	0,01	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,05	467,4	30,4	0,936
1956 ± 181	0,70	0,02	0,00	0,09	423,4	65,8	0,901

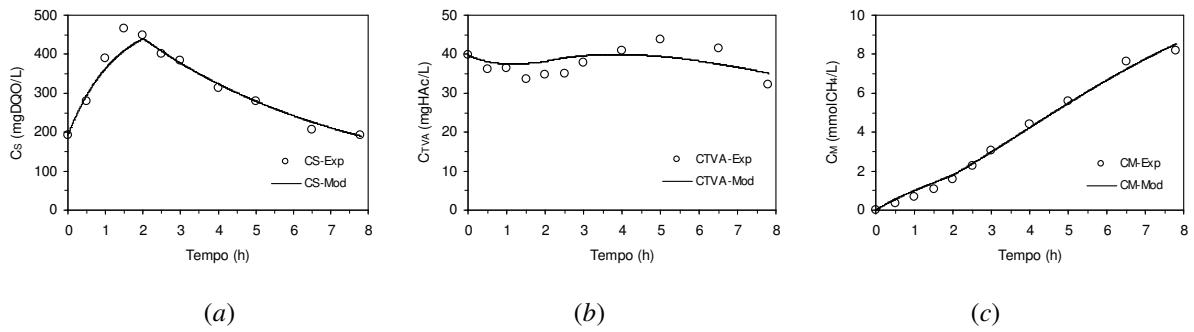


Figura 4.70 – Perfil de (a) C_S , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas – Modelo III

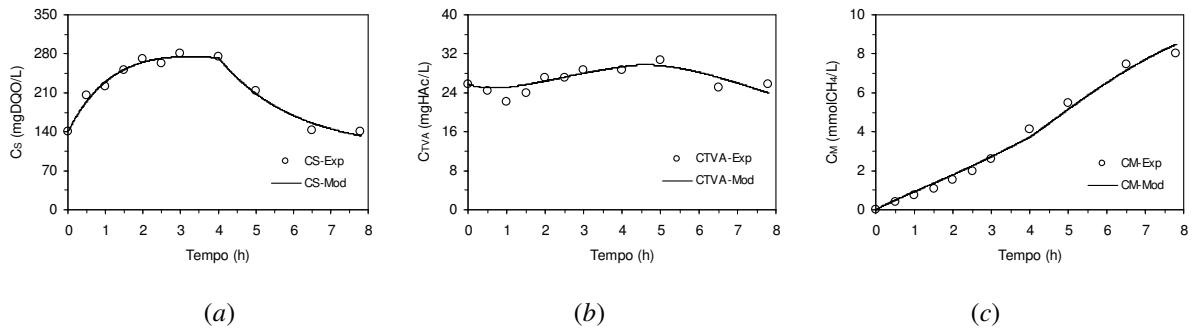


Figura 4.71 – Perfil de (a) C_S , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas – Modelo III

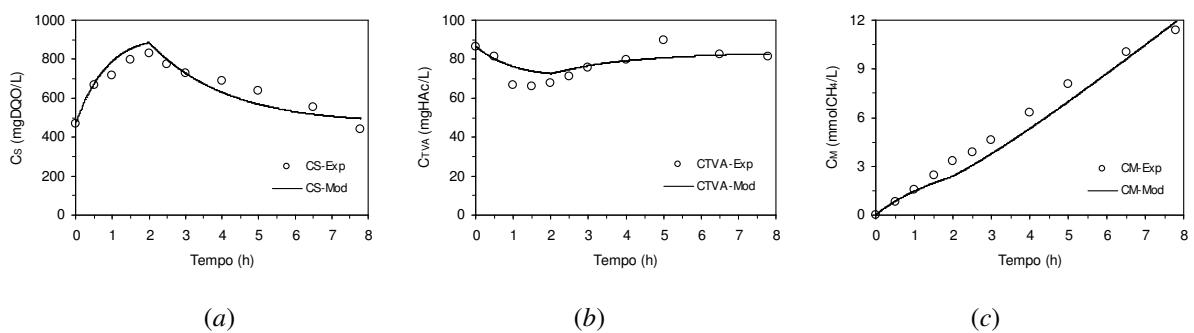


Figura 4.72 – Perfil de (a) C_S , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas – Modelo III

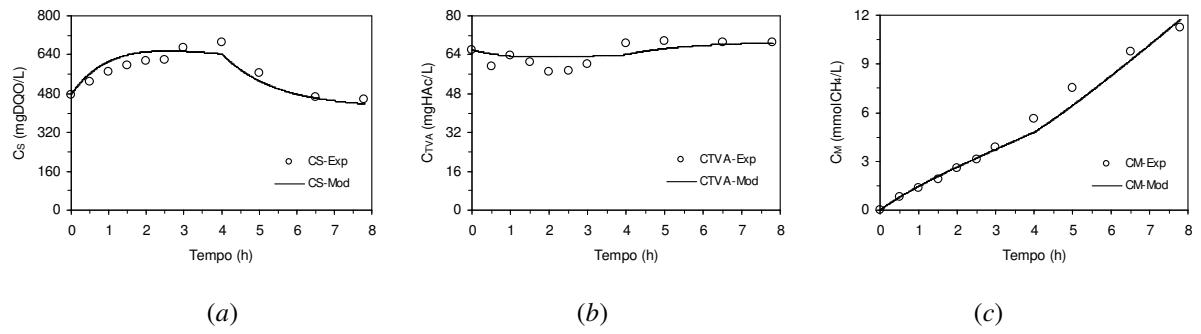


Figura 4.73 – Perfil de (a) C_s , (b) C_{AVT} e (c) C_M na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas – Modelo III

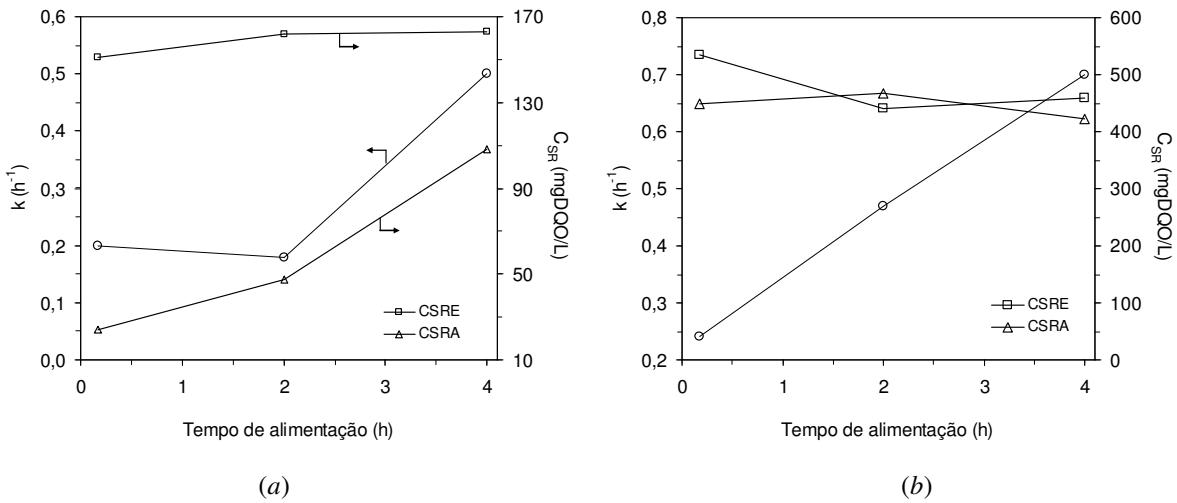


Figura 4.74 – Parâmetro cinético de primeira ordem e concentração residual (C_{SRE} experimental e C_{SRA} ajustada) de matéria orgânica em função do tempo de alimentação de 10 minutos, 2 e 4 horas para as condições com (a) 1000 mgDQO/L e (b) 2000 mgDQO/L

Comparando-se a operação com concentração afluente de 1000 mgDQO/L nas quais a alimentação foi realizada em batelada e batelada alimentada (Tabelas 4.14 e 4.15 e Figura 4.74), observa-se que o parâmetro cinético k_{1S} (que quantifica o consumo de matéria orgânica e é ajustado pelos dados de matéria orgânica) foi praticamente o mesmo para a batelada alimentada de 2 horas e aumentou para a batelada alimentada de 4 horas. Assim, pode-se concluir que embora a eficiência na condição de final de ciclo tenha sido a mesma para os três tempos de enchimento, a operação em batelada alimentada de 4 horas atinge esse patamar de estabilidade final em um menor intervalo de tempo, mostrando que a alimentação gradual pode apresentar a vantagem de uma possível redução no tempo de ciclo (Figuras 4.68a, 4.70a e 7.71a) além de reduzir o valor máximo de concentração de matéria orgânica alcançado ao longo do ciclo dentro do reator. Novamente, os parâmetros cinéticos obtidos pelos perfis de concentração de ácidos voláteis tiveram a sua análise comprometida, devido ao comportamento dos valores obtidos, que não apresentaram uma tendência definida em função da proximidade dos valores.

Comparando-se a operação com concentração afluente de 2000 mgDQO/L nas quais a alimentação foi realizada em batelada e batelada alimentada (Tabelas 4.14 e 4.15 e Figura 4.74), observa-se que o parâmetro cinético k_{1S} (que quantifica o consumo de matéria orgânica e é ajustado pelos dados de matéria orgânica) foi superior para a batelada alimentada de 2 e 4 horas. Assim, pode-se concluir que maiores tempos de enchimento favorecem o consumo de matéria orgânica para concentrações afluentes maiores, ou seja, nas condições em que o

acúmulo de intermediários da digestão anaeróbio é maior. Assim, nesse caso além de se obter uma concentração na condição de final de ciclo menor, obteve-se uma redução no valor máximo de concentração de matéria orgânica alcançado ao longo do ciclo dentro do reator (Figuras 4.69a, 4.72a e 7.73a). Novamente, os parâmetros cinéticos obtidos pelos perfis de concentração de ácidos voláteis tiveram a sua análise comprometida, devido ao comportamento dos valores obtidos, que não apresentaram uma tendência definida em função da proximidade dos valores.

As Figuras 4.75 e 4.76 mostram os perfis de concentração de matéria orgânica e de ácidos voláteis totais para as estratégias de alimentação estudadas nesse trabalho como forma de ajudar a reforçar o que foi exposto anteriormente.

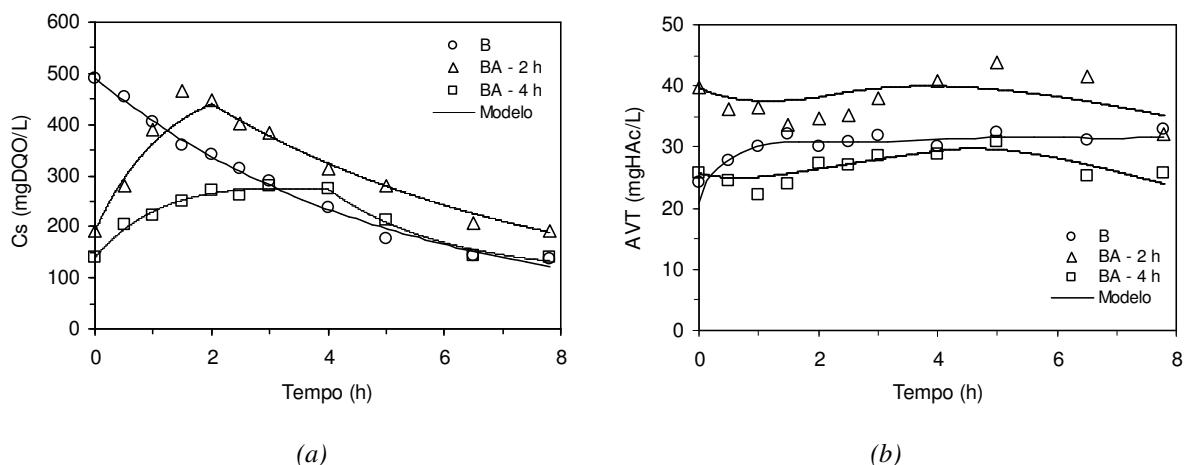


Figura 4.75 – Perfis de Cs (a) e de AVT (b) para as condições com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada (B), em batelada alimentada durante: 2 h (BA – 2 h) e 4 h (BA – 4 h)

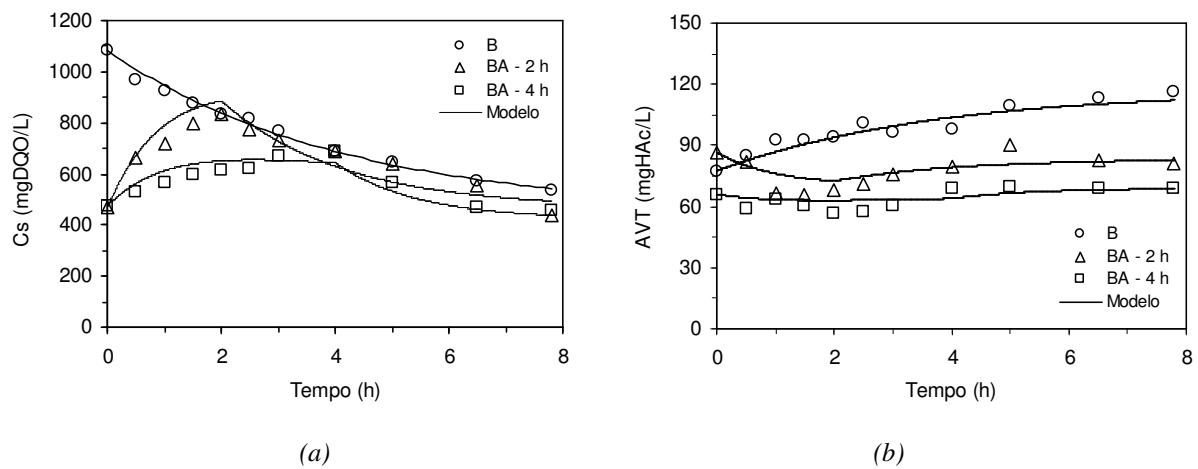


Figura 4.76 – Perfis de Cs (a) e de AVT (b) para as condições com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada (B), em batelada alimentada durante: 2 h (BA – 2 h) e 4 h (BA – 4 h)

5. CONCLUSÕES

A seguir são mostradas as principais conclusões referentes ao estudo do reator anaeróbio de 5 litros operado em batelada seqüencial (ASBR) em ciclos de 8 horas contendo biomassa granulada e agitação mecânica de 50 rpm a 30°C, tratando por ciclo 2 litros de efluente do processo de produção de biodiesel, o qual foi submetido a oito diferentes condições experimentais em termos de concentração afluente (500, 1000, 2000 e 3000 mgDQO/L) e de diferentes tempos de enchimento (batelada de 10 min e batelada alimentada de 2 e 4 horas seguida de batelada).

