Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço. 22/06/04

Ass.: Leonardo Condi

Leonardo Henrique Soares Damasceno

**TRATAMENTO DE SORO DE QUEIJO NO ASBR:
INFLUÊNCIA DA ESTRATÉGIA DE ALIMENTAÇÃO**

DEDALUS - Acervo - EESC

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil (Área de concentração: Hidráulica e Saneamento).

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues

São Carlos

2004

Class.	TESE EESC
Cutt.	383
Tombo	T164104
Sysno	1383876

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

D155t   Damasceno, Leonardo Henrique Soares
Tratamento de soro de queijo no ASBR : influência da
estratégia de alimentação / Leonardo Henrique Soares
Damasceno. -- São Carlos, 2004.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2004.
Área: Hidráulica e Saneamento.
Orientador: Prof. Dr. José Alberto Domingues
Rodrigues.

1. ASBR. 2. Batelada alimentada. 3. Carga orgânica.
4. Estratégia de alimentação. 5. Laticínio. 6. Soro de
queijo. 7. Tratamento anaeróbio. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **LEONARDO HENRIQUE SOARES DAMASCENO**

Dissertação defendida e julgada em 16-04-2004 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **JOSÉ ALBERTO DOMINGUES RODRIGUES** (Orientador)
(Escola de Engenharia de Mauá/Instituto Mauá de Tecnologia)

Aprovado

Prof. Tit. **EUGÊNIO FORESTI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO

Prof. Dr. **HUGO MOREIRA SOARES**
(Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC)

Aprovado

Profa. Tit. **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

A minha família, Hélio Soares Damasceno, Maria Aparecida Damasceno e
Ricardo Henrique Soares Damasceno, por serem meus alicerces.

“Para aquele que pode preservar vocês de qualquer falta e pode fazer que vocês
compareçam sem defeitos e na alegria diante da glória dele, ao Deus único, nosso
Salvador, por meio de nosso senhor Jesus Cristo, seja dada a glória e majestade, a força
e o poder, antes de todos os tempos, agora e para sempre. Amém!”

Judas 24-25

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues pela amizade, orientação, incentivo e dedicação, principalmente pelo exemplo de honestidade, comprometimento e competência.

A Profa. Dra. Suzana Maria Ratusznei pela amizade, co-orientação, atenção e aprendizado.

A Dra. Catarina Simone Andrade do Canto pela amizade, atenção, paciência e auxílio durante a etapa experimental.

Aos colegas de laboratório Gustavo Mockaitis, Ícaro Dugaich, Fabiana Chebel, Mariana Moreira e Evangelina Morel.

Ao Dr. Rogers Ribeiro pela amizade, sugestões, atenção e exemplo de competência.

A Dra. Eloísa Pozzi Gianotti pela realização das análises microbiológicas.

A Profa. Elisabeth Moraes e Maria Ângela Talarico pela orientação nas análises cromatográficas.

Ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat pela amizade, incentivo, sugestões e apoio.

Aos professores Dr. Eugênio Foresti e Dr. Hugo Moreira Soares (Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina) pelas sugestões.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Hidráulica e Saneamento.

A Escola de Engenharia Mauá, do Instituto Mauá de Tecnologia, na pessoa do Ilmo. Reitor Prof. Dr. Otávio de Mattos Silveiras, pela cessão das instalações e apoio para a realização da etapa experimental.

Aos professores do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras pelo convívio e aprendizado na graduação.

Aos meus grandes mestres, meus pais, Hélio Soares Damasceno e Maria Aparecida Damasceno pelo apoio, carinho, amor, dedicação, paciência e orientação.

Ao meu irmão, Sgt. Ricardo Henrique Soares Damasceno, por seu exemplo de garra e comprometimento.

A Ana Paula Simoni pelo incentivo, carinho e apoio nas horas mais difíceis e por proporcionar momentos que se tornaram especiais.

A Rosa Franca Leone Simoni e Nelson Simoni pelo apoio imprescindível para a conclusão deste trabalho.

Ao Engenheiro Agrícola Gustavo Rodrigues de Souza e seus pais, Aparecido Rodrigues de Souza e Mariene Zeppone Rodrigues de Souza, pelo ajuda fundamental no início da realização desta etapa.

A In Company Idiomas, na pessoa da Profa. Cilmar Di Bella, pelo auxílio durante os exames de proficiência em língua inglesa.

À FAPESP pela concessão da bolsa de estudos (Processo N° 02/06.154-5) e pelo financiamento do projeto (Processo N° 2001/05.489-0).

A DEUS, pela orientação, força, amor e oportunidade mesmo sem merecimento.

“Quero que digam que eu tentei ser direito e caminhar ao lado do próximo.
Quero que vocês possam mencionar o dia em que tentei vestir o mendigo, tentei visitar
os que estavam na prisão, tentei amar e servir a humanidade.

Sim, se quiserem dizer algo, digam que eu fui um arauto:
um arauto da paz, um arauto do direito.

Todas as outras coisas triviais não têm importância.
Não quero deixar nenhuma fortuna. Eu só quero deixar uma vida de dedicação!

E isto tudo é o que tenho a dizer: Se eu puder ajudar alguém a seguir adiante,

Se eu puder animar alguém com uma canção.

Se eu puder mostrar a alguém o caminho certo,

Se eu puder cumprir o meu dever cristão,

Se eu puder levar a salvação para alguém,

Se eu puder divulgar a mensagem que o Senhor deixou...

... então, minha vida não terá sido em vão”.

Martin Luther King

RESUMO

DAMASCENO, L.H. S. (2004). *Tratamento de soro de queijo em ASBR: Influência da estratégia de alimentação*. 218p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

Avaliou-se o desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial com biomassa imobilizada (ASBBR) no tratamento de soro de queijo quanto submetido a diferentes estratégias de alimentação e cargas orgânicas volumétricas (COV). O reator operou com agitação mecânica através de impelidor do tipo hélice na rotação de 500 rpm. Um volume de 2 litros foi alimentado por ciclo com 1 litro de volume residual, totalizando 3 litros. O substrato utilizado foi soro de queijo desidratado reconstituído. Suplementou-se o sistema com NaHCO_3 na razão de 50% $\text{NaHCO}_3/\text{DQO}$. Foram testadas as seguintes COVs: 2, 4, 8 e 12 $\text{gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Para ciclos de 8 horas e em cada COV, três estratégias de alimentação foram testadas: (a) operação em batelada com ciclo de 8 horas, (b) batelada alimentada de 2 horas (c) batelada alimentada de 4 horas. Na COV de 2 $\text{gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, a conversão de matéria orgânica como DQO em amostras filtradas foi de 92, 96 e 91% para as estratégias de alimentação (a), (b) e (c), respectivamente. Para a COV de 4 $\text{gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, o desempenho foi de 94, 97 e 93%, respectivamente. Para a COV de 8 $\text{gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ houve redução nas eficiências de conversão a 83, 85 e 86%, respectivamente. O aumento da COV para 12 $\text{gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, resultou na redução em eficiências de 72, 73 e 81%, respectivamente. Os perfis durante os ciclos da concentração de ácidos voláteis totais mostraram que, apesar do aumento gradual com o tempo de enchimento aumentando, nenhuma diferença significativa foi detectada em termos dos seus valores máximos. Foi observada a redução de ácido propiônico como consequência do aumento do tempo de enchimento. Assim, para COV de 2 e 4 $\text{gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, a estratégia de alimentação (b) proporcionou maiores eficiências de conversão e estabilidade operacional, enquanto que este comportamento foi observado na estratégia de alimentação (c) para os valores de COV de 8 e 12 $\text{gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Palavras-chave: ASBR; batelada alimentada; carga orgânica; estratégia de alimentação; laticínio; soro de queijo e tratamento anaeróbio.