Na primeira fase do estudo (4 primeira condições), o ASBR foi operado em batelada (tempo de alimentação de 10 min, ou seja, uma relação entre o tempo de enchimento e o tempo total de ciclo de 0,02) com o objetivo de verificar qual seria a máxima concentração afluente e, consequentemente, a maior carga orgânica (volumétrica e/ou específica) possível de ser aplicada na qual o sistema apresentasse estabilidade e eficiência.

Assim, a eficiência de remoção de matéria orgânica foi de 95, 85 e 73% para os ensaios com concentração afluente de 500, 1000 e 2000 mgDQO/L, para os quais a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 0,60 1,29 e 2,44 gDQO/L.d, respectivamente. Nessas condições, foi necessário suplementar a alcalinidade do afluente com 500, 1500 e 2500 mgNaHCO₃. As concentrações de ácidos voláteis totais do efluente foram de 27, 41 e 141 mgHAc/L e a carga orgânica volumétrica removida foi de 0,57, 1,10 e 1,78 gDQO/L.d

Não foi possível obter estabilidade operacional para concentração de 3000 mgDQO/L, ou seja, a carga orgânica de 3,82 gDQO/L.d ficou acima da capacidade máxima de operação do ASBR. Nessa condição foi verificada a suplementação da alcalinidade do afluente em até 8000 mgNaHCO₃, sendo obtido uma concentração de ácidos voláteis totais acima de 336 mgHAc/L, não sendo efetiva o aumento a suplementação de alcalinidade do afluente.

Na segunda fase do estudo (4 condições seguintes), a concentração do afluente foi mantida em 1000 e 2000 mgDQO/L, sendo avaliada a influência do tempo de enchimento sobre a eficiência e estabilidade do sistema, ou seja, o objetivo foi o estudo da estratégia de alimentação, o qual constou em manter o mesmo volume de afluente tratado por ciclo, mas alterando-se o tempo de enchimento do reator, passando de uma operação em batelada com tempo de enchimento de 10 minutos, para uma operação em batelada alimentada com tempo de enchimento de 2 ou 4 horas, ou seja, para uma razão entre o tempo de enchimento e o tempo total de ciclo (8 horas) de 25 e 50%, respectivamente.

A eficiência de remoção de matéria orgânica foi de 85% para os ensaios com concentração afluente de 1000 mgDQO/L e tempos de enchimento de 2 e 4 horas, e de 80 e 77% para os ensaios com concentração afluente de 2000 mgDQO/L e tempos de enchimento de 2 e 4 horas, respectivamente. Nesses ensaios, a carga orgânica volumétrica aplicada foi de 1,27, 1,33, 2,44 e 2,36 gDQO/L.d, respectivamente, sendo necessário suplementar a alcalinidade do afluente com 1500 e 3000 mgNaHCO₃ para os ensaios com 1000 e 2000 mgDQO/L, respectivamente, para os quais as concentrações de ácidos voláteis totais do efluente ficaram entre 36-30 e 85-90 e as cargas orgânicas volumétricas removida ficaram entre 1,08-1,13 e 1,95-1,82 gDQO/L.d. Dessa forma, foi possível verificar que a eficiência de remoção foi melhorada com o aumento do tempo de enchimento, concluindo que a alimentação gradual melhorou a remoção e suavizou os perfis de matéria orgânica e ácidos voláteis ao longo do ciclo.

A relação entre volume de metano formado e o consumo de matéria orgânica ficou entre 78-96 mLCH₄-CNTP/gDQO, sendo que a composição média do biogás em termos de metano ficou em 70%, admitindo apenas metano e dióxido de carbono nessa composição do biogás.

Um modelo cinético de primeira ordem foi ajustado aos valores experimentais obtidos em duplicata, o qual considerava o consumo de matéria orgânica, produção e consumo de ácidos voláteis totais e produção de metano. Nesse modelo foi considerada a existência de uma concentração residual tanto de matéria orgânica, quanto de ácidos voláteis totais. O ajuste foi feito para as condições com 500 a 2000 mgDQO/L e tempo de enchimento de 10 minutos (batelada) e também com 1000 e 2000 mgDQO/L e tempo de enchimento de 2 e 4 horas (batelada alimentada). A análise cinética conseguiu explicar o comportamento dos ensaios em batelada, mostrando-se importante na determinação do tempo de batelada necessário para garantir uma boa qualidade do efluente em termos de concentração de matéria orgânica. Além disso, foi possível distinguir as eficiências na condição de final de ciclo e ao longo do ciclo, por exemplo, mesmo que as eficiências de remoção tenham aproximadamente as mesmas para os três tempos de enchimento, a operação em batelada alimentada de 4 horas atingiu esse patamar de estabilidade final em um intervalo de tempo menor, mostrando que a alimentação gradual pode apresentar a vantagem de uma possível redução no tempo de ciclo, além de reduzir o valor máximo de concentração de matéria orgânica e de ácidos voláteis totais alcançados ao longo do ciclo dentro do reator.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albanez, R.; Canto, C.S.A.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2009) Feasibility of a sequencing reactor operated in batch and fed-batch mode applied to nitrification and denitrification processes. *Revista de Química Teórica Y Aplicada - Afinidad*, **66**, 539, 44-55.
- Angenent, L.T.; Sung, S.; Raskin, L. (2002) Methanogenic population dynamics during startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste. *Water Research*, **36**, 4648-4654.
- Bagley, D. M. e Brodkorb, T.S. (1999) Modeling microbial kinetics in an anaerobic sequencing batch reactor – model development and experimental validation. *Water Environmental Research*, **71**, 1320-1332.
- Bergamo, C.M.; Monaco, R.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2009) Effects of temperature at different organic loading levels on the performance of a fluidized-bed anaerobic sequencing batch bioreactor. *Chemical Engineering and Processing*, **48**, 789-796.
- Bezerra, R.A.; Canto, C.S.A.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2009) Effect of specific feed volume on the performance of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) with circulation treating different wastewaters under different organic loads. *Revista de Química Teórica Y Aplicada – Afinidad*, **66**, 544.
- Bezerra, R.A.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2009) Effects of feed time, organic loading and shock loads in the anaerobic whey treatment by an AnSBBR with circulation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **157**, 140-158.
- Borges, A.C.; Siman, R.R.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E.; Borzani, W. (2004) Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times. *Water Science and Technology*, **49**, 311-318.
- Bouallagui, H.; Lahdheb, H.; Ben Romdan, E.; Rachdi, B.; Hamdi M. (2009) Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *Journal of Environmental Management*, **90**, 1844-1849.
- Brito, A.G.; Rodrigues, A.C.; Melo, F.L. (1997) Feasibility of a pulsed sequencing batch reactor with an anaerobic aggregated biomass for the treatment of low strength wastewaters. *Water Science and Technology*, **35**, 193-198.

- Camargo, E.F.M.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Borzani, W. (2002) Treatment of low-strength wastewater using immobilized biomass in a sequencing batch external loop reactor: influence of the medium superficial velocity on the stability and performance. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **19**, 267-275.
- Canto, C.S.A.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2008a) Effect of ammonia load on efficiency of nitrogen removal in an SBBR with liquid-phase circulation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **25**, 275-289.
- Canto, C.S.A.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2008b) Feasibility of nitrification/denitrification in a sequential batch biofilm reactor with liquid circulation applied to post-treatment. *Bioresource Technology*, **99**, 644-654.
- Chebel, F.X.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2006) Analysis of performance of an anaerobic sequential batch reactor submitted to increasing organic load with different influent concentrations and cycle lengths. *Journal of Applied Biochemistry and Biotechnology*, **133**, 171-187.
- Cheong, D.Y.; Hansen, C.L. (2008) Effect of feeding strategy on the stability of anaerobic sequencing batch reactor responses to organic loading conditions. *Bioresource Technology*, **99**, 5058-5068.
- Chernicharo, C.A.L. (1997) *Reatores Anaeróbios. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. DESA/UFMG, Belo Horizonte.
- Cubas, S.A.; Foresti, E.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M. (2004) Influence of liquid-phase mass transfer on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Biochemical Engineering Journal*, **17**, 99-105.
- Dague, R.R.; Habben, C.E.; Pidaparti, S.R. (1992) Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, **26**, 2429-2432.
- Damasceno, L.H.S.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2007) Effects of feeding time and organic loading in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating diluted whey. *Journal of Environmental Management*, **85**, 927-935.
- Damasceno, L.H.S.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2008) Effect of mixing mode on the behavior of an ASBBR with immobilized biomass in the treatment of cheese whey. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **25**, 291-298.
- Dilallo, R. e Albertson, O.E. (1961) Volatile acids by direct titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **3**, 356-365.

- Dugba, P.N.; Zhang, R. (1999) Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems – thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology*, **68**, 225-233.
- Fernandes, L.; Kennedy, K.J.; Ning, Z. (1993) Dynamic modeling of substrate degradation in sequencing batch anaerobic reactors (SBAR). *Water Research*, **27**, 1619-1628.
- Friedl, G.F.; Mockaitis, G.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2009) AnSBBR applied to organic matter and sulfate removal: interaction effect between feed strategy and COD/sulfate ratio. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **159**, 95-109.
- Ito, T.; Nakashimada, Y.; Senba, K.; Matsui, T.; Nishio, N. (2005) Hydrogen and ethanol production from glycerol containing wastes discharges after biodiesel manufacturing process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **100**, 260-265.
- Kennedy, K.J.; Sanchez, W.A.; Hamoda, M.F.; Droste, R.L. (1991) Performance of anaerobic sludge blanket sequencing batch reactors. *Research Journal of Water Pollution Control Federation*, **63**, 75-83.
- Lehninger, A.L.; Nelson, D.L.; Cox, M.M. (1995) *Princípios de Bioquímica*. 2a Ed. Trad. A.A. Simões e W.R.N. Lodi Sarvier, São Paulo.
- Massé, D.I.; Masse, L. (2000) Treatment of slaughterhouse wastewater in anaerobic sequencing batch reactors. *Canadian Agricultural Engineering*, **42**, 131-137.
- Michelan, R.; Zimmer, T.R.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Moraes, D.; Zaiat, M.; Foresti E. (2009) Effect of impeller type and mechanical agitation on the mass transfer and power consumption aspects of ASBR operation treating synthetic wastewater. *Journal of Environmental Management*, **90**, 1357-1364.
- Moreira, M.B.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2008) Influence of organic shock loads in an ASBBR treating synthetic wastewater with different concentration levels. *Bioresource Technology*, **99**, 3256-3266.
- Ndegwa, P.M.; Hanilton, D.W.; Lalman, J.A.; Cumba, H.J (2005) Optimization of anaerobic sequencing batch reactors treating dilute swine slurries. *Transactions of the ASAE*, **48**, 1575-1583.
- Ndon, U.J.; Dague, R.R. (1997) Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor treatment of low-strength wastewater. *Water Research*, **31**, 2455-2466.
- Ng, W.J. (1989) A sequencing batch anaerobic reactor for treating piggery wastewater. *Biological Wastes*, **28**, 39-51.

- Nishio, N.; Nakashimada, Y. (2007) Recent development of digestion process for energy recovery from wastes. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **103**, 105-112.
- Noophan, P.L.; Sripiboon, S.; Damrongsri, M.; Munakata-Marr, J. (2009) Anaerobic ammonium oxidation by *Nitrosomonas* spp. and anammox bacteria in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management*, **90**, 967-972.
- Oliveira, D.S.; Prinholato, A.C.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2009) AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: effect of organic load and fill time. *Journal of Environmental Management*, **90**(10): 3070-3081.
- Oliveira, R.P.; Ghilardi, J.A.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti, E. (2008) Anaerobic sequencing batch biofilm reactor applied to automobile industry wastewater treatment: volumetric loading rate and feed strategy effects. *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 1380-1389.
- Orra, A.A.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Foresti, E.; Zaiat, M. (2004) Effects of feeding strategies on the performance of an anaerobic discontinuous reactor containing immobilized biomass with circulation system for liquid-phase mixing. *Water Science and Technology*, **49**, 303-310.
- Perry, R.H. & Green, D.W. (1997) *Chemical Engineers' Handbook*. 7th Ed. McGraw-Hill, New York.
- Pinheiro, D.M.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat, M.; Foresti E. (2008) Fluidized ASBR treating synthetic wastewater: effect of recirculation velocity. *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 184-191.
- Pinho, S.C.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Foresti, E.; Zaiat, M. (2004) Influence of the agitation rate on the treatment of partially soluble wastewater in anaerobic sequencing batch biofilm reactor. *Water Research*, **38**, 4117-4124.
- Pinho, S.C.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Foresti, E.; Zaiat, M. (2005) Feasibility of treating partially soluble wastewater in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) with mechanical stirring. *Bioresource Technology*, **96**, 517-519.
- Ramos, A.C.T.; Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Zaiat (2003) Mass transfer improvement of a fixed-bed anaerobic sequencing batch reactor with liquid-phase circulation. *Journal of Science and Technology of the Americas- INTERCIENCIA*, **28**, 214-219.