ABSTRACT

DAMASCENO, L.H. S. (2004). *Whey treatment in ASBR: Influence of feeding strategy*. 218p. M.Sc. Dissertation – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

The performance of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating cheese whey was evaluated when subjected to different feeding strategies and volumetric organic loads (VOL). The reactor operated under mechanical stirring provided by helix impellers at rotor speed of 500 rpm. A volume of 2 l was fed per cycle with 1 l of residual volume, totalizing 3 l. Reconstituted dehydrated cheese whey was used as substrate. NaHCO_3 was supplemented at a ratio of 50% $\text{NaHCO}_3/\text{COD}$. The following VOLs were tested: 2, 4, 8 and 12 $\text{gCOD.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. For 8-h cycles and each value of VOL three feed strategies were tested: (a) batch operation with 8-h cycle; (b) 2-h fed-batch operation; and (c) 4-h fed-batch. In the VOL of 2 $\text{gCOD.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, organic matter conversions as COD were 92, 96 and 91%, for feeding strategies (a), (b) and (c), respectively. For the VOL of 4 $\text{gCOD.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, performance values were 94, 97 and 93%, respectively. For the VOL of 8 $\text{gCOD.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ there was a reduction in conversion efficiency to 84, 85 and 86%, respectively. The increase of VOL to 12 $\text{gCOD.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ resulted in the reduction in efficiency of 78, 73 and 81%, respectively. The profiles of total volatile acids concentration obtained during the cycles showed that despite its gradual increase with the increasingly filling time, no significant differences were detected in terms of maximum values. Reduction in propionic acid concentration along the cycle were observed as consequence of the increase of the filling time. Thus, for VOL of 2 and 4 $\text{gCOD.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ feeding strategy (b) provided higher conversion efficiency and operation stability. This behavior was similar to that observed for the feeding strategy (c) at the VOL of 8 and 12 $\text{gCOD.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Keywords: anaerobic treatment, ASBR; dairy; fed-batch; feeding strategy; volumetric organic load; whey.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Exemplos de métodos de processamento e disposição do soro.	21
Figura 4.1 – Representação esquemática do reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada	32
Figura 4.2 – Aparato experimental.	32
Figura 4.3 – Biorreator em detalhe.	33
Figura 4.4 – Vista superior e lateral do cesto utilizado para confinamento das biopartículas.	33
Figura 4.5 - Representação esquemática equipamento experimental utilizado nos ensaios hidrodinâmicos	36
Figura 5.1 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	45
Figura 5.2 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	46
Figura 5.3 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	46
Figura 5.4 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	46
Figura 5.5 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	47
Figura 5.6 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	47
Figura 5.7 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	47

Figura 5.8 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	48
Figura 5.9 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	48
Figura 5.10 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	48
Figura 5.11 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	49
Figura 5.12 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.	49
Figura 5.13 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição I, em função da rotação para impelidor do tipo turbina.	53
Figura 5.14 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição II, em função da rotação para impelidor do tipo turbina.	54
Figura 5.15 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição III, em função da rotação para impelidor do tipo turbina.	54
Figura 5.16 - Tempo de mistura total das Condições I, II e III em função da variação da rotação para impelidor do tipo turbina.	55
Figura 5.17 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	56
Figura 5.18 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	57

Figura 5.19 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	57
Figura 5.20 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	57
Figura 5.21 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	58
Figura 5.22 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	58
Figura 5.23 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	58
Figura 5.24 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	59
Figura 5.25 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	59
Figura 5.26 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	59
Figura 5.27 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	60
Figura 5.28 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.	60
Figura 5.29 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição I, em função da rotação para impelidor do tipo hélice.	64

Figura 5.30 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição II, em função da rotação para impelidor do tipo hélice.	65
Figura 5.31 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição III, em função da rotação para impelidor do tipo hélice.	65
Figura 5.32 - Tempo de mistura total das Condições I, II e III, em função da variação da rotação para impelidor do tipo hélice.	66
Figura 5.33 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo turbina.	67
Figura 5.34 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo turbina.	68
Figura 5.35 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (●) e no efluente (○) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo turbina.	68
Figura 5.36 - Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (●) e no efluente (○) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo turbina.	69
Figura 5.37 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo hélice.	71
Figura 5.38 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo hélice.	71
Figura 5.39 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (●) e no efluente (○) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo hélice.	72
Figura 5.40 - Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (●) e no efluente (○) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo hélice.	72
Figura 5.41 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (1g NaHCO ₃) e II (0,5 gNaHCO ₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 2 gDQO.l ⁻¹ .d ⁻¹ .	75

- Figura 5.42 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (1gNaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹. 75
- Figura 5.43 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (1gNaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹. 76
- Figura 5.44 – Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (1gNaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹. 76
- Figura 5.45 – Perfis de concentração de substrato para batelada (● - ciclo 35), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 79) na COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹. 78
- Figura 5.46 – Perfis de conversão de substrato para batelada (● - ciclo 35), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 79) na COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹. 78
- Figura 5.47 – Perfis de concentração de alcalinidade a bicarbonato para batelada (● - ciclo 38), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 58) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 85) na COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹. 79
- Figura 5.48 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais para batelada (● - ciclo 38), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 58) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 85) na COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹. 79
- Figura 5.49 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada (8 h) no ciclo 35 para COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹. 80
- Figura 5.50 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (2 h) seguida de batelada (6 h) no ciclo 64 para COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹. 80

- Figura 5.51 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (4 h) seguida de batelada (4 h) no ciclo 79 para $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 81
- Figura 5.52 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais por cromatografia para batelada (● - ciclo 35), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 79) na $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 81
- Figura 5.53 – Perfis de porcentagem da fração molar de metano para batelada (● - ciclo 41), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 61) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 82) na $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 82
- Figura 5.54 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (1g NaHCO_3) e II (0,5 g NaHCO_3)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 86
- Figura 5.55 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (1g NaHCO_3) e II (0,5 g NaHCO_3)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 86
- Figura 5.56 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (1g NaHCO_3) e II (0,5 g NaHCO_3)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 87
- Figura 5.57 – Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (1g NaHCO_3) e II (0,5 g NaHCO_3)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 87
- Figura 5.58 – Perfis de concentração de substrato para batelada (● - ciclo 21), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 48) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 66) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 89

- Figura 5.59 – Perfis de conversão de substrato para batelada (● - ciclo 21), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 48) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 66) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 90
- Figura 5.60 – Perfis de concentração de alcalinidade a bicarbonato para batelada (● - ciclo 18), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 51) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 69) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 90
- Figura 5.61 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais para batelada (● - ciclo 18), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 51) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 69) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 91
- Figura 5.62 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada (8 h) no ciclo 21 para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 91
- Figura 5.63 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (2 h) seguida de batelada (6 h) no ciclo 48 para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 92
- Figura 5.64 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (4 h) seguida de batelada (4 h) no ciclo 66 para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 92
- Figura 5.65 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais para batelada (● - ciclo 21), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 48) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 66) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 93
- Figura 5.66 – Perfis de porcentagem da fração molar de metano para batelada (● - ciclo 27), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 45) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 63) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 93
- Figura 5.67 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (4 gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de

2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para
 $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 97

Figura 5.68 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (4 gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 97

Figura 5.69 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (4 gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 98

Figura 5.70 – Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (4gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 98

Figura 5.71 – Perfis de concentração de substrato para batelada (● - ciclo 43), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 82) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 124) na $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 100

Figura 5.72 – Perfis de conversão de substrato para batelada (● - ciclo 43), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 82) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 124) na $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 100

Figura 5.73 – Perfis de concentração de alcalinidade a bicarbonato para batelada (● - ciclo 55), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 85) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 127) na $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 101

Figura 5.74 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais para batelada (● - ciclo 55), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 85) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 127) na $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 101

Figura 5.75 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (Δ), ácido valérico (▲) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada (8 h) no ciclo 43 para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 102

- Figura 5.76 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (Δ), ácido valérico (▲) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (2 h) seguida de batelada (6 h) no ciclo 82 para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 102
- Figura 5.77 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (Δ), ácido valérico (▲) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (4 h) seguida de batelada (4 h) no ciclo 124 para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 103
- Figura 5.78 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais por cromatografia para batelada (● - ciclo 43), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 82) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 124) na $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 103
- Figura 5.79 – Perfis de porcentagem da fração molar de metano para batelada (● - ciclo 40), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 88) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 121) na $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 104
- Figura 5.80 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (4 gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 108
- Figura 5.81 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (4gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 108
- Figura 5.82 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (4 gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 109
- Figura 5.83 – Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (4gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 109

- Figura 5.84 – Perfis de concentração de substrato para batelada (● - ciclo 40), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 82) na $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 111
- Figura 5.85 – Perfis de conversão de substrato para batelada (● - ciclo 40), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 82) na $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 111
- Figura 5.86 – Perfis de concentração de alcalinidade a bicarbonato para batelada (● - ciclo 37), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 61) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 85) na $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 112
- Figura 5.87 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais para batelada (● - ciclo 37), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 61) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 85) na $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 112
- Figura 5.88 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (Δ), ácido valérico (▲), ácido iso-valérico (□) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada (8 h) no ciclo 40 para $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 113
- Figura 5.89 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (Δ), ácido valérico (▲), ácido iso-valérico (□) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (2 h) seguida de batelada (6 h) no ciclo 64 para $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 113
- Figura 5.90 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (Δ), ácido valérico (▲), ácido iso-valérico (□) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (4 h) seguida de batelada (4 h) no ciclo 82 para $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 114
- Figura 5.91 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais por cromatografia para batelada (● - ciclo 40), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 82) na $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 114

- Figura 5.92 – Perfis de porcentagem da fração molar de metano para batelada (● - ciclo 34), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 58) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 79) na $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 115
- Figura 5.93 – Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e epifluorescência, referentes às amostras do inoculo utilizado. 122
- Figura 5.94 – Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e epifluorescência, referentes às amostras do reator ao final da operação com $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 123
- Figura 5.95 – Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e epifluorescência, referentes às amostras do reator ao final da operação com $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 124
- Figura 5.96 – Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e epifluorescência, referentes às amostras do reator ao final da operação com $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 125
- Figura 5.97 – Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e epifluorescência, referentes às amostras do reator ao final da operação com $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. 126
- Figura 5.98 – Comportamento da eficiência de conversão de amostras filtradas com o aumento da carga orgânica volumétrica para os ensaios em batelada (●), batelada alimentada de 2 horas (■) e batelada alimentada de 4 horas (○). 129

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Formas de utilização do soro de queijo.	22
Tabela 3.2 – Composição centesimal média do soro doce e soro ácido.	22
Tabela 3.3 – Comparação da composição do leite, do queijo e do soro.	23
Tabela 3.4 – Resumo dos resultados de alguns processos de tratamento anaeróbio de soro de queijo.	28
Tabela 4.1 - Composição do soro de queijo desidratado	39
Tabela 4.2 - Características do inóculo utilizado	39
Tabela 4.3 - Estratégias de alimentação implementadas.	42
Tabela 4.4 – Concentrações do afluente e cargas orgânicas aplicadas.	42
Tabela 5.1 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição I para impelidor do tipo turbina.	50
Tabela 5.2 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição II para impelidor do tipo turbina.	51
Tabela 5.3 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição III para impelidor do tipo turbina.	52
Tabela 5.4 - Valores médios dos parâmetros de ajuste do modelo sigmoidal (A_1 , A_2 , x_0 e dx), tempo de atraso (t_0), tempo de mistura (t_{mist}), tempo total de mistura (t_{Tmist}) e porcentagem do tempo total para a mistura ($t_{mist}(\%)$) nas condições operacionais analisadas para impelidor do tipo turbina.	53
Tabela 5.5 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição I para impelidor do tipo hélice.	61
Tabela 5.6 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição II para impelidor do tipo hélice.	62