- Ripley, L.E.; Boyle, W.C.; Converse, J.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digester of high-strength wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **58**, 406-411.
- Rodrigues, J.A.D.; Pinto, A.G.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Gedraite, R. (2004) Enhancement of the performance of an anaerobic sequencing batch reactor treating low strength wastewater through implementation of a variable stirring rate program. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **21**, 423-434.
- Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Camargo, E.F.M.; Zaiat, M. (2003). Influence of agitation rate on the performance of an anaerobic sequencing batch reactor containing granulated biomass treating low-strength wastewater. *Advances in Environmental Research*, **7**, 405-410.
- Sabourin-Provost, G.; Hallenbeck, P.C. (2009) High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. *Bioresource Technology*, **100**, 3513–3517.
- Sahinkaya, E.; Dilek, F.B. (2007) Effect of feeding time on the performance of a sequencing batch reactor treating a mixture of 4-CP and 2,4-DCP. *Journal of Environmental Management*, **83**, 427-436.
- Shizas, I.; Bagley, D.M. (2002) Improving anaerobic sequencing batch reactor performance by modifying operational parameters. *Water Research*, **36**, 363-367.
- Sirianuntapiboon, S.; Chairattanawan, K.; Surasinanant, P. (2007a) Some properties of a sequencing batch reactor for treatment of wastewater containing thiocyanate compounds. *Journal of Environmental Management*, **85**, 330-337.
- Sirianuntapiboon, S.; Sadahiro, O.; Salee, P. (2007b) Some properties of a granular activated carbon-sequencing batch reactor (GAC-SBR) system for treatment of textile wastewater containing direct dyes. *Journal of Environmental Management*, **85**, 162-170.
- Sperling, M.V. (1996a) *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*. 2a edição, DESA/UFMG, Belo Horizonte.
- Sperling, M.V. (1996b) *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos*. 2a edição, DESA/UFMG, Belo Horizonte.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995) APHA, AWWA, WPCF. 19th edition, American Public Health Association, Washington.

- Suehara, K.; Kawamoto, Y.; Fujii, E.; Kohda, J.; Nakano, Y.; Yano, T. (2005) Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **100**, 437–442.
- Suthaker, S.; Polprasert, C.; Droste, R.L. (1991) Sequencing batch anaerobic reactors for treatment of a high-strength organic wastewater. *Water Science and Technology*, **23**, 1249-1257.
- Xiangwen, S.; Dangcong, P.; Zhaohua, T.; Xinghua, J. (2008) Treatment of brewery wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). *Bioresource Technology*, **99**, 3182–3186.
- Yang, Y.; Tsukahara, K.; Sawayama, S. (2008) Biodegradation and methane production from glycerol-containing synthetic wastes with fixed-bed bioreactor under mesophilic and thermophilic anaerobic conditions. *Process Biochemistry*, **43**, 362–367.
- Yazdani S.S.; Gonzalez, R. (2007) Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Biotechnology*, **18**, 213–219.
- Zaiat, M.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Camargo, E.F.M.; Borzani, W. (2001). Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **55**, 29-35.
- Zimmer, T.R.; Michelan, R.; Canto, C.A.S.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M. (2008) Feed strategy study of a mechanically stirred anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) equipped with a draft tube applied to whey treatment. *Brazilian Journal of Food Technology*, **11**, 288-298.

ANEXO I - Variáveis Monitoradas da Água Residuária

(a) Operação do ASBR com 500 mgDQO/L

Tabela I.1 – Concentração de substrato (C_{AF}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT) e a bicarbonato (AB), relação (AI/AP) e concentração de ácidos voláteis totais (AVT) do afluente na operação com 500 mgDQO/L e alimentação em batelada

Meio nº	C_{AF}	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	635,1	-	-	-	-	-	-	-
2	657,9	8,53	951,1	208,6	1159,7	0,22	1104,1	78,3
3	691,2	8,67	1024,1	132,5	1156,6	0,13	1128,8	39,2
4	696,9	8,65	975,6	138,1	1113,7	0,14	1107,0	9,4
5	600,8	8,25	856,0	282,3	1138,2	0,33	1122,5	22,2
6	495,0	8,25	1052,3	273,7	1326,0	0,26	1308,2	25,1
7	492,4	8,31	1042,5	272,4	1314,9	0,26	1296,0	26,6
8	505,5	8,31	368,9	104,2	473,1	0,28	451,2	30,8
9	502,6	8,36	330,6	75,7	406,3	0,23	388,6	25,0
10	476,7	8,39	320,8	78,0	398,7	0,24	380,3	25,9
11	506,1	8,32	342,5	65,9	408,4	0,19	385,1	32,7
12	478,5	8,28	331,7	74,6	406,3	0,22	385,4	29,6
13	544,9	8,28	342,7	62,7	405,4	0,18	376,9	40,1
14	491,1	8,26	329,7	77,5	407,2	0,24	384,1	32,5
15	495,0	8,42	346,8	62,7	409,5	0,18	392,2	24,3
16	483,4	8,20	355,9	57,3	413,3	0,16	389,8	33,1
17	490,1	8,35	347,6	62,7	410,4	0,18	388,2	31,2
18	485,1	-	-	-	-	-	-	-
19	495,2	-	-	-	-	-	-	-
20	488,1	-	-	-	-	-	-	-
21/22*	485,6	-	-	-	-	-	-	-
23	478,0	8,35	357,9	65,2	423,1	0,18	387,7	49,8
24	476,0	8,63	95,3	20,2	115,6	0,21	90,9	34,7

Unidades: C_{AF} = mgDQO/L; AP, AI, AT e AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L; *valor médio

Tabela I.2 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST) e em suspensão voláteis (SSV) do afluente na operação com 500 mgDQO/L e alimentação em batelada

Meio nº	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
12	828	618	34	34
14	912	486	56	50
18	886	482	50	50
20	872	580	52	42
24	856	492	48	42

(b) Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L

Tabela I.3 – Concentração de substrato (C_{AF}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT) e a bicarbonato (AB), relação (AI/AP) e concentração de ácidos voláteis totais (AVT) do afluente na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Meio nº	C_{AF}	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	952,0	-	-	-	-	-	-	-
2	979,6	8,63	388,1	52,3	440,5	0,13	392,8	67,1
3	982,4	8,64	355,0	61,7	416,7	0,17	387,3	41,4
4	987,9	8,66	354,7	77,1	431,8	0,22	407,0	35,0
5	956,8	8,67	329,3	71,3	400,6	0,22	370,4	42,5
6	972,2	8,86	353,7	60,0	413,6	0,17	386,6	38,0
7	967,1	8,78	353,7	61,0	414,7	0,17	384,0	43,1
8	982,2	8,73	346,1	62,4	408,5	0,18	379,5	40,8
9	1001,9	8,70	345,4	72,3	417,8	0,21	391,3	37,2
10	1021,3	8,70	346,8	70,6	417,4	0,20	386,0	44,2
11	1033,4	8,70	353,0	66,1	419,1	0,19	387,8	44,2
12	972,8	8,89	351,3	61,3	412,6	0,17	383,0	41,6
13	939,9	8,80	343,0	67,9	410,9	0,20	383,1	39,2
14	963,4	8,66	342,4	65,1	407,5	0,19	386,9	28,9
15	958,6	8,68	469,2	109,7	578,8	0,23	560,3	26,1
16	993,6	8,73	492,8	97,7	590,5	0,20	569,5	29,6
17	966,8	8,70	500,0	96,0	596,0	0,19	576,7	27,1
18	1029,8	8,78	508,9	91,5	600,4	0,18	577,3	32,6
19	1026,2	8,82	501,0	191,9	692,9	0,38	664,6	39,9
20	1062,1	8,78	531,5	69,9	601,4	0,13	580,7	29,3
21	1060,3	8,74	600,4	96,0	696,4	0,16	676,8	27,5
22	1012,1	8,74	600,4	96,0	696,4	0,16	676,8	27,5
23	1030,4	8,82	501,0	191,9	692,9	0,38	664,6	39,9
24	997,4	8,78	531,5	69,9	601,4	0,13	580,7	29,3
25/26*	1030,7	-	-	-	-	-	-	-
27	976,3	-	-	-	-	-	-	-
28	1090,0	8,67	840,3	159,4	999,7	0,19	971,5	39,7
29	1033,7	8,64	878,6	130,1	1008,7	0,15	985,3	33,1
30	1038,2	8,66	857,6	145,5	1003,1	0,17	974,6	40,2
31	1029,0	-	-	-	-	-	-	-
32	1068,7	-	-	-	-	-	-	-
33	1067,3	8,63	854,1	192,4	1046,5	0,23	1011,3	49,6
34	1076,8	-	-	-	-	-	-	-
35	1066,5	8,56	889,1	170,7	1059,8	0,19	1022,4	52,6
36	981,5	8,48	821,2	224,5	1045,8	0,27	1024,3	30,3
37	1135,9	8,49	834,5	191,0	1025,5	0,23	1002,7	32,1
38	1209,7	-	-	-	-	-	-	-

Unidades: C_{AF} = mgDQO/L; AP, AI, AT e AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L; *valor médio

Tabela I.4 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST) e em suspensão voláteis (SSV) do afluente na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Meio nº	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
7	1050	604	134	74
9	1096	784	76	56
13	1144	758	128	86
15	1364	684	104	60
19	1278	796	118	44
28	1326	602	110	52

(c) Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L

Tabela I.5 – Concentração de substrato (C_{AF}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT) e a bicarbonato (AB), relação (AI/AP) e concentração de ácidos voláteis totais (AVT) do afluente na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Meio nº	C_{AF}	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	2306,1	8,56	1386,5	281,2	1667,7	0,20	1626,6	57,9
2	2334,9	8,58	1342,4	300,8	1643,2	0,22	1605,1	53,7
3	2009,6	8,62	1165,4	233,1	1398,5	0,20	1368,8	41,8
4	1954,4	8,45	1141,0	243,9	1385,0	0,21	1354,2	43,4
5	1961,0	8,49	1157,3	252,1	1409,4	0,22	1378,8	43,0
6	1975,8	8,50	1151,9	254,8	1406,6	0,22	1375,1	44,4
7	1958,3	8,56	1187,1	257,5	1444,6	0,22	1408,8	50,4
8	1967,6	8,55	1162,7	238,5	1401,2	0,21	1366,4	49,0
9	2040,2	8,51	1192,5	216,8	1409,4	0,18	1374,0	49,7
10	1751,5	8,61	1067,9	216,8	1284,7	0,20	1263,8	29,4
11	1861,5	8,64	1168,1	216,8	1385,0	0,19	1364,0	29,5
12	2005,9	8,55	1143,7	271,0	1414,8	0,24	1388,6	36,9
13	1956,0	8,42	1132,9	276,5	1409,4	0,24	1371,6	53,1
14	2008,0	8,41	1122,1	268,3	1390,4	0,24	1354,2	51,0
15	2244,0	8,72	1211,5	216,8	1428,3	0,18	1408,1	28,4
16	1924,0	8,45	1146,5	257,5	1403,9	0,22	1372,0	44,9
17	1984,0	-	-	-	-	-	-	-
18	1892,0	-	-	-	-	-	-	-
19	1904,0	8,60	1162,7	254,8	1417,5	0,22	1387,9	41,6
20	1988,0	-	-	-	-	-	-	-
21	1876,0	8,50	1292,3	298,0	1590,3	0,23	1556,8	47,2
22	1940,0	-	-	-	-	-	-	-
23	2040,0	-	-	-	-	-	-	-
24	1936,0	8,55	1317,0	277,9	1595,0	0,21	1563,8	43,9
25	1892,0	-	-	-	-	-	-	-
26	1824,0	8,40	1334,0	307,3	1641,3	0,23	1603,7	52,9
27	2264,0	-	-	-	-	-	-	-
28	2132,0	-	-	-	-	-	-	-
29	1925,0	8,63	1354,1	324,2	1678,3	0,24	1641,4	52,0
30	1971,0	8,63	1420,5	265,6	1686,0	0,19	1648,0	53,6
31	2044,8	8,46	1292,3	319,6	1611,9	0,25	1583,2	40,4

Unidades: C_{AF} = mgDQO/L; AP, AI, AT e AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela I.6 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST) e em suspensão voláteis (SSV) do afluente na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Meio nº	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
2	2918	1304	136	110
8	2738	1158	96	94
10	2806	1206	80	78
14	2848	1224	108	94
16	2970	1344	140	118
20	2792	1148	118	82
22	3044	1328	92	66

(d) Operação do ASBR com 3000 mgDQO/L

Tabela I.7 – Concentração de substrato (C_{AF}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT) e a bicarbonato (AB), relação (AI/AP) e concentração de ácidos voláteis totais (AVT) do afluente na operação com 3000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Meio nº	C_{AF}	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	3283,8	8,48	2251,2	555,8	2807,0	0,25	2765,5	58,5
2	2280,0	8,50	1306,2	262,5	1568,7	0,20	1534,8	47,8
3	2800,8	-	-	-	-	-	-	-
4	3111,9	8,43	2289,8	541,9	2831,7	0,24	2791,3	56,9
5	3505,3	8,38	2292,8	548,1	2841,0	0,24	2798,9	59,2
6	3314,4	8,49	2265,0	509,5	2774,6	0,22	2736,8	53,1
7	2880,0	8,44	3012,3	662,4	3674,7	0,22	3630,6	62,1
8	2807,9	-	-	-	-	-	-	-
9	3466,3	8,35	4156,4	827,6	4984,0	0,20	4937,3	65,8

Unidades: C_{AF} = mgDQO/L; AP, AI, AT e AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela I.8 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST) e em suspensão voláteis (SSV) do afluente na operação com 3000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Meio nº	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
9	7072	1652	262	202

(e) Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tabela I.9 – Concentração de substrato (C_{AF}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT) e a bicarbonato (AB), relação (AI/AP) e concentração de ácidos voláteis totais (AVT) do afluente na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Meio nº	C_{AF}	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	961,7	-	-	-	-	-	-	-
2	982,0	-	-	-	-	-	-	-
3	945,7	-	-	-	-	-	-	-
4	914,2	8,47	809,3	210,2	1019,5	0,26	1004,8	20,6
5	932,2	-	-	-	-	-	-	-
6	952,9	8,41	819,8	178,7	998,5	0,22	981,0	24,6
7	1084,0	8,47	824,0	180,8	1004,8	0,22	986,9	25,2
8	1084,9	8,46	811,4	177,6	989,0	0,22	965,7	32,8
9	943,5	-	-	-	-	-	-	-
10	1141,2	8,43	824,0	178,7	1002,7	0,22	964,3	54,0
11	1121,8	-	-	-	-	-	-	-
1	1078,2	8,31	815,6	183,9	999,5	0,23	979,2	28,6
2	1040,1	8,44	824,0	176,6	1000,6	0,21	979,6	29,5
3	1079,4	8,38	801,9	189,2	991,1	0,24	969,3	30,7
4	1199,0	-	-	-	-	-	-	-
5	984,0	8,47	865,0	166,1	1031,0	0,19	1009,8	29,9
6	1012,9	-	-	-	-	-	-	-
7	1065,1	8,48	847,1	162,9	1010,0	0,19	986,4	33,3
8	1081,0	-	-	-	-	-	-	-
9	1054,7	8,52	868,1	153,4	1021,6	0,18	999,4	31,3
10	1050,6	8,15	1051,0	185,0	1236,0	0,18	1209,5	37,3
11	954,6	-	-	-	-	-	-	-
12	950,1	-	-	-	-	-	-	-
13	1102,7	-	-	-	-	-	-	-
14	1094,3	-	-	-	-	-	-	-
15	1071,6	8,60	852,4	141,9	994,2	0,17	977,3	23,8
16	1050,2	8,46	793,5	176,0	969,5	0,22	949,6	28,1
17	999,4	8,53	785,6	197,1	982,7	0,25	965,8	23,7
18	1059,7	8,50	806,6	183,9	990,6	0,23	968,5	31,0

Unidades: C_{AF} = mgDQO/L; AP, AI, AT e AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L * Meios 1 a 11: operação com alimentação em batelada; Meios 1 a 18: operação com alimentação em batelada alimentada

Tabela I.10 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST) e em suspensão voláteis (SSV) do afluente na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Meio nº	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
3	1668	1154	46	44
8	1994	1026	76	54
16	2048	936	60	52
17	2060	1184	114	92
19	2094	1040	72	68

(f) Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tabela I.11 – Concentração de substrato (C_{AF}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT) e a bicarbonato (AB), relação (AI/AP) e concentração de ácidos voláteis totais (AVT) do afluente na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Meio nº	C_{AF}	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
2	1059,7	-	-	-	-	-	-	-
3	1019,8	8,47	826,1	171,3	997,4	0,21	980,3	24,1
4	1081,8	-	-	-	-	-	-	-
5	977,2	8,39	1002,7	262,8	1265,4	0,26	1243,3	31,2
6	1001,8	8,53	784,4	191,6	976,0	0,24	958,0	25,3
7	956,9	8,48	781,0	190,5	971,5	0,24	954,8	23,5
8	1058,0	8,32	677,3	146,5	823,8	0,22	805,4	25,9
9	1079,1	8,23	724,7	169,1	893,7	0,23	874,0	27,8
10	1128,3	8,30	754,0	195,0	948,9	0,26	926,6	31,4
11	1149,5	8,33	802,4	174,7	977,1	0,22	952,6	34,6
12	1118,7	8,33	788,9	157,8	946,7	0,20	918,3	40,0
13	1112,5	8,39	734,8	217,5	952,3	0,30	928,1	34,1
14	1216,8	8,32	774,2	219,8	994,0	0,28	967,0	38,0
15	1243,6	-	-	-	-	-	-	-
16	1179,7	-	-	-	-	-	-	-
17	1199,3	8,42	754,0	188,2	942,2	0,25	914,1	39,5
18	1039,9	8,44	829,3	201,7	1030,9	0,24	1012,0	26,6
19	1088,6	8,56	857,9	210,7	1068,6	0,25	1050,7	25,1
20	1112,3	8,41	812,7	222,7	1035,4	0,27	1019,5	22,4
21	1064,1	-	-	-	-	-	-	-
22	1115,9	8,43	840,4	201,1	1041,5	0,24	1020,2	30,0
23	1078,5	8,39	842,8	195,7	1038,5	0,23	1021,7	23,6
24	1045,0	8,47	854,8	164,0	1018,9	0,19	1000,8	25,4

Unidades: C_{AF} = mgDQO/L; AP, AI, AT e AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L; * Meios 1 a 6: operação com alimentação em batelada; Meios 7 a 24: operação com alimentação em batelada alimentada

Tabela I.12 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST) e em suspensão voláteis (SSV) do afluente na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Meio nº	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
11	2004	1292	70	54
12	2138	1188	92	70
17	2062	984	78	52
23	1888	834	98	80
24	1962	990	98	54

(g) Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tabela I.13 – Concentração de substrato (C_{AF}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT) e a bicarbonato (AB), relação (AI/AP) e concentração de ácidos voláteis totais (AVT) do afluente na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Meio nº	C_{AF}	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	1960,6	-	-	-	-	-	-	-
2	1936,5	-	-	-	-	-	-	-
3	1687,3	8,71	1537,9	313,2	1851,0	0,20	1831,6	27,4
4	2130,4	8,71	1603,2	287,2	1890,5	0,18	1867,4	32,5
5	2090,8	8,68	1590,8	327,7	1918,5	0,21	1893,8	34,7
6	2089,7	8,68	1573,1	313,2	1886,3	0,20	1861,5	34,9
7	2082,5	8,64	1560,7	277,9	1838,6	0,18	1803,9	48,9
8	1951,6	8,64	1564,8	298,7	1863,5	0,19	1840,3	32,7
9	1963,2	8,52	1520,2	342,2	1862,5	0,23	1839,3	32,6
10	1837,6	8,52	1544,1	311,1	1855,2	0,20	1834,4	29,2
1	1941,6	-	-	-	-	-	-	-
2	1884,8	8,57	1524,4	331,8	1856,2	0,22	1832,1	34,0
3	2084,7	8,67	1574,2	316,3	1890,5	0,20	1872,2	25,7
4	1904,6	8,67	1581,4	298,1	1879,6	0,19	1864,7	20,9
5	2136,5	8,67	1535,5	297,3	1832,7	0,19	1807,4	35,7
6	1954,9	8,63	1564,2	281,9	1846,0	0,18	1814,5	44,3
7	2148,9	8,44	1543,7	382,3	1926,0	0,25	1904,3	30,5
8	1984,3	-	-	-	-	-	-	-
9	1970,9	-	-	-	-	-	-	-
10	2025,3	-	-	-	-	-	-	-
11	2055,1	8,51	1573,4	348,5	1921,9	0,22	1894,4	38,7
12	2131,7	-	-	-	-	-	-	-
13	2008,1	-	-	-	-	-	-	-
14	2004,6	-	-	-	-	-	-	-
15	2014,3	8,70	1482,2	401,8	1884,0	0,27	1862,2	30,6
16	2141,7	-	-	-	-	-	-	-
17	2131,6	-	-	-	-	-	-	-
18	2044,4	-	-	-	-	-	-	-
19	2145,3	-	-	-	-	-	-	-
20	2123,9	8,54	1689,2	246,0	1935,2	0,15	1903,9	44,1
21	2077,2	-	-	-	-	-	-	-
22	2026,5	-	-	-	-	-	-	-
23	2012,8	-	-	-	-	-	-	-
24	1992,0	-	-	-	-	-	-	-
25	2174,8	-	-	-	-	-	-	-
26	1846,3	8,75	1539,6	397,7	1937,3	0,26	1903,5	47,5

Unidades: C_{AF} = mgDQO/L; AP, AI, AT e AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L; * Meios 1 a 10: operação com alimentação em batelada; Meios 1 a 26: operação com alimentação em batelada alimentada

Tabela I.14 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST) e em suspensão voláteis (SSV) do afluente na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Meio nº	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
2	3290	1360	132	110
4	3468	1562	152	130
8	2978	926	108	80
12	3352	1562	140	124
16	3546	1606	92	80
22	2994	1098	134	126

(h) Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tabela I.15 – Concentração de substrato (C_{AF}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT) e a bicarbonato (AB), relação (AI/AP) e concentração de ácidos voláteis totais (AVT) do afluente na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Meio nº	C_{AF}	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	2025,1	-	-	-	-	-	-	-
2	2006,2	-	-	-	-	-	-	-
3	2017,5	-	-	-	-	-	-	-
4	2009,4	8,59	1623,6	325,1	1948,7	0,20	1907,6	57,8
5	1993,8	8,75	1584,1	295,4	1879,5	0,19	1849,7	42,0
6	1961,4	8,60	1606,0	288,8	1894,8	0,18	1866,5	39,8
7	1984,0	8,62	1573,2	310,7	1883,9	0,20	1852,8	43,8
8	1976,2	8,67	1627,9	284,4	1912,3	0,17	1889,9	31,5
9	1918,0	-	-	-	-	-	-	-
1	1900,4	8,71	1630,1	273,5	1903,6	0,17	1883,9	27,7
2	1699,8	8,78	1667,3	251,6	1918,9	0,15	1898,3	28,9
3	2129,0	8,64	1614,7	280,1	1894,8	0,17	1875,4	27,3
4	1929,9	8,60	1507,5	291,0	1798,5	0,19	1771,7	37,8
5	1868,5	8,57	1636,6	284,4	1921,1	0,17	1902,2	26,5
6	2242,7	8,47	1540,4	330,4	1870,7	0,21	1855,5	21,5
7	1490,7	8,47	1603,8	282,3	1886,1	0,18	1871,9	20,0
8	1915,4	8,61	1606,0	284,4	1890,4	0,18	1875,6	20,9
9	1898,4	8,74	1603,8	286,6	1890,4	0,18	1866,2	34,1
10	2054,8	-	-	-	-	-	-	-
11	1990,8	-	-	-	-	-	-	-
12	2123,9	-	-	-	-	-	-	-
13	1990,8	8,78	1614,7	317,3	1932,0	0,20	1915,6	23,1
14	1999,2	8,72	1621,3	304,1	1925,4	0,19	1903,2	31,3
15	2149,2	-	-	-	-	-	-	-
16	1911,7	-	-	-	-	-	-	-

Unidades: C_{AF} = mgDQO/L; AP, AI, AT e AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L; * Meios 1 a 9: operação com alimentação em batelada; Meios 1 a 16: operação com alimentação em batelada alimentada

Tabela I.16 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST) e em suspensão voláteis (SSV) do afluente na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Meio nº	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
1	3000	1028	98	74
6	2940	1036	140	92
7	3342	1260	164	122
15	3072	1392	144	100
16	2620	1274	158	126

ANEXO II - Variáveis Monitoradas do Efluente

(a) Operação do ASBR com 500 mgDQO/L

Tabela II.1 – Valores da concentração de substrato (C_{ST} e C_{SS}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 500 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo	C_{ST}	ϵ_T	C_{SS}	ϵ_S	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	256,1	48,0	218,6	55,6	-	-	-	-	-	-	-
2	199,3	59,5	173,9	64,7	7,04	908,7	349,1	1257,9	0,38	1173,8	118,4
3	122,3	75,2	103,3	79,0	7,29	1024,7	212,9	1237,6	0,21	1216,1	30,3
6	71,7	85,4	60,0	87,8	6,94	868,2	354,0	1222,3	0,41	1210,0	17,3
7	56,1	88,6	31,7	93,6	7,14	994,0	227,0	1221,1	0,23	1201,5	27,6
8	54,2	89,0	23	95,3	7,14	935,1	309,9	1245,0	0,33	1228,0	23,9
9	47,6	90,3	26,2	94,7	7,25	396,5	95,6	492,1	0,24	476,4	22,2
10	44,2	91,0	30,1	93,9	7,28	406,6	91,2	497,7	0,22	475,9	30,8
13	36,7	92,5	28,6	94,2	7,24	420,4	22,6	443,1	0,05	428,7	20,2
14	31,1	93,7	23,7	95,2	7,16	329,5	93,6	423,1	0,28	409,8	18,8
15	-	-	-	-	7,07	337,1	85,3	422,5	0,25	405,1	24,4
16	39,1	92,1	18,2	96,3	7,05	338,0	85,6	423,6	0,25	403,9	27,8
17	30,6	93,8	19,4	96,1	7,18	347,8	91,8	439,6	0,26	425,0	20,6
21	34,8	92,9	29,8	93,9	-	-	-	-	-	-	-
22	29,9	93,9	29,4	94,0	7,31	380,1	95,5	475,5	0,25	452,4	32,6
27	24,9	94,9	22,0	95,5	7,22	354,2	78,2	432,4	0,22	403,2	41,1
28	28,8	94,2	17,4	96,5	7,23	366,2	77,9	444,0	0,21	407,1	52,0

Unidades: Tempo = dia; ϵ_T ; ϵ_S =

C_{ST} e C_{SS} = mgDQO/L; AP, AI, AT, AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela II.2 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST), em suspensão voláteis (SSV) do efluente na operação com 500 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (dia)	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
14	816	478	48	38
16	742	362	30	16
21	846	446	36	20
23	970	676	34	20
28	864	646	44	34