Tabela 5.7 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição III para impelidor do tipo hélice.	63
Tabela 5.8 - Valores médios dos parâmetros de ajuste do modelo sigmoidal (A_1 , A_2 , x_0 e dx), tempo de atraso (t_0), tempo de mistura (t_{mist}), tempo total de mistura (t_{Tmist}) e porcentagem do tempo total para a mistura ($t_{mist}(\%)$) nas condições operacionais analisadas para impelidor do tipo hélice.	64
Tabela 5.9 – Valores médios das variáveis monitoradas no ensaio em batelada, batelada alimentada de 2 horas e batelada alimentada de 4 horas para $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.	74
Tabela 5.10 – Valores médios das variáveis monitoradas no ensaio em batelada, batelada alimentada de 2 horas e batelada alimentada de 4 horas para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.	85
Tabela 5.11 – Valores médios das variáveis monitoradas no ensaio em batelada, batelada alimentada de 2 horas e batelada alimentada de 4 horas para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.	96
Tabela 5.12 – Valores médios das variáveis monitoradas no ensaio em batelada, batelada alimentada de 2 horas e batelada alimentada de 4 horas para $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.	107
Tabela 5.13 – Concentrações de sólidos totais e sólidos voláteis totais encontrados nas biopartículas	118
Tabela 5.14 – Ocorrência das morfologias observadas para cada carga orgânica volumétrica testada.	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Alcalinidade a bicarbonato ($\text{gNaHCO}_3.l^{-1}$).
ASBR	Reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais (<i>Anaerobic Sequencing Batch Reactor</i>).
AT	Alcalinidade total ($\text{gNaHCO}_3.l^{-1}$).
AVT	Ácidos voláteis totais ($\text{gHAc}.l^{-1}$).
AVT _C	Ácidos voláteis totais por cromatografia ($\text{g}.l^{-1}$).
COV	Carga orgânica volumétrica ($\text{gDQO}.l^{-1}.d^{-1}$).
COV _B	Carga orgânica volumétrica em reatores em batelada ($\text{gDQO}.l^{-1}.d^{-1}$).
DQO	Demanda química de oxigênio ($\text{gDQO}.l^{-1}$).
EESC/USP	Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
IMT	Instituto Mauá de Tecnologia.
PVC	Policloreto de vinila.
RAHLF	Reator anaeróbio horizontal de leito fixo.
rpm	Rotações por minuto.
SFT	Sólidos fixos totais ($\text{gSFT}.l^{-1}$).
SST	Sólidos suspensos totais ($\text{gSST}.l^{-1}$).
SSV	Sólidos suspensos voláteis ($\text{gSSV}.l^{-1}$).
ST	Sólidos totais ($\text{gST}.l^{-1}$).
SVT	Sólidos voláteis totais ($\text{gSVT}.l^{-1}$).
UASB	Reator anaeróbio de manta de lodo (<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>).
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LISTA DE SÍMBOLOS

ε	Eficiência de conversão de matéria orgânica (%).
ε_F	Eficiência de conversão de matéria orgânica filtrada (%).
ε_T	Eficiência de conversão de matéria orgânica não filtrada (%).
θ_h	Tempo de detenção hidráulica (h).
θ_{hb}	Tempo de detenção hidráulica para reatores em batelada (h).
C_{AF}	Concentração afluente (gDQO. l^{-1}).
CH_4	Metano.
CO_2	Dióxido de carbono.
C_{SF}	Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, em amostras filtradas (gDQO. l^{-1}).
C_{ST}	Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, em amostras não filtradas (gDQO. l^{-1}).
F/M	Razão substrato/microrganismos.
H_2SO_4	Ácido sulfúrico.
NaCl	Cloreto de sódio.
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sódio.
N_C	Número de ciclos ao dia.
pH	Potencial hidrogeniônico.
Q_{MED}	Vazão média ($l.h^{-1}$).
T	Temperatura ($^{\circ}C$).
t_0	Tempo de atraso (min).
t_C	Tempo de ciclo (horas).
t_F/t_C	Razão tempo de alimentação/tempo de ciclo.
t_{mist}	Tempo de mistura (min).
t_{Tmist}	Tempo total de mistura (min).
V_{AC}	Volume alimentado por ciclo (l).
V_R	Volume do reator (l).

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Preliminares	5
3.1.1 Tempo de detenção hidráulica (θ_h)	5
3.1.2 Carga orgânica volumétrica (COV)	6
3.1.3 Eficiência de conversão de matéria orgânica (ϵ)	7
3.2 Reator anaeróbio operado em batelada seqüencial (ASBR)	8
3.2.1 Introdução	8
3.2.2 Aplicação do ASBR ao tratamento de águas residuárias	10
3.2.3 Biomassa imobilizada em espuma de poliuretano	13
3.2.4 ASBR com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano	15
3.2.5 Influência da estratégia de alimentação no funcionamento do reator ASBR	16
3.3 Soro de queijo	19
3.3.1 Introdução	19
3.3.2 Formas de disposição e reutilização do soro	20
3.3.3 Composição do soro	22
3.3.4 Tratamento anaeróbio do soro	23
3.4 Considerações finais	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Equipamento experimental	31
4.1.1 Configuração do reator	31
4.1.2 Meio suporte para a imobilização da biomassa	34
4.2 Estudo hidrodinâmico	34
4.2.1 Fundamentação teórica	34
4.2.2 Equipamento experimental	35
4.2.3 Procedimento experimental	36
4.3 Operação do reator tratando soro de queijo	38

4.3.1 Equipamento	38
4.3.2 Água residuária – Soro de queijo	38
4.3.3 Inóculo	39
4.3.4 Análises físico-químicas	39
4.3.5 Análises microbiológicas	40
4.3.6 Procedimento experimental	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1 Estudo hidrodinâmico	45
5.1.1 Ensaio A – Impelidor do tipo turbina	45
5.1.2 Ensaio B – Impelidor do tipo Hélice	56
5.2 Operação do reator no tratamento de soro de queijo	67
5.2.1 Ensaio preliminares	67
5.2.2 Carregamento orgânico volumétrico de $2,0 \text{ g.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ($C_{AF} = 1 \text{ g.l}^{-1}$)	74
5.2.3 Carregamento orgânico volumétrico de $4,0 \text{ g.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ($C_{AF} = 2 \text{ g.l}^{-1}$)	85
5.2.4 Carregamento orgânico volumétrico de $8,0 \text{ g.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ($C_{AF} = 4 \text{ g.l}^{-1}$)	96
5.2.5 Carregamento orgânico volumétrico de $12,0 \text{ g.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ($C_{AF} = 6 \text{ g.l}^{-1}$)	107
5.3 Análise das biopartículas	118
5.3.1 Concentração de sólidos na biomassa imobilizada	118
5.3.2 Exames microbiológicos	120
5.4 Considerações finais	127
5.4.1 Estudo hidrodinâmico e Ensaio preliminares	127
5.4.2 Efeito da estratégia de alimentação na conversão de matéria orgânica	128
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	133
REFERÊNCIAS	137
ANEXO	145
A. ENSAIOS PRELIMINARES – VALORES EXPERIMENTAIS	145
B. $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ – VALORES EXPERIMENTAIS	150
C. $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ – VALORES EXPERIMENTAIS	158
D. $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ – VALORES EXPERIMENTAIS	166
E. $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ – VALORES EXPERIMENTAIS	175
F. INFLUÊNCIA DO BICARBONATO DE SÓDIO NA SÉRIE DE SÓLIDOS (ST, SVT, SST e SSV)	183

1 INTRODUÇÃO

O soro de queijo, face ao seu elevado valor nutritivo, é considerado uma matéria-prima nobre e rica. Desse modo, seria desejável que o soro gerado dentro da indústria tivesse captação e condução em separado, de modo a viabilizar o seu aproveitamento na fabricação de outros produtos lácteos ou para utilização direta (com ou sem beneficiamento industrial) na alimentação de animais.

Contudo, devido ao elevado investimento necessário à instalação de um sistema de reaproveitamento, o soro produzido em pequenos e médios laticínios geralmente é descartado *in natura* no meio, tornando-se um grave problema ambiental.

Em função de sua elevada carga orgânica, não é recomendável que o soro seja encaminhado juntamente com os efluentes industriais para tratamento em uma estação conjunta, o que poderia onerar significativamente os custos de implantação e de operação. Além disso, como seu descarte normalmente é realizado de maneira intermitente, torna-se atrativa a utilização de unidades de tratamento em batelada, possibilitando flexibilidade operacional ao sistema.

Uma das maiores dificuldades encontradas no tratamento de soro de queijo é causada por sua tendência de acidificar rapidamente o meio, causando a falha do processo. Com isso, torna-se essencial a suplementação de um alcalinizante ou adoção de estratégias de operação que possibilitem a viabilização do tratamento. A otimização da quantidade de alcalinizante adicionada também é fundamental para a minimização dos custos do sistema.

Com o desenvolvimento da tecnologia anaeróbia nos últimos anos, muitos novos tipos de reatores anaeróbios têm sido propostos. Entre essas novas configurações destaca-se o reator anaeróbio operado em batelada seqüencial (ASBR), desenvolvido inicialmente pelos grupos da Universidade do Estado de Iowa (Estados Unidos) e da Universidade de Ottawa (Canadá). No Brasil, este novo tipo de reator é pesquisado principalmente no Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS, na Escola de

Engenharia de São Carlos (EESC/USP) e no Instituto Mauá de Tecnologia (IMT). Como resultado, foi desenvolvido o ASBR contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, o qual tem apresentado resultados bastante satisfatórios.

A utilização de microrganismos anaeróbios imobilizados permite que se obtenham elevadas concentrações de microrganismos no bioreator, proporcionando a eliminação das incertezas relacionadas com o processo de granulação e maior robustez ao sistema. Outra vantagem observada é a eliminação da etapa de sedimentação na operação de reatores ASBR, o que proporciona o aumento no tempo da etapa de reação. Em contrapartida, surgem outras questões relacionadas com a transferência de massa da fase líquida para a fase sólida.

Dentre os fatores que influenciam o desempenho do ASBR, poucos trabalhos têm sido relatados visando esclarecer o comportamento do sistema quando submetidos a diferentes tempos de enchimento. Um efeito prático da adoção de maiores tempos de enchimento é a diminuição do volume destinado à equalização em estações de tratamento de esgotos. Outra consequência é a possibilidade de obter-se flexibilidade operacional no que diz respeito ao volume alimentado em um determinado tempo.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de um ASBR tratando soro de queijo quando submetido a diferentes tempos de carregamento. Assim, avaliando-se o desempenho do reator com relação a essa variável operacional pretendeu-se contribuir com o desenvolvimento desta tecnologia visando a sua aplicação em escala plena.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do projeto de pesquisa foi investigar a influência de diferentes estratégias de alimentação sobre o comportamento do reator submetido a agitação mecânica, operado em batelada alimentada seqüencial, contendo biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, aplicado ao tratamento de soro de queijo. Foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- (i) Avaliação do comportamento hidrodinâmico do reator nas condições de operação em batelada alimentada seqüencial.
- (ii) Otimização da transferência de massa entre as fases líquida e sólida (substrato-biomassa) analisando-se dois tipos de impelidores (turbina e hélice).
- (iii) Implementação de cargas orgânicas volumétricas crescentes no sistema operando em batelada seqüencial, avaliando-se a sua eficiência e a sua estabilidade.
- (iv) Verificar a possibilidade de otimização de desempenho do sistema pela implementação de diferentes estratégias de alimentação caracterizando a operação em batelada alimentada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRELIMINARES

Como a grande maioria das unidades de tratamento de resíduos opera de maneira contínua, faz-se necessário o estabelecimento de ferramentas que permitam a comparação destes com sistemas operados em batelada. Assim, o objetivo deste item é apresentar, conceitualmente, os parâmetros que foram utilizados com esta finalidade.

3.1.1 TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA (θ_h)

Por definição, o θ_h representa o tempo médio que um elemento de volume permanece no interior do reator. Assim:

$$\theta_h = \frac{V_R}{Q_{MED}} \quad (1)$$

Na qual:

V_R = volume do reator (l).

Q_{MED} = vazão média ($l.h^{-1}$).

Para sistemas em batelada, como não há vazão afluyente, Camargo (2000) propôs a determinação do tempo de detenção hidráulica em reatores em batelada (θ_{hb}) a partir da seguinte equação:

$$\theta_{hb} = \frac{t_c \times V_R}{V_{AC}} \quad (2)$$

Na qual:

t_c = tempo de ciclo (h.ciclo^{-1}).

V_R = volume do reator (l).

V_{AC} = volume alimentado por ciclo ($l.ciclo^{-1}$).

3.1.2 CARGA ORGÂNICA VOLUMÉTRICA (COV)

A carga orgânica volumétrica representa a quantidade de matéria orgânica, em termos de DQO, aplicada durante determinado tempo por unidade de volume de reator. É definida como:

$$COV = \frac{Q_{MED} \times C_{AF}}{V_R} \quad (3)$$

Na qual:

Q_{MED} = vazão média ($l.d^{-1}$).

C_{AF} = concentração de DQO afluente ($\text{gDQO}.l^{-1}$).

V_R = volume do reator (l).

O cálculo da carga orgânica volumétrica para sistemas em batelada (COV_B), pode ser realizado da seguinte forma:

$$COV_B = \frac{C_{AF} \times V_{AC} \times N_C}{V_R} \quad (4)$$

Na qual:

C_{AF} = concentração de DQO afluente ($\text{gDQO}.l^{-1}$).

V_{AC} = volume alimentado por ciclo ($l.ciclo^{-1}$).

N_C = número de ciclos ao dia ($\text{ciclos}.d^{-1}$).

Q_{MED} = vazão média ($l.d^{-1}$).

V_R = volume do reator (l).

A aplicação destes parâmetros apresenta também uma falta de padronização no seu cálculo no que diz respeito ao volume de controle considerado. Em alguns artigos, faz-se referência ao volume do reator (V_R) como sendo o volume total do mesmo,

enquanto que em outros leva-se em conta o volume efetivo no mesmo, composto somente do volume líquido do sistema.