Tabela II.3 – Volume descarregado na operação com 500 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (dia)	Descarga (L)
2	2,10
3	1,96
6	1,97
7	2,00
8	1,98
9	2,30
10	1,92
13	1,92
14	1,90
15	1,90
16	1,98
17	1,98
21	1,98
22	1,99
23	2,10
24	2,00
27	2,15
28	2,15

(b) Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L

Tabela II.4 – Valores da concentração de substrato (CST e CSS), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo	C _{ST}	ε _T	C _{SS}	ε _S	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	104,7	89,3	81,1	91,7	7,20	331,1	70,2	401,2	0,21	355,2	64,9
2	133,4	86,4	107,9	89,0	7,12	349,9	96,3	446,2	0,28	411,7	48,6
3	126,1	87,1	79,2	91,9	7,04	330,0	112,4	442,4	0,34	401,9	57,1
6	134,6	86,3	115,3	88,2	7,11	344,1	99,0	443,1	0,29	402,3	57,5
7	169,6	82,7	116,4	88,1	7,05	325,6	115,1	440,7	0,35	397,1	61,4
8	152,5	84,5	127,7	87,0	7,03	316,7	107,3	423,9	0,34	380,8	60,7
9	133,8	86,4	94,2	90,4	7,01	326,9	104,5	431,5	0,32	393,3	53,7
10	167,0	83,0	88,3	91,0	7,02	325,6	112,1	437,6	0,34	402,3	49,8
13	141,6	85,6	115,2	88,3	7,09	335,8	98,0	433,9	0,29	398,8	49,4
14	156,7	84,0	121,6	87,6	7,02	316,7	107,6	424,3	0,34	385,5	54,6
15	178,0	81,9	136,8	86,1	7,06	317,7	108,0	425,6	0,34	393,5	45,3
16	68,6	93,0	42,2	95,7	7,19	433,5	110,0	543,5	0,25	529,0	20,4
17	132,8	86,5	103,7	89,4	7,17	477,4	120,3	597,7	0,25	574,0	33,3
20	124,0	87,4	100,9	89,7	7,28	489,0	114,5	603,5	0,23	568,1	49,9
22	151,2	84,6	126,5	87,1	7,28	491,8	113,1	604,9	0,23	579,0	36,4
24	170,5	82,6	105,9	89,2	7,31	600,4	117,2	717,6	0,20	693,3	34,2
29	142,0	85,5	123,3	87,4	7,35	529,5	111,7	641,2	0,21	616,8	34,4
30	136,9	86,0	113,8	88,4	7,33	580,5	132,6	713,2	0,23	687,1	36,7
31	166,1	83,1	118,2	87,9	-	-	-	-	-	-	-
34	152,7	84,4	110,4	88,7	-	-	-	-	-	-	-
35	185,5	81,1	159,5	83,7	7,45	830,0	181,6	1011,7	0,22	978,7	46,4
36	181,9	81,5	126,3	87,1	7,47	824,0	206,4	1030,4	0,25	1004,1	37,0
37	206,2	79,0	184,9	81,1	7,47	860,4	184,0	1044,4	0,21	1017,2	38,3
38	205,7	79,0	175,4	82,1	7,47	839,4	195,2	1034,6	0,23	1007,4	38,3
41	178,0	81,9	137,9	85,9	-	-	-	-	-	-	-
42	206,8	78,9	176,0	82,1	-	-	-	-	-	-	-
44	173,6	82,3	147,2	85,0	-	-	-	-	-	-	-
45	173,0	82,4	138,5	85,9	7,35	838,7	242,7	1081,5	0,29	1048,7	46,2

Unidades: Tempo = dia; ε_T; ε_S =

C_{ST} e C_{SS} = mgDQO/L; AP, AI, AT, AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela II.5 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST), em suspensão voláteis (SSV) do efluente na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (dia)	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
7	1078	614	82	72
9	1124	820	44	30
14	1184	634	62	56
16	1218	628	70	32
21	1194	752	66	38
35	1088	490	68	36

Tabela II.6 – Volume descarregado na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (dia)	Descarga (L)
1	2,03
2	2,00
6	2,05
7	2,02
8	2,04
9	2,02
10	2,00
13	2,06
14	2,04
15	2,02
17	2,02
20	2,03
21	2,03
22	2,04
24	2,04
29	2,03
30	2,00
31	2,02
34	2,07
35	2,01
36	2,01
37	2,04
38	2,02
41	2,05
42	2,05
44	2,02
45	2,00

(c) Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L

Tabela II.7 – Valores da concentração de substrato (C_{ST} e C_{SS}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo	C_{ST}	ϵ_T	C_{SS}	ϵ_S	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	861,2	56,9	652,2	67,3	7,27	1189,9	351,9	1541,8	0,30	1439,9	143,5
2	821,2	58,9	627,7	68,5	7,19	1043,5	271,0	1314,5	0,26	1213,1	142,8
3	623,8	68,7	478,3	76,0	7,30	1113,9	257,5	1371,4	0,23	1284,8	122,0
4	535,9	73,1	423,4	78,8	7,11	1040,8	363,2	1403,9	0,35	1322,0	115,4
7	685,9	65,6	469,9	76,5	7,10	1038,0	333,4	1371,4	0,32	1283,7	123,5
8	724,4	63,7	589,3	70,5	7,24	1032,6	336,1	1368,7	0,33	1269,6	139,6
9	707,1	64,6	608,7	69,5	7,25	1029,9	346,9	1376,8	0,34	1270,6	149,7
10	707,7	64,5	596,8	70,1	7,31	1032,6	346,9	1379,5	0,34	1268,9	155,8
11	621,7	68,9	511,2	74,4	7,22	997,4	311,7	1309,1	0,31	1221,3	123,7
15	622,0	68,8	519,0	74,0	7,30	1038,0	346,9	1385,0	0,33	1298,4	122,0
16	638,0	68,0	477,0	76,1	7,34	1027,2	363,2	1390,4	0,35	1292,2	138,2
17	638,0	68,0	473,0	76,3	7,30	1081,4	336,1	1417,5	0,31	1341,4	107,1
18	616,0	69,1	566,0	71,6	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	7,11	1013,7	333,4	1347,0	0,33	1273,4	103,6
22	722,0	63,8	553,0	72,3	-	-	-	-	-	-	-
23	700,0	64,9	575,0	71,2	7,34	1165,7	361,3	1527,0	0,31	1439,8	122,9
24	678,0	66,0	560,0	71,9	-	-	-	-	-	-	-
25	688,0	65,5	570,0	71,4	7,37	1246,0	367,5	1613,5	0,29	1519,9	131,8
28	-	-	-	-	7,44	1175,0	381,4	1556,4	0,32	1431,2	176,3
29	661,0	66,9	565,0	71,7	7,40	1165,7	412,2	1578,0	0,35	1444,5	188,0
32	-	-	-	-	7,25	1215,1	410,7	1625,8	0,34	1480,6	204,6
35	686,8	65,6	581,5	70,9	7,26	1428,2	466,3	1894,5	0,33	1769,6	176,0

Unidades: Tempo = dia; ϵ_T ; ϵ_S =

C_{ST} e C_{SS} = mgDQO/L; AP, AI, AT, AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela II.8 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST), em suspensão voláteis (SSV) do efluente na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (dia)	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
1	2434	974	100	92
8	2678	1210	120	104
10	2826	1088	116	70
15	2578	1052	92	88
17	2950	1230	130	114
22	2270	982	80	76
24	2894	1194	118	80

Tabela II.9 – Volume descarregado na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (dia)	Descarga (L)
1	2,12
2	2,12
3	2,12
4	2,00
7	2,01
8	2,10
9	2,04
10	2,00
11	2,04
15	2,00
16	2,00
17	2,05
21	2,09
23	2,00
24	2,04
25	2,04
28	2,00
29	2,00
30	2,00
32	2,00
35	2,00

(d) Operação do ASBR com 3000 mgDQO/L

Tabela II.10 – Valores da concentração de substrato (C_{ST} e C_{SS}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 3000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo	C_{ST}	ε_T	C_{SS}	ε_S	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	1363,5	54,5	1190,4	60,3	7,39	1979,4	596,0	2575,4	0,30	2440,4	190,1
3	1476,7	50,7	1037,1	65,4	7,49	2107,6	631,5	2739,1	0,30	2580,0	224,0
6	1599,8	46,6	1511,2	49,6	7,57	2515,2	725,7	3240,9	0,29	3059,4	255,5
7	1811,0	39,6	1707,0	43,0	7,58	2820,9	705,6	3526,5	0,25	3328,9	278,3
8	1648,5	45,0	1497,5	50,0	-	-	-	-	-	-	-
9	1982,9	33,8	1662,1	44,5	7,69	3447,8	972,7	4420,5	0,28	4193,2	320,1
10	1781,2	40,6	1418,2	52,7	7,71	3628,4	1002,1	4630,5	0,28	4380,7	351,7

Unidades: Tempo = dia; ε_T ; ε_S =

C_{ST} e C_{SS} = mgDQO/L; AP, AI, AT, AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela II.11 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST), em suspensão voláteis (SSV) do efluente na operação com 3000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (dia)	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
9	6272	1494	236	156

Tabela II.12 – Volume descarregado na operação com 3000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (dia)	Descarga (L)
1	2,02
2	2,00
3	2,02
6	2,02
7	2,00
8	2,05
9	2,02
10	2,03

(e) Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tabela II.13 – Valores da concentração de substrato (C_{ST} e C_{SS}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo	C_{ST}	ϵ_T	C_{SS}	ϵ_S	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	251,3	75,0	223,0	77,8	-	-	-	-	-	-	-
2	260,4	74,1	193,7	80,7	-	-	-	-	-	-	-
3	234,7	76,7	194,4	80,7	7,26	783,0	221,8	1004,8	0,28	974,7	42,3
6	184,6	81,6	134,2	86,7	7,23	788,3	215,5	1003,7	0,27	980,3	32,9
7	213,0	78,8	163,4	83,8	7,27	793,5	207,0	1000,6	0,26	975,3	35,6
8	253,8	74,8	194,8	80,6	7,26	780,9	210,2	991,1	0,27	963,1	39,4
9	216,0	78,5	175,4	82,6	-	-	-	-	-	-	-
10	210,4	79,1	129,5	87,1	7,25	787,2	199,7	986,9	0,25	956,3	43,1
13	254,5	74,7	160,5	84,0	7,28	785,1	217,6	1002,7	0,28	978,2	34,4
14	172,2	83,6	129,6	87,7	7,43	780,9	204,9	985,8	0,26	967,5	25,8
15	165,5	84,3	132,6	87,4	7,49	796,7	210,2	1006,9	0,26	986,6	28,6
16	175,5	83,3	143,2	86,4	-	-	-	-	-	-	-
17	216,7	79,4	157,4	85,0	7,33	787,2	206,0	993,2	0,26	961,0	45,4
20	214,9	79,6	149,0	85,8	-	-	-	-	-	-	-
21	197,7	81,2	130,0	87,6	7,29	806,1	220,7	1026,8	0,27	1000,6	36,9
22	222,1	78,9	146,9	86,0	7,39	813,5	185,0	998,5	0,23	972,3	36,9
27	278,3	73,5	193,1	81,6	7,32	809,3	191,3	1000,6	0,24	973,8	37,7
28	256,1	75,6	145,7	86,1	-	-	-	-	-	-	-
29	208,6	80,2	145,7	86,1	-	-	-	-	-	-	-
30	278,9	73,5	190,6	81,9	-	-	-	-	-	-	-
31	296,8	71,8	219,2	79,2	7,56	837,6	168,2	1005,8	0,20	975,3	42,9
34	242,7	76,9	185,2	82,4	7,26	759,3	223,3	982,7	0,29	958,4	34,2
36	247,9	76,4	197,6	81,2	7,47	672,6	215,5	888,1	0,32	862,3	36,3

Unidades: Tempo = dia; ϵ_T ; ϵ_S =

C_{ST} e C_{SS} = mgDQO/L; AP, AI, AT, AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

*Alimentação em batelada: 1º até 13º dia; Alimentação em batelada alimentada: demais

Tabela II.14 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST), em suspensão voláteis (SSV) do efluente na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo (dia)	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
15	1424	1046	44	32
21	1802	846	72	52
27	1898	814	42	38
29	1686	838	72	56
31	1876	966	72	68
35	1646	884	44	36

Tabela II.15 – Volume descarregado na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo (dia)	Descarga (L)
1	2,00
2	2,00
3	2,00
6	2,02
7	2,02
8	2,02
9	2,06
10	2,02
13	2,02
15	1,92
16	1,92
17	2,03
20	2,08
21	1,98
22	2,03
27	2,05
29	2,03
31	2,03
34	1,98
36	2,02

(f) Operação do ASBR com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tabela II.16 – Valores da concentração de substrato (C_{ST} e C_{SS}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo	C_{ST}	ϵ_T	C_{SS}	ϵ_S	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	160,3	84,4	118,4	88,5	-	-	-	-	-	-	-
2	198,6	80,7	160,1	84,4	7,51	785,1	206,0	991,1	0,26	969,2	30,8
5	131,2	87,2	94,4	90,8	7,43	793,5	215,5	1009,0	0,27	989,7	27,1
6	137,6	86,6	92,3	91,0	7,58	776,5	191,6	968,1	0,25	955,0	18,5
7	127,3	87,6	90,4	91,2	7,49	761,9	209,6	971,5	0,28	960,5	15,4
8	107,4	90,3	78,4	92,9	7,58	760,7	197,2	958,0	0,26	945,9	17,0
12	366,1	67,0	308,6	72,2	-	-	-	-	-	-	-
13	226,5	79,6	188,8	83,0	7,36	642,4	176,9	819,3	0,28	800,3	26,7
14	222,3	80,0	169,8	84,7	7,42	734,8	198,4	933,2	0,27	914,6	26,2
15	235,4	78,8	181,4	83,7	7,22	754,0	202,9	956,8	0,27	934,2	31,9
16	226,7	79,6	187,2	83,1	7,25	757,3	220,9	978,2	0,29	954,2	33,8
19	252,7	77,2	180,7	83,7	7,29	743,8	214,1	958,0	0,29	923,9	48,0
20	214,3	80,7	165,2	85,1	7,26	749,5	206,2	955,7	0,28	924,5	43,9
21	222,6	80,0	165,4	85,1	7,28	838,3	215,2	1053,5	0,26	1033,3	28,4
22	187,3	83,1	120,8	89,1	-	-	-	-	-	-	-
23	175,8	84,2	125,0	88,7	7,30	831,4	213,7	1045,1	0,26	1025,3	27,8
26	177,3	84,0	141,7	87,2	7,29	832,0	199,9	1031,8	0,24	1010,0	30,7
27	213,2	80,8	149,7	86,5	7,28	838,3	209,2	1047,5	0,25	1030,7	23,6
28	185,9	83,3	140,9	87,3	7,32	829,3	215,2	1044,5	0,26	1026,4	25,5
32	187,8	83,1	137,3	87,6	-	-	-	-	-	-	-

Unidades: Tempo = dia; ϵ_T ; ϵ_S =

C_{ST} e C_{SS} = mgDQO/L; AP, AI, AT, AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

*Alimentação em batelada: 1º até 7º dia; Alimentação em batelada alimentada: demais

Tabela II.17 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST), em suspensão voláteis (SSV) do efluente na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo (dia)	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
13	2136	1174	54	38
15	2000	1194	92	36
20	2072	954	46	44
27	1872	820	52	20
28	1856	916	56	16
29	1900	1136	42	22

Tabela II.18 – Volume descarregado na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo (dia)	Descarga (L)
2	2,01
5	2,01
6	2,01
7	2,02
8	2,02
14	1,96
15	1,94
16	2,02
20	2,00
21	1,92
22	2,00
23	1,92
26	2,02
27	2,02
28	2,00
29	2,00
32	2,02

(g) Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tabela II.19 – Valores da concentração de substrato (C_{ST} e C_{SS}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo	C_{ST}	ϵ_T	C_{SS}	ϵ_S	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
3	392,0	80,1	290,5	85,3	7,77	1564,8	300,7	1865,6	0,19	1831,7	47,6
5	572,3	71,0	492,5	75,0	7,73	1597,0	288,3	1885,3	0,18	1847,9	52,6
7	560,1	71,6	437,3	77,8	7,62	1507,8	355,7	1863,5	0,24	1809,1	76,6
10	541,0	72,6	449,0	77,2	7,66	1599,1	263,4	1862,5	0,16	1802,2	84,8
11	490,0	75,9	377,6	81,4	7,64	1533,7	356,7	1890,5	0,23	1835,5	77,4
12	444,7	78,1	330,8	83,7	-	-	-	-	-	-	-
17	491,0	75,9	387,4	80,9	7,53	1463,2	380,6	1843,8	0,26	1807,7	50,8
19	419,2	79,4	376,8	81,5	7,55	1496,4	359,8	1856,2	0,24	1806,1	70,6
20	475,7	76,6	397,5	80,5	7,45	1495,9	360,4	1856,2	0,24	1797,7	82,5
21	494,0	75,7	379,0	81,4	7,40	1506,8	348,5	1855,3	0,23	1782,8	102,0
24	507,7	75,0	447,7	78,0	-	-	-	-	-	-	-
25	560,4	72,4	487,4	76,0	-	-	-	-	-	-	-
31	530,5	73,9	424,9	79,1	7,37	1502,7	452,0	1954,7	0,30	1889,7	91,5
33	522,7	74,3	394,9	80,6	7,43	1471,9	427,4	1899,3	0,29	1854,1	63,7
35	594,8	70,7	466,5	77,1	7,47	1553,9	351,6	1905,5	0,23	1853,3	73,4
38	485,7	76,1	384,6	81,1	-	-	-	-	-	-	-
40	519,8	74,4	431,7	78,8	7,38	1499,6	315,7	1815,3	0,21	1750,6	91,1
42	444,5	78,1	359,1	82,3	-	-	-	-	-	-	-
45	479,8	76,4	370,9	81,8	7,44	1624,6	320,8	1945,5	0,20	1873,1	102,0
47	497,2	75,5	424,8	79,1	-	-	-	-	-	-	-
49	488,5	76,0	459,9	77,4	7,60	1523,2	395,7	1918,8	0,26	1840,2	110,7
52	486,1	76,1	399,5	80,4	7,68	1486,3	429,5	1915,7	0,29	1855,3	85,1
54	542,6	73,3	459,1	77,4	-	-	-	-	-	-	-
56	513,1	74,8	419,9	79,3	7,58	1459,6	471,5	1931,1	0,32	1865,7	92,1

Unidades: Tempo = dia; ϵ_T ; ϵ_S =

C_{ST} e C_{SS} = mgDQO/L; AP, AI, AT, AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

*Alimentação em batelada: 1º até 10º dia; Alimentação em batelada alimentada: demais

Tabela II.20 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST), em suspensão voláteis (SSV) do efluente na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo (dia)	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
17	3102	1116	92	64
20	2890	1196	92	66
25	3116	1180	84	70
33	3088	1144	116	92
40	3076	1266	90	74
49	3068	1098	112	106

Tabela II.21 – Volume descarregado na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo (dia)	Descarga (L)
3	2,00
4	1,96
5	1,96
7	1,96
10	2,02
17	2,08
19	2,00
20	2,02
21	2,02
24	2,02
25	2,02
30	2,02
33	2,01
35	2,00
38	2,00
40	1,90
42	2,00
45	2,06
47	2,00
49	2,00
52	1,88
56	1,96

(h) Operação do ASBR com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tabela II.22 – Valores da concentração de substrato (C_{ST} e C_{SS}), pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo	C_{ST}	ϵ_T	C_{SS}	ϵ_S	pH	AP	AI	AT	AI/AP	AB	AVT
1	158,4	92,0	86,9	95,6	-	-	-	-	-	-	-
2	555,0	72,1	370,7	81,4	7,44	1509,7	385,1	1894,8	0,26	1827,7	94,5
3	571,7	71,2	407,3	79,5	7,29	1422,2	431,0	1853,2	0,30	1768,0	120,0
4	540,6	72,8	404,3	79,7	7,42	1496,6	376,3	1872,9	0,25	1800,6	101,8
5	527,8	73,5	396,2	80,1	7,45	1459,4	369,8	1829,2	0,25	1755,4	103,8
6	540,1	72,8	394,9	80,1	7,46	1492,2	365,4	1857,6	0,24	1777,3	113,1
9	521,8	73,8	437,4	78,0	7,54	1546,9	341,3	1888,2	0,22	1814,5	103,8
10	540,6	72,8	446,4	77,5	7,56	1560,0	286,6	1846,7	0,18	1780,7	92,9
11	396,3	80,1	318,3	84,0	7,42	1522,8	326,0	1848,9	0,21	1795,1	75,7
12	398,2	80,0	490,2	75,3	7,69	1520,7	361,0	1881,7	0,24	1841,2	57,0
13	547,8	72,4	429,0	78,4	7,59	1455,0	358,8	1813,9	0,25	1757,3	79,7
16	524,3	73,6	420,1	78,9	7,59	1509,7	372,0	1881,7	0,25	1814,8	94,2
17	572,0	71,2	426,3	78,6	7,89	1509,7	372,0	1881,7	0,25	1826,2	78,2
18	-	-	-	-	7,70	1546,9	350,1	1897,0	0,23	1841,9	77,5
21	452,6	77,2	365,4	81,6	-	-	-	-	-	-	-
24	548,3	72,4	462,2	76,7	-	-	-	-	-	-	-
25	560,6	71,8	496,2	75,0	-	-	-	-	-	-	-
26	589,5	70,3	538,6	72,9	7,75	1466,0	393,8	1859,8	0,27	1783,4	107,6
27	532,7	73,2	493,6	75,2	7,58	1402,5	354,5	1757,0	0,25	1683,8	103,1
30	581,7	70,7	537,0	73,0	-	-	-	-	-	-	-
31	593,5	70,1	504,6	74,6	7,51	1488,1	440,7	1928,8	0,30	1846,7	115,7
32	577,4	71,0	498,6	74,9	-	-	-	-	-	-	-

Unidades: Tempo = dia; ϵ_T ; ϵ_S =

C_{ST} e C_{SS} = mgDQO/L; AP, AI, AT, AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

*Alimentação em batelada: 1º até 6º dia; Alimentação em batelada alimentada: demais

Tabela II.23 – Concentração de sólidos: totais (ST), voláteis totais (SVT), em suspensão totais (SST), em suspensão voláteis (SSV) do efluente na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo (dia)	ST (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
10	2904	920	96	76
16	2572	894	90	88
17	2962	932	104	68
27	2816	1034	82	72
31	3162	1050	102	86
32	3078	1176	104	74

Tabela II.24 – Volume descarregado na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo (dia)	Descarga (L)
1	1,98
2	1,98
3	2,06
4	1,99
5	2,01
6	1,99
7	2,00
9	2,24
10	2,12
11	2,08
12	2,00
13	2,00
14	2,00
15	1,80
16	2,02
18	2,02
20	2,00
21	1,90
22	2,05
24	1,98
27	1,96
28	2,00
29	2,02
31	2,00
32	2,01

ANEXO III - Variáveis Monitoradas nos Perfis ao Longo do Ciclo

(a) Perfis ao longo do ciclo na operação com 500 mgDQO/L

Tabela III.1 – Perfis de concentração de matéria orgânica (C_S), realizados em duplicata, na operação com 500 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (h)	Ensaio 1		Ensaio 2	
	C_S (mgDQO/L)	C_S' (mgDQO/L)	C_S (mgDQO/L)	C_S' (mgDQO/L)
0,00	232,3	219,2	206,1	219,2
0,50	179,9	169,8	157,4	167,4
1,00	136,5	128,8	119,0	126,6
1,50	95,4	90,0	110,7	117,7
2,00	77,8	73,4	79,1	84,1
2,50	54,4	51,3	47,7	50,7
3,00	40,3	38,0	35,0	37,2
4,00	29,7	28,0	35,2	37,4
5,00	15,7	14,8	24,3	25,8
6,50	27,7	26,1	22,9	24,4
7,80	24,3	22,9	22,0	23,4

Tabela III.2 – Perfis de pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT), realizados em duplicata, na operação com 500 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo	Ensaio 1						Ensaio 2					
	pH	AP	AI	AT	AB	AVT	pH	AP	AI	AT	AB	AVT
0,00	7,44	371,7	90,0	461,7	432,0	41,9	7,43	335,5	89,4	424,9	404,5	28,7
0,50	7,32	381,5	91,1	472,7	442,4	42,6	7,31	327,8	92,0	419,8	396,2	33,1
1,00	7,30	364,6	90,6	455,1	409,6	64,1	7,27	337,0	101,2	438,2	397,7	57,0
1,50	7,23	362,3	94,9	457,1	414,9	59,4	7,23	330,9	99,5	430,4	392,4	53,5
2,00	7,21	342,4	97,2	439,6	402,3	52,5	7,17	329,5	106,4	435,9	405,9	42,2
2,50	7,19	332,4	92,0	424,4	390,6	47,6	7,21	317,4	99,8	417,2	389,0	39,6
3,00	7,18	332,1	79,1	411,1	380,1	43,7	7,18	329,2	109,3	438,4	411,0	38,6
4,00	7,20	348,2	97,8	445,9	413,5	45,6	7,20	327,5	106,1	433,6	406,0	38,7
5,00	7,21	367,1	91,7	458,9	430,8	39,5	7,24	326,6	93,7	420,3	400,8	27,5
6,50	7,22	352,5	96,3	448,8	424,8	33,8	7,25	322,0	98,9	420,9	402,3	26,3
7,80	7,20	367,4	82,2	449,7	430,9	26,4	7,20	346,4	86,0	432,4	415,2	24,3

Unidades: Tempo = hora

AP; AI; AT; AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela III.3 – Perfis de volume de metano acumulado (V), de concentração ([CH₄, [CO₂]) e de fração molar (Y_{CH₄}, Y_{CO₂}) de metano e dióxido de carbono, realizados em duplicata, na operação com 500 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo	Ensaio 1					Ensaio 2				
	V	[CH ₄]	[CO ₂]	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}	V	[CH ₄]	[CO ₂]	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}
0,00	0,0	0,000	0,003	0,0	100,0	0,0	0,000	0,012	0,0	100,0
0,50	8,6	0,198	0,316	38,6	61,4	9,8	0,268	0,402	40,0	60,0
1,00	19,7	0,746	0,611	55,0	45,0	21,7	0,855	0,749	53,3	46,7
1,50	31,7	1,404	0,894	61,1	38,9	33,6	1,474	1,116	56,9	43,1
2,00	42,3	2,056	1,141	64,3	35,7	45,3	2,225	1,421	61,0	39,0
2,50	52,0	2,575	1,329	65,9	34,1	55,3	3,078	1,702	64,4	35,6
3,00	60,8	3,264	1,533	68,0	32,0	64,2	3,692	1,890	66,1	33,9
4,00	72,9	4,195	1,769	70,3	29,7	77,5	4,619	2,181	67,9	32,1
4,50	81,2	4,953	2,115	70,1	29,9	83,1	4,796	2,196	68,6	31,4
5,00	83,2	5,215	2,091	71,4	28,6	85,3	4,996	2,295	68,5	31,5
6,00	87,8	5,005	2,077	70,7	29,3	89,1	5,447	2,283	70,5	29,5
6,50	87,9	5,539	2,252	71,1	28,9	89,8	5,389	2,132	71,7	28,3
7,80	91,2	5,575	2,122	72,4	27,6	91,6	5,724	2,297	71,4	28,6