Por considerar o cálculo com o volume útil no sistema uma representação mais realista das condições as quais o sistema foi submetido, este foi considerado como sendo o volume do reator (V_R).

No decorrer do texto, para sistemas contínuos, o θ_h e a COV dizem respeito às definições apresentadas nas eq. (1) e (3), respectivamente. Em sistemas operados em batelada, o θ_h e a COV referem-se às relações apresentadas na eq. (2) e (4), respectivamente.

3.1.3 EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA (ϵ)

A eficiência de conversão de matéria orgânica não filtrada (ϵ_T) em termos de DQO foi calculada a partir da seguinte relação:

$$\epsilon_T = \left(\frac{C_{AF} - C_{ST}}{C_{AF}} \right) \times 100 \quad (5)$$

Na qual:

C_{AF} = concentração de DQO afluente (gDQO. l^{-1}).

C_{ST} = concentração de DQO efluente em amostras não filtradas (gDQO. l^{-1}).

Para amostras filtradas, a conversão (ϵ_F) foi calculada da seguinte forma:

$$\epsilon_F = \left(\frac{C_{AF} - C_{SF}}{C_{AF}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Na qual:

C_{AF} = concentração de DQO afluente (gDQO. l^{-1}).

C_{SF} = concentração de DQO efluente em amostras filtradas (gDQO. l^{-1}).

Essas relações foram utilizadas para se permitir a comparação do desempenho do sistema em diferentes tempos de enchimento. O uso da eficiência interna de

conversão (ϵ_i) proposta por Camargo (2000) resultaria em valores negativos nas operações em batelada alimentada por considerar o desempenho do sistema em relação ao primeiro ponto do perfil temporal.

3.2 REATOR ANAERÓBIO OPERADO EM BATELADA SEQUENCIAL (ASBR)

3.2.1 INTRODUÇÃO

Em trabalhos datados de 1966 e 1970, McKinney e Pfeffer relataram que a biomassa anaeróbia floculava de maneira análoga ao processo de lodos ativados aeróbios e que a eficiência da floculação era afetada pela carga orgânica aplicada, mais especificamente, pela relação entre substrato e microrganismos (F/M). Em baixas razões de F/M, a biomassa floculava bem e sedimentava rapidamente, resultando em um efluente com uma baixa concentração de sólidos (DAGUE *et al.*, 1992).

A partir destes estudos, centros de pesquisa da Universidade do Estado de Iowa (Estados Unidos) e da Universidade de Ottawa (Canadá) desenvolveram um reator de alto desempenho denominado reator anaeróbio em bateladas sequenciais (ASBR)

Os princípios operacionais de um ASBR são extremamente simples. O tratamento é efetuado em tanque único, obedecendo um ciclo típico que ocorre em reatores operados em batelada, a saber: alimentação, reação, decantação e descarga (DAGUE *et al.*, 1992).

Na fase de alimentação, o substrato a ser tratado é inserido no reator dentro de um período pré-determinado. Assim, na etapa de reação, as reações metabólicas atingem seus valores máximos, ocasionando alta produção de biogás. Essa fase é a mais importante do processo, já que há a conversão da matéria orgânica presente em CH_4 e CO_2 , representando 80% ou mais do tempo total de ciclo. O tempo requerido para a etapa de reação depende da qualidade requerida do efluente, bem como da concentração de biomassa, temperatura, características do substrato e tipo de biomassa (granulada ou floculenta). Ao final da etapa de reação, as condições de sedimentação são excelentes devido à escassez de substrato aos microrganismos, resultando em uma razão F/M baixa. Em seguida, ocorre a fase de sedimentação, que consiste na separação física da biomassa do líquido tratado, sendo posteriormente feita a retirada do sobrenadante

(DAGUE *et al.*, 1992; ANGENENT & DAGUE, 1995; NDON & DAGUE, 1997; ZAIAT *et al.*, 2001)

A agitação assume papel importante durante a etapa de reação. Ela permite o contato mais efetivo entre o substrato e a biomassa, sendo uma das vantagens do ASBR, já que o mesmo não necessita de complexos sistemas de alimentação. Para proporcionar a mistura no reator, podem ser utilizadas agitação mecânica (contínua ou intermitente) ou recirculação de gás ou líquido (ANGENENT & DAGUE, 1995; NDON & DAGUE, 1997; ZAIAT *et al.*, 2001). A intensidade de agitação é um importante fator a ser observado, porque a mesma pode causar danos ou até mesmo destruir os grânulos presentes na biomassa.

Em que pese necessitar de volume maior de reação do que os sistemas contínuos, os reatores ASBR apresentam a vantagem de não necessitar de mecanismos de sedimentação e recirculação de biomassa (SPEECE, 1996).

Alguns autores advogam haver semelhança entre o ASBR e os reatores UASB, no que tange aos desenvolvimento de biomassa granular que permite excelentes condições de sedimentação. No entanto, em reatores UASB há a necessidade de baixa concentração de sólidos suspensos presentes no afluente, enquanto que, no ASBR, essa limitação não foi verificada (ANGENENT & DAGUE, 1995).

Segundo Speece (1996) é possível a seleção de arqueas metanogênicas que crescem em baixas concentrações de ácidos voláteis nos reatores anaeróbios em batelada, permitindo-se obter concentrações desses ácidos mais baixas que nos sistemas contínuos.

O tratamento anaeróbio realizado em reatores em batelada é particularmente apropriado para os seguintes casos (ZAIAT *et al.*, 2001):

- Indústrias que geram efluentes de maneira intermitente ou somente em algumas épocas do ano.
- Indústrias que trabalham com padrões de lançamento muito restritivos ou quando estão presentes compostos de difícil degradação. Assim, o tempo de ciclo será função do tempo necessário para se atingir a concentração desejada ou do tempo necessário à degradação dos compostos recalcitrantes presentes.
- Sistemas que tenham a finalidade de reutilizar a água residuária tratada ou substâncias nela dissolvidas, uma vez que esses reatores permitem um maior controle operacional.

- Em estudos que visam a elucidação de fenômenos relacionados com a digestão anaeróbia por permitirem maior facilidade de instrumentação e controle.

3.2.2 APLICAÇÃO DO ASBR AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

O reator ASBR têm sido estudado tanto para tratamento de águas residuárias de elevada concentração (laticínios, suinocultura e chorume) quanto para águas residuárias de baixa concentração (esgoto doméstico). Embora os trabalhos foquem mais reatores em escala de bancada, os resultados apresentados são promissores, mostrando a real potencialidade deste tipo de sistema como uma alternativa aos sistemas contínuos.