Unidades: Tempo = hora

[CH₄]; [CO₂] = mmol/L; Y_{CH₄}; Y_{CO₂} = %; V = mL

(b) Perfis ao longo do ciclo na operação com 1000 mgDQO/L

Tabela III.4 – Perfis de concentração de matéria orgânica (C_S), realizados em duplicata, na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (h)	Ensaio 1		Ensaio 2	
	C _S (mgDQO/L)	C _{S'} (mgDQO/L)	C _S (mgDQO/L)	C _{S'} (mgDQO/L)
0,00	467,1	489,9	512,7	489,9
0,50	443,9	465,6	465,0	444,3
1,00	416,1	436,4	394,2	376,7
1,50	380,8	399,4	331,8	317,0
2,00	351,7	368,9	329,0	314,4
2,50	321,4	337,1	305,0	291,4
3,00	293,5	307,8	284,7	272,0
4,00	233,3	244,7	241,9	231,1
5,00	173,6	182,1	181,7	173,6
6,50	147,2	154,4	138,5	132,3
7,80	135,3	141,9	135,3	129,3

Tabela III.5 – Perfis de pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT), realizados em duplicata, na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo	Ensaio 1						Ensaio 2					
	pH	AP	AI	AT	AB	AVT	pH	AP	AI	AT	AB	AVT
0,00	7,54	815,0	215,1	1030,1	1014,5	21,9	7,55	839,4	216,9	1056,3	1037,4	26,5
0,50	7,52	860,4	201,1	1061,5	1042,7	26,5	7,48	832,4	243,1	1075,5	1055,0	28,9
1,00	7,46	828,9	230,8	1059,8	1038,9	29,4	7,45	834,2	218,6	1052,8	1031,1	30,6
1,50	7,45	818,5	227,3	1045,8	1024,2	30,4	7,41	874,4	225,6	1100,0	1076,1	33,7
2,00	7,40	849,9	227,3	1077,3	1055,8	30,2	7,41	830,7	279,8	1110,5	1089,3	29,9
2,50	7,39	808,0	230,8	1038,8	1017,8	29,6	7,39	842,9	225,6	1068,5	1045,8	32,0
3,00	7,37	794,0	227,3	1021,3	999,8	30,3	7,36	820,2	227,3	1047,5	1023,9	33,3
4,00	7,33	823,7	236,1	1059,8	1039,2	29,0	7,33	809,7	227,3	1037,1	1014,9	31,1
5,00	7,29	820,2	236,1	1056,3	1034,1	31,3	7,31	834,2	234,3	1068,5	1044,8	33,5
6,50	7,29	811,5	248,3	1059,8	1038,1	30,6	7,31	828,9	246,6	1075,5	1052,9	31,8
7,80	7,44	837,7	216,9	1054,5	1031,8	32,1	7,35	842,9	241,3	1084,3	1060,4	33,6

Unidades: Tempo = hora

AP; AI; AT; AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela III.6 – Perfis de volume de metano acumulado (V), de concentração ([CH₄, [CO₂]) e de fração molar (Y_{CH₄}, Y_{CO₂}) de metano e dióxido de carbono, realizados em duplicata, na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo	Ensaio 1					Ensaio 2				
	V	[CH ₄]	[CO ₂]	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}	V	[CH ₄]	[CO ₂]	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}
0,00	0,0	0,000	0,014	0,0	100,0	0,0	0,001	0,196	0,7	99,3
0,50	11,8	0,418	0,462	47,5	52,5	11,4	0,441	0,497	47,0	53,0
1,00	24,4	1,058	0,824	56,2	43,8	22,3	0,974	0,857	53,2	46,8
1,50	37,3	1,806	1,196	60,2	39,8	33,6	1,691	1,204	58,4	41,6
2,00	47,3	2,735	1,487	64,8	35,2	44,6	2,368	1,458	61,9	38,1
2,50	60,7	3,611	1,780	67,0	33,0	55,1	3,311	1,723	65,8	34,2
3,00	74,9	4,416	2,002	68,8	31,2	66,7	4,082	1,951	67,7	32,3
3,50	97,8	6,353	2,643	70,6	29,4	78,1	4,798	2,185	68,7	31,3
4,00	107,2	6,449	2,575	71,5	28,5	89,3	5,503	2,300	70,5	29,5
4,50	117,2	6,928	2,722	71,8	28,2	100,6	6,194	2,539	70,9	29,1
5,00	128,3	7,684	2,957	72,2	27,8	112,1	6,787	2,628	72,1	27,9
5,50	138,3	8,101	2,986	73,1	26,9	123,6	7,436	2,776	72,8	27,2
6,50	150,5	8,643	3,162	73,2	26,8	134,1	7,853	2,858	73,3	26,7
7,80	162,2	9,369	3,301	73,9	26,1	144,3	8,522	3,038	73,7	26,3

Unidades: Tempo = hora

[CH₄]; [CO₂] = mmol/L; Y_{CH₄}; Y_{CO₂} = %; V = mL

(c) Perfis ao longo do ciclo na operação com 2000 mgDQO/L

Tabela III.7 – Perfis de concentração de matéria orgânica (C_s), realizados em duplicata, na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo (h)	Ensaio 1		Ensaio 2	
	C_s (mgDQO/L)	C_s' (mgDQO/L)	C_s (mgDQO/L)	C_s' (mgDQO/L)
0,00	1110,0	1083,0	1056,0	1083,0
0,50	1010,0	985,4	924,0	947,6
1,00	952,0	928,8	902,0	925,1
1,50	892,0	870,3	862,0	884,0
2,00	840,0	819,6	830,0	851,2
2,50	816,0	796,2	818,0	838,9
3,00	762,0	743,5	766,0	785,6
4,00	668,0	651,8	712,0	730,2
5,00	635,0	619,6	658,0	674,8
6,50	577,0	563,0	573,0	587,7
7,80	519,0	506,4	547,2	561,2

Tabela III.8 – Perfis de pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT), realizados em duplicata, na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo	Ensaio 1						Ensaio 2					
	pH	AP	AI	AT	AB	AVT	pH	AP	AI	AT	AB	AVT
0,00	7,48	1262,2	335,8	1598,0	1546,8	72,2	7,56	1212,0	335,8	1547,9	1489,0	82,9
0,50	7,40	1119,4	320,4	1439,8	1382,3	80,9	7,47	1250,6	347,4	1598,0	1534,5	89,5
1,00	7,37	1134,8	374,4	1509,3	1446,8	88,0	7,48	1269,9	386,0	1655,9	1586,4	98,0
1,50	7,37	1119,4	316,5	1435,9	1372,3	89,6	7,48	1262,2	343,5	1605,8	1538,1	95,3
2,00	7,37	1080,8	301,1	1381,9	1319,3	88,1	7,49	1239,1	366,7	1605,8	1534,6	100,2
2,50	7,36	1185,0	335,8	1520,8	1452,1	96,8	7,45	1254,5	347,4	1601,9	1527,0	105,5
3,00	7,34	1115,5	320,4	1435,9	1369,9	93,0	7,48	1250,6	355,1	1605,8	1535,0	99,7
4,00	7,33	1111,7	374,4	1486,1	1414,4	101,0	7,43	1258,4	366,7	1625,1	1557,6	95,0
5,00	7,35	1107,8	335,8	1443,6	1366,6	108,6	7,41	1185,0	386,0	1571,0	1493,2	109,6
6,50	7,31	1150,3	413,0	1563,3	1485,2	110,1	7,40	1231,3	416,9	1648,2	1565,9	115,9
7,80	7,40	1131,0	393,7	1524,7	1443,7	114,1	7,42	1165,7	432,3	1598,0	1514,2	118,1

Unidades: Tempo = hora

AP; AI; AT; AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela III.9 – Perfis de volume de metano acumulado (V), de concentração ([CH₄, [CO₂]) e de fração molar (Y_{CH₄}, Y_{CO₂}) de metano e dióxido de carbono, realizados em duplicata, na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada

Tempo	Ensaio 1					Ensaio 2				
	V	[CH ₄]	[CO ₂]	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}	V	[CH ₄]	[CO ₂]	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}
0,00	0,0	0,000	0,018	0,0	100,0	0,0	0,000	0,059	0,0	100,0
0,50	20,8	0,766	0,993	43,5	56,5	26,8	0,960	1,557	38,1	61,9
1,00	38,2	1,646	1,636	50,2	49,8	48,9	1,981	2,460	44,6	55,4
1,50	55,2	2,784	2,061	57,5	42,5	69,2	3,271	3,072	51,6	48,4
2,00	72,2	3,809	2,475	60,6	39,4	88,8	4,212	3,455	54,9	45,1
2,50	86,3	4,573	2,715	62,7	37,3	97,7	4,740	3,636	56,6	43,4
3,00	102,3	5,576	3,023	64,8	35,2	116,2	5,827	4,009	59,2	40,8
3,50	118,8	6,345	3,184	66,6	33,4	132,8	6,667	4,239	61,1	38,9
4,00	135,1	7,361	3,548	67,5	32,5	149,3	7,563	4,557	62,4	37,6
4,50	151,3	7,987	3,675	68,5	31,5	166,4	8,414	4,756	63,9	36,1
5,00	168,0	8,850	3,924	69,3	30,7	183,3	9,351	5,064	64,9	35,1
6,00	199,9	10,34	4,410	70,1	29,9	217,2	10,62	5,347	66,5	33,5
6,50	215,4	10,99	4,616	70,4	29,6	233,7	11,53	5,666	67,1	32,9
7,80	230,9	11,57	4,789	70,7	29,3	250,5	12,11	5,848	67,4	32,6

Unidades: Tempo = hora

[CH₄]; [CO₂] = mmol/L; Y_{CH₄}; Y_{CO₂} = %; V = mL

(d) Perfis ao longo do ciclo na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tabela III.10 – Perfis de concentração de matéria orgânica (C_S), realizados em duplicata, na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo (h)	Ensaio 1		Ensaio 2	
	C _S (mgDQO/L)	C _{S'} (mgDQO/L)	C _S (mgDQO/L)	C _{S'} (mgDQO/L)
0,00	185,2	191,4	197,6	191,4
0,50	273,6	282,8	284,2	275,3
1,00	387,4	400,4	393,8	381,4
1,50	455,6	470,9	476,5	461,5
2,00	439,7	454,4	457,8	443,4
2,50	390,5	403,6	410,7	397,8
3,00	380,9	393,7	385,2	373,1
4,00	307,3	317,6	318,7	308,7
5,00	270,9	280,0	289,7	280,6
6,50	199,4	206,1	215,3	208,5
7,80	185,2	191,4	197,6	191,4

Tabela III.11 – Perfis de pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT), realizados em duplicata, na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo	Ensaio 1						Ensaio 2					
	pH	AP	AI	AT	AB	AVT	pH	AP	AI	AT	AB	AVT
0,00	7,26	759,3	223,3	982,7	958,4	34,2	7,47	672,6	215,5	888,1	855,9	45,3
0,50	7,37	775,1	210,2	985,3	963,3	31,0	7,44	775,1	181,3	956,4	927,2	41,2
1,00	7,35	754,1	231,2	985,3	961,5	33,5	7,38	759,3	210,2	969,5	941,5	39,5
1,50	7,36	754,1	223,3	977,4	956,2	29,9	7,46	793,5	202,3	995,8	969,3	37,3
2,00	7,39	725,2	241,7	966,9	943,0	33,7	7,40	733,1	231,2	964,3	939,0	35,6
2,50	7,35	783,0	202,3	985,3	962,6	31,9	7,33	785,6	202,3	987,9	960,8	38,3
3,00	7,38	746,2	223,3	969,5	946,3	32,7	7,34	767,2	231,2	998,5	967,9	43,1
4,00	7,37	730,4	249,6	980,1	953,1	38,0	7,30	754,1	249,6	1003,7	972,5	43,9
5,00	7,35	730,4	252,2	982,7	953,0	41,8	7,32	725,2	244,4	969,5	937,1	45,8
6,50	7,30	738,3	265,4	1003,7	976,3	38,6	7,32	741,0	197,1	938,0	906,3	44,7
7,80	7,26	759,3	223,3	982,7	958,4	34,2	7,47	672,6	215,5	888,1	866,6	30,3

Unidades: Tempo = hora

AP; AI; AT; AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela III.12 – Perfis de volume de metano acumulado (V), de concentração ([CH₄, [CO₂]) e de fração molar (Y_{CH₄}, Y_{CO₂}) de metano e dióxido de carbono, realizados em duplicata, na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo	Ensaio 1				Ensaio 2			
	[CH ₄]	[CO ₂]	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}	[CH ₄]	[CO ₂]	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}
0,00	0,000	0,019	0,0	100,0	0,000	0,028	0,0	100,0
0,50	0,307	0,598	33,9	66,1	0,368	0,640	36,5	63,5
1,00	0,619	0,931	39,9	60,1	0,720	0,904	44,3	55,7
1,50	1,022	1,220	45,6	54,4	1,085	1,201	47,5	52,5
2,00	1,609	1,546	51,0	49,0	1,587	1,471	51,9	48,1
2,50	2,219	1,821	54,9	45,1	2,301	1,805	56,0	44,0
3,00	3,078	2,084	59,6	40,4	3,041	1,972	60,7	39,3
3,50	3,554	2,487	58,8	41,2	3,795	2,202	63,3	36,7
4,00	4,335	2,491	63,5	36,5	4,459	2,406	65,0	35,0
4,50	4,923	2,667	64,9	35,1	5,295	2,650	66,6	33,4
5,00	5,483	2,817	66,1	33,9	5,680	2,741	67,5	32,5
6,00	6,804	3,168	68,2	31,8	7,045	3,085	69,5	30,5
6,50	7,428	3,328	69,1	30,9	7,772	3,273	70,4	29,6
7,80	8,212	3,537	69,9	30,1	8,198	3,363	70,9	29,1

Unidades: Tempo = hora

[CH₄]; [CO₂] = mmol/L; Y_{CH₄}; Y_{CO₂} = %

(e) Perfis ao longo do ciclo na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tabela III.13 – Perfis de concentração de matéria orgânica (C_s), realizados em duplicata, na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo (h)	Ensaio 1		Ensaio 2	
	C_s (mgDQO/L)	C_s' (mgDQO/L)	C_s (mgDQO/L)	C_s' (mgDQO/L)
0,00	150,9	140,2	129,4	140,2
0,50	212,0	196,9	197,2	213,6
1,00	227,0	210,8	215,8	233,7
1,50	253,0	235,0	246,1	266,5
2,00	274,3	254,8	265,1	287,1
2,50	264,1	245,3	257,7	279,1
3,00	281,6	261,5	278,0	301,1
4,00	274,4	254,9	271,1	293,6
5,00	214,5	199,2	210,5	228,0
6,50	138,6	128,7	144,4	156,4
7,80	137,3	127,5	140,9	152,6

Tabela III.14 – Perfis de pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT), realizados em duplicata, na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo	Ensaio 1					Ensaio 2						
	pH	AP	AI	AT	AB	AVT	pH	AP	AI	AT	AB	AVT
0,00	7,25	836,8	228,8	1065,5	1046,9	26,2	7,30	827,8	215,2	1043,0	1025,1	25,2
0,50	7,30	826,2	218,2	1044,5	1026,4	25,4	7,39	836,8	206,2	1043,0	1026,3	23,5
1,00	7,30	809,7	263,4	1073,1	1057,5	21,9	7,38	839,8	206,2	1046,0	1030,0	22,6
1,50	7,30	794,6	231,8	1026,4	1008,6	25,1	7,36	811,2	218,2	1029,4	1013,4	22,6
2,00	7,31	785,6	237,8	1023,4	1004,0	27,3	7,36	811,2	225,8	1036,9	1017,7	27,1
2,50	7,31	794,6	248,3	1043,0	1025,3	24,9	7,35	805,2	210,7	1015,9	995,1	29,3
3,00	7,31	772,1	255,9	1027,9	1007,7	28,5	7,35	779,6	252,8	1032,4	1011,9	28,9
4,00	7,27	772,1	252,8	1024,9	1005,0	28,1	7,32	806,7	240,8	1047,5	1026,6	29,3
5,00	7,23	776,6	289,0	1065,5	1044,7	29,3	7,24	785,6	266,4	1052,0	1029,1	32,2
6,50	7,15	769,1	281,4	1050,5	1033,5	23,9	7,21	778,1	254,3	1032,4	1013,7	26,4
7,80	7,28	838,3	209,2	1047,5	1028,9	26,2	7,32	829,3	215,2	1044,5	1026,4	25,5

Unidades: Tempo = hora

AP; AI; AT; AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela III.15 – Perfis de volume de metano acumulado (V), de concentração ([CH₄, [CO₂]) e de fração molar (Y_{CH₄}, Y_{CO₂}) de metano e dióxido de carbono, realizados em duplicata, na operação com 1000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo	Ensaio 1				Ensaio 2			
	[CH ₄]	[CO ₂]	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}	[CH ₄]	[CO ₂]	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}
0,00	0,000	0,019	0,0	100,0	0,000	0,025	0,0	100,0
0,50	0,409	0,810	33,6	66,4	0,374	0,798	31,9	68,1
1,00	0,746	1,195	38,4	61,6	0,720	1,171	38,1	61,9
1,50	1,091	1,443	43,1	56,9	1,089	1,427	43,3	56,7
2,00	1,512	1,683	47,3	52,7	1,550	1,667	48,2	51,8
2,50	1,938	1,854	51,1	48,9	1,988	1,830	52,1	47,9
3,00	2,581	2,000	56,3	43,7	2,660	1,978	57,4	42,6
3,50	3,144	2,159	59,3	40,7	3,380	2,181	60,8	39,2
4,00	3,931	2,350	62,6	37,4	4,276	2,389	64,2	35,8
4,50	4,548	2,476	64,7	35,3	5,046	2,590	66,1	33,9
5,00	5,262	2,669	66,3	33,7	5,746	2,738	67,7	32,3
6,00	6,557	2,990	68,7	31,3	7,198	3,071	70,1	29,9
6,50	7,104	3,128	69,4	30,6	7,826	3,215	70,9	29,1
7,80	7,672	3,262	70,2	29,8	8,421	3,347	71,6	28,4

Unidades: Tempo = hora

[CH₄]; [CO₂] = mmol/L; Y_{CH₄}; Y_{CO₂} = %; V = mL

(f) Perfis ao longo do ciclo na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tabela III.16 – Perfis de concentração de matéria orgânica (Cs), realizados em duplicata, na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo (h)	Ensaio 1		Ensaio 2	
	Cs (mgDQO/L)	Cs' (mgDQO/L)	Cs (mgDQO/L)	Cs' (mgDQO/L)
0,00	447,7	467,6	487,4	467,6
0,50	643,0	671,5	685,1	657,2
1,00	716,2	748,0	715,0	685,9
1,50	808,6	844,5	781,5	749,7
2,00	840,9	878,2	821,4	787,9
2,50	798,5	833,9	740,5	710,3
3,00	757,6	791,2	699,7	671,2
4,00	704,5	735,7	668,0	640,8
5,00	654,3	683,3	617,7	592,5
6,50	582,5	608,3	520,9	499,7
7,80	459,1	479,5	419,9	402,8

Tabela III.17 – Perfis de pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT), realizados em duplicata, na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo	Ensaio 1						Ensaio 2					
	pH	AP	AI	AT	AB	AVT	pH	AP	AI	AT	AB	AVT
0,00	7,28	1483,7	461,3	1944,9	1886,5	82,3	7,47	1522,1	435,6	1957,8	1893,3	90,8
0,50	7,42	1560,6	422,8	1983,4	1921,7	86,9	7,62	1499,1	427,9	1927,0	1872,9	76,2
1,00	7,40	1522,1	443,3	1965,4	1914,4	71,9	7,63	1593,9	374,1	1968,0	1924,2	61,7
1,50	7,41	1522,1	422,8	1944,9	1894,6	70,8	7,61	1524,7	417,7	1942,4	1899,0	61,1
2,00	7,44	1496,5	461,3	1957,8	1905,4	73,7	7,60	1547,8	389,5	1937,3	1893,2	62,0
2,50	7,40	1522,1	448,4	1970,6	1917,2	75,1	7,55	1547,8	399,8	1947,5	1899,7	67,3
3,00	7,36	1501,6	481,8	1983,4	1926,2	80,5	7,52	1517,0	407,4	1924,4	1874,4	70,5
4,00	7,32	1514,4	435,6	1950,1	1891,7	82,1	7,42	1463,2	458,7	1921,9	1867,2	76,9
5,00	7,28	1440,1	512,5	1952,6	1886,7	92,9	7,40	1460,6	407,4	1868,1	1806,2	87,2
6,50	7,30	1481,1	517,6	1998,8	1938,5	84,8	7,36	1442,7	486,9	1929,6	1872,3	80,6
7,80	7,30	1486,3	497,1	1983,4	1924,6	82,8	7,34	1468,3	466,4	1934,7	1878,1	79,7

Unidades: Tempo = hora

AP; AI; AT; AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela III.18 – Perfis de volume de metano acumulado (V), de concentração ([CH₄, [CO₂]) e de fração molar (Y_{CH₄}, Y_{CO₂}) de metano e dióxido de carbono, na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 2 horas

Tempo (h)	[CH ₄] (mmol/L)	[CO ₂] (mmol/L)	Y _{CH₄} (%)	Y _{CO₂} (%)
0,00	0,000	0,029	0,0	100,0
0,50	0,831	1,202	40,9	59,1
1,00	1,578	1,840	46,2	53,8
1,50	2,448	2,268	51,9	48,1
2,00	3,292	2,602	55,9	44,1
2,50	3,889	2,793	58,2	41,8
3,00	4,641	3,014	60,6	39,4
3,50	5,403	3,233	62,6	37,4
4,00	6,307	3,515	64,2	35,8
4,50	7,177	3,821	65,3	34,7
5,00	8,080	4,035	66,7	33,3
6,00	9,412	4,285	68,7	31,3
6,50	10,003	4,616	68,4	31,6
7,80	11,400	5,085	69,2	30,8

Unidades: Tempo = hora

[CH₄]; [CO₂] = mmol/L; Y_{CH₄}; Y_{CO₂} = %; V = mL

(g) Perfis ao longo do ciclo na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tabela III.19 – Perfis de concentração de matéria orgânica (C_s), realizados em duplicata, na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo (h)	Ensaio 1		Ensaio 2	
	C_s (mgDQO/L)	C_s' (mgDQO/L)	C_s (mgDQO/L)	C_s' (mgDQO/L)
0,00	498,6	475,7	452,8	475,7
0,50	556,1	530,6	499,1	524,3
1,00	571,9	545,6	563,1	591,6
1,50	608,9	580,9	585,2	614,8
2,00	615,4	587,1	608,4	639,2
2,50	626,1	597,3	613,2	644,2
3,00	707,4	674,9	633,2	665,2
4,00	726,1	692,8	653,6	686,7
5,00	569,2	543,1	560,3	588,6
6,50	459,8	438,7	471,3	495,1
7,80	457,6	436,6	457,6	480,7

Tabela III.20 – Perfis de pH, alcalinidade: parcial (AP), intermediária (AI), total (AT), relação (AI/AP), a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT), realizados em duplicata, na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas

Tempo	Ensaio 1					Ensaio 2						
	pH	AP	AI	AT	AB	AVT	pH	AP	AI	AT	AB	AVT
0,00	7,52	1537,4	399,2	1936,6	1886,7	70,3	7,48	1521,8	368,1	1889,9	1846,2	61,6
0,50	7,52	1547,7	383,7	1931,4	1884,7	65,8	7,57	1519,2	378,5	1897,7	1860,4	52,5
1,00	7,53	1524,4	391,5	1915,9	1867,1	68,6	7,57	1547,7	350,0	1897,7	1856,2	58,4
1,50	7,56	1545,1	378,5	1923,6	1878,3	63,8	7,59	1581,4	337,0	1918,5	1877,4	57,8
2,00	7,50	1545,1	404,4	1949,6	1906,9	60,1	7,58	1552,9	350,0	1902,9	1865,0	53,4
2,50	7,51	1477,7	407,0	1884,7	1843,4	58,2	7,61	1542,5	375,9	1918,5	1878,5	56,2
3,00	7,52	1501,1	414,8	1915,9	1871,1	63,0	7,60	1493,3	391,5	1884,7	1844,1	57,3
4,00	7,54	1503,7	363,0	1866,6	1814,4	73,6	7,59	1560,7	347,4	1908,1	1863,0	63,5
5,00	7,42	1552,9	375,9	1928,8	1873,9	77,4	7,53	1508,8	386,3	1895,1	1851,2	61,9
6,50	7,40	1537,4	388,9	1926,2	1874,1	73,4	7,52	1521,8	363,0	1884,7	1838,6	65,0
7,80	7,51	1547,7	373,3	1921,0	1868,4	74,2	7,58	1534,8	375,9	1910,7	1865,1	64,2

Unidades: Tempo = hora

AP; AI; AT; AB = mgCaCO₃/L; AVT = mgHAc/L

Tabela III.21 – Perfis de volume de metano acumulado (V), de concentração ($[CH_4]$, $[CO_2]$) e de fração molar (Y_{CH_4} , Y_{CO_2}) de metano e dióxido de carbono, realizados em duplicata, na operação com 2000 mgDQO/L e alimentação em batelada alimentada durante 4 horas.

Tempo	Ensaio 1				Ensaio 2			
	$[CH_4]$	$[CO_2]$	Y_{CH_4}	Y_{CO_2}	$[CH_4]$	$[CO_2]$	Y_{CH_4}	Y_{CO_2}
0,00	0,000	0,031	0,0	100,0	0,000	0,007	0,0	100,0
0,50	0,768	1,084	41,5	58,5	0,830	1,176	41,4	58,6
1,00	1,350	1,647	45,0	55,0	1,337	1,619	45,2	54,8
1,50	1,840	1,936	48,7	51,3	1,896	2,001	48,7	51,3
2,00	2,459	2,231	52,4	47,6	2,687	2,246	54,5	45,5
2,50	2,960	2,402	55,2	44,8	3,285	2,419	57,6	42,4
3,00	3,721	2,565	59,2	40,8	4,003	2,634	60,3	39,7
3,50	4,619	2,857	61,8	38,2	4,822	2,883	62,6	37,4
4,00	5,570	3,124	64,1	35,9	5,630	3,150	64,1	35,9
4,50	6,421	3,491	64,8	35,2	6,738	3,562	65,4	34,6
5,00	7,468	3,652	67,2	32,8	7,587	3,806	66,6	33,4
6,00	9,050	4,172	68,4	31,6	9,011	4,156	68,4	31,6
6,50	9,712	4,387	68,9	31,1	9,874	4,425	69,1	30,9
7,80	11,214	4,881	69,7	30,3	11,286	5,002	69,3	30,7

Unidades: Tempo = hora

$[CH_4]$; $[CO_2]$ = mmol/L; Y_{CH_4} ; Y_{CO_2} = %; V = mL