Dague *et al.* (1992) utilizaram dois ASBR de 13 e 12 L para o tratamento de efluentes à base de leite em pó destanado e dejetos suíno diluído na proporção 1:4 respectivamente. O tempo de ciclo foi de 6 horas, perfazendo 4 ciclos diários. No experimento com o leite desnatado, o reator foi operado a 35 °C em três tempos de retenção hidráulica (0,54, 1,08 e 2,17 dias) com a carga orgânica volumétrica aplicada (COV) variando de 0,5 a 5,0 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$. A eficiência máxima de conversão de DQO foi superior a 80% para os tempos de retenção de 1,08 e 2,17 dias até a COV de 4,0 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$. Para valores de COV mais elevadas houve rápido decréscimo da eficiência. Para o tempo de residência de 0,54 dias, as eficiências foram de 80% para COV de até 2,0 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ e de 70% para COV maiores que 3,0 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$. No experimento com dejetos suínos, o reator foi operado a 35 °C na faixa de sólidos voláteis de 1,09 a 5,38 gSVT. $l^{-1}.d^{-1}$ e a 25°C na faixa de sólidos voláteis de 1,04 a 6,82 gSVT. $l^{-1}.d^{-1}$. Em todas as condições o tempo de residência utilizado foi de 6 dias. A 35 °C a remoção de sólidos ficou entre 89% a 1,08 gSVT. $l^{-1}.d^{-1}$ e abaixo de 74% a 5,38 gSVT. $l^{-1}.d^{-1}$. A 25 °C, a remoção variou de 92% a 1,04 gSVT. $l^{-1}.d^{-1}$ e abaixo que 77% a 6,82 gSVT. $l^{-1}.d^{-1}$. Os autores encontraram que a remoção de sólidos voláteis em uma dada carga não foi afetada pela temperatura. O ASBR foi capaz de compensar o abaixamento da temperatura pelo aumento da concentração da biomassa dentro de certos limites.

Chang *et al.* (1994) avaliaram o desempenho de um ASBR no tratamento de lodo de estação de tratamento de esgotos. O reator possuía o volume de 4 litros, sendo operado em tempos de ciclo de 3 a 4 dias com 30 e 40% do volume do reator alimentado por ciclo, respectivamente. As concentrações utilizadas (11,11 a 21,62 gDQO. l^{-1}) resultaram em carga orgânica volumétrica de 1,11 a 2,20 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ para

um θ_h de 10 dias. Em ambas as condições testadas, os autores encontraram eficiências de conversão de DQO acima de 90%.

Sung & Dague (1995) avaliaram o desempenho no tratamento de substrato à base de leite em pó desnatado em quatro reatores ASBR de 12 l em diferentes configurações e diferentes condições de agitação (contínua e intermitente). Foram testadas as cargas orgânicas volumétrica de 2, 4, 6 e 8 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ para θ_h de 24 e 48 horas e 2, 4, 6, 8, 10 e 12 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ para θ_h de 12 horas. O tempo de ciclo utilizado foi de 6 horas. Em todas as condições testadas foram obtidas eficiências superiores a 90%.

Reyes III & Dague (1995) experimentaram reatores de 10 l operados a 35 °C com θ_h de 24 horas no tratamento de substrato à base de leite em pó desnatado com a finalidade de se determinar a concentração de biomassa granular ótima em função da carga orgânica aplicada objetivando partida rápida e estável. As cargas orgânicas volumétricas aplicadas ao sistema foram de 1,5 a 10 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$. Nessas condições, foi possível avaliar a relação F/M (substrato por microrganismos) de 0,09 a 1,33 gDQO.gSSV $^{-1}.d^{-1}$. Os autores concluíram que a relação F/M no valor de 0,5 resulta em partida rápida e estável do sistema.

Angenent & Dague (1995) compararam o desempenho de um ASBR com um reator UASB no tratamento de água residuária sintética à base de sacarose em reatores de 12 e 13 l, respectivamente, operados a 35 °C. O θ_h em ambos os reatores foi de 12 horas, sendo que o ASBR operava em ciclos diários de 6 horas. As concentrações aplicadas no reator UASB variaram de 3 a 11,5 gDQO. l^{-1} enquanto que as concentrações aplicadas no ASBR variaram de 3 a 9,5 gDQO. l^{-1} . A carga orgânica volumétrica máxima aplicada no UASB e no ASBR foi de 19 e 23 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$, respectivamente. Em termos de estabilização de matéria orgânica, ambos os reatores apresentaram eficiência de conversão em termos de DQO solúvel maiores que 90% em COV de 19 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ em menos de três meses de operação. Com relação às características da biomassa, tanto o reator UASB quanto o ASBR foram capazes de manter biomassa de elevada sedimentabilidade, na forma de lodo granular. As diferenças foram encontradas em termos da forma e tamanho, com os grânulos formados no ASBR tendendo a serem menores e mais densos que no reator UASB. O reator UASB apresentou desempenho superior ao ASBR em elevadas COV. Os valores de ácidos voláteis totais e remoção de DQO solúvel foram mais favoráveis ao reator

UASB. Deve-se salientar, entretanto, que o tempo de ciclo do ASBR foi de apenas 4 horas enquanto que o θ_h utilizado no reator UASB foi de 12 horas.

Hollopeter & Dague (1996) testaram um ASBR de 12 l utilizando como substrato chorume de aterro sanitário a 35 °C utilizando com tempo de ciclo de 6 horas. Variou-se a estratégia de alimentação do reator, ocasionando em θ_h de 0,5, 0,75, 1, 1,5 e 2 dias. Assim, a carga orgânica volumétrica variou de 1,6 a 3,5 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$. Como etapa de pós tratamento foi utilizado um sistema aeróbio de lodos ativados. O ASBR alcançou de 85 a 90% de remoção de matéria orgânica solúvel enquanto que o sistema completo atingiu eficiências de 94 e 99%.

Brito *et al.* (1997), utilizando água residuária à base de glicose (10%) e ácido acético, propiônico e butírico (90%) resultando em valor de DQO próxima a 1 gDQO. l^{-1} , conseguiram eficiências de conversão de matéria orgânica entre 50 e 60% para um tempo de ciclo de 5 e 6 horas.

Massé *et al.* (1997) submeteram cargas orgânicas de 0,58 a 1,36 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ em um ASBR tratando dejetos suínos nas concentrações de 14 a 86 gDQO. l^{-1} . Foram alcançadas eficiências em termos de DQO solúvel de 50 a 83%.

Wirtz & Dague (1997) objetivando estudar métodos de redução do tempo de partida de reatores em batelada, estudaram o fenômeno da granulação em um ASBR de 12 l de volume submetido a cargas orgânicas de 3 a 12 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$, utilizando 4 ciclos diários para um θ_h de 24 horas. A concentração do substrato à base de sacarose variou de 3 a 12 gDQO. l^{-1} . Foram alcançadas eficiências de remoção de DQO filtradas superiores a 80%. Os autores conseguiram reduzir o tempo necessário para atingir operação estável em até 60% para taxas de carregamento de 4 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$.

Ndon & Dague (1997) operaram um ASBR nas concentrações de 0,4, 0,6, 0,8 e 1 gDQO. l^{-1} de água residuária à base de leite em pó desnatado em θ_h de 12, 16, 24 e 48 horas. Foram atingidas eficiências de conversão de DQO de 88 a 90% para todos os tempos testados, com exceção do θ_h de 12 horas nas concentrações de 0,8 e 1 gDQO. l^{-1} e do θ_h de 16 horas na concentração de 1 gDQO. l^{-1} nos quais foi observada queda de eficiência e perda de sólidos.

Timur & Öztürk (1999) avaliaram a tratabilidade de chorume de aterro sanitário utilizando um ASBR de 2 litros a 35 °C. Foram realizados estudos em cargas orgânicas volumétricas de 0,4 a 9,4 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ e cargas orgânicas específicas de 0,2 a 1,9 gDQO.gSSV $^{-1}.d^{-1}$, variando-se os θ_h de 1,5 a 10 dias, para concentrações afluentes de

3,8 a 15,9 gDQO. l^{-1} . A eficiência de conversão de DQO variou entre 64 e 85% em função da carga orgânica aplicada. A DQO convertida em metano foi 83% da DQO removida.

Ruiz *et al.* (2001) utilizaram o ASBR para o tratamento de efluentes de indústria vinícola operando com carga orgânica volumétrica de 8,6 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ e específica de 0,96 gDQO.gSVT $^{-1}.d^{-1}$. Foi alcançada uma eficiência de remoção de matéria orgânica acima de 98% para θ_h de 2,2 dias.

3.2.3 BIOMASSA IMOBILIZADA EM ESPUMA DE POLIURETANO

O grande desenvolvimento da tecnologia anaeróbia ocorreu quando se aplicou a estes sistemas o conceito de desvinculação do tempo de residência celular do tempo de retenção hidráulica, já estabelecido em sistemas aeróbios, através da imobilização dos microrganismos pela auto-imobilização (grânulos) ou aderência dos mesmos à superfícies (biofilmes). Assim, em reatores contínuos, para um determinado tempo de retenção de horas é possível estabelecer tempos de residência celular de dias dentro do reator. Com isso, é estendido o tempo de atuação dos microrganismos para uma reação ou seqüências de reações.

Costerton *et al.* (1995) define biofilme como sendo uma população de bactérias aderidas uma às outras ou à uma superfície ou interface. De acordo com Pascik (1990), são vários os fatores favoráveis à imobilização de microrganismos em poliuretanos, como alta porosidade, elevada estabilidade à hidrólise, difícil degradação biológica e propriedades que podem ser modificadas de acordo com a necessidade do processo.

Huysman *et al.* (1983), estudando diversos suportes para imobilização de lodo metanogênico (sepiolite, zeólita, argex, bolas de vidro, carvão ativado, esponja natural, espuma de poliuretano sem retículos e espuma de poliuretano reticulada), verificaram que a espuma de poliuretano reticulada apresentou os resultados mais satisfatórios, sendo colonizada rapidamente e densamente (em, aproximadamente, 8 dias). Foi observado também que a biomassa estava mecanicamente retida no interior dos poros na forma de microcolônias.

Fynn & Whitmore (1984) estudaram a colonização de espuma de poliuretano reticulada para diferentes quantidades de poros (20 a 60 poros por polegada linear) em um reator de mistura. A espuma utilizada possuía a densidade de 30 kg.m $^{-3}$. Foi observado que a espuma com maior quantidade de poros foi a que apresentou maior

colonização de biomassa. Através de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que não houve adesão física dos microrganismos na espuma.

De acordo com os trabalhos de Huysman *et al.* (1983) e Fynn & Whitmore (1984), fica evidente a importância do tamanho dos poros da espuma de poliuretano como mecanismo de retenção mecânica de microrganismos dentro do reator quando este é submetido a sobrecargas hidráulicas.

Em contrapartida, Gijgen *et al.* (1988) observaram, através de microscopia eletrônica, que as bactérias aparentemente apresentavam adesão física à espuma de poliuretano reticulada. Neste trabalho foi utilizada espuma com densidade de 18 kg.m^{-3} em um reator metanogênico precedido de um reator acidogênico para tratamento de águas residuárias da indústria de papel.

Zaiat *et al.* (1994) propuseram uma nova configuração de reator, o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) utilizando espuma de poliuretano como meio suporte. Para fixação da biomassa foi proposta uma metodologia para a imobilização dos microrganismos. O suporte se mostrou eficiente na retenção de biomassa, pois na velocidade superficial de $2,21 \text{ cm.s}^{-1}$ houve uma perda de apenas 9% dos sólidos suspensos voláteis da matriz de espuma.

Sanches *et al.* (1994) avaliaram a colonização de vários suportes (sepiolite, terra diatomácea, diabase, PVC, bentonita e espuma de poliuretano) por biomassa proveniente de um reator anaeróbio tratando esgoto doméstico. As maiores produções de metano foram encontradas na diabase seguidas pela sepiolite e pela espuma de poliuretano.

Varesche *et al.* (1997) observaram forte adesão dos microrganismos à espuma de poliuretano, devido, provavelmente, à atuação de algum tipo de ligação (força de dupla camada eletrônica entre as células e o suporte inerte, forças de van der Waals e ligações químicas) indicando a imobilização mecânica ou física. Foram observados diferentes tipos de imobilização, a saber: retenção de microgrânulos ($270 - 470 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro) nos poros da espuma, adesão de microcolônias na superfície e células individuais aderidas ao suporte. A partir dessas observações, os autores concluíram que culturas mistas se aderem melhor à espuma do que culturas predominantemente metanogênicas.

Ribeiro *et al.* (2002) avaliaram a influência da composição do substrato na formação do biofilme em espuma de poliuretano. Para tanto, foram utilizados reatores diferenciais alimentados com extrato de carne, glicose, amido e lipídios e substrato complexo contendo todos os compostos. Os autores detectaram diferentes padrões de

colonização para os substratos utilizados. Foi verificada a importância dos polímeros extracelulares no processo de colonização da espuma de poliuretano, provavelmente como ferramenta de fixação dos microrganismos ao suporte.

3.2.4 ASBR COM BIOMASSA IMOBILIZADA EM ESPUMA DE POLIURETANO

A adoção de um sistema com biomassa imobilizada permite que se criem alternativas para problemas encontrados em outros sistemas de tratamento como a incerteza da granulação e a eliminação da etapa de decantação na operação do reator ASBR. Esta segunda vantagem se torna competitiva se considerarmos que o tempo de decantação pode ser superior a 25 % (DROSTE & MASSÉ, 1995; ZHANG *et al.*, 1996; DUGBA & ZHANG, 1999) do tempo total de ciclo.

A imobilização da biomassa em espuma de poliuretano em reatores ASBR foi inicialmente proposta por Ratusznei *et al.* (2000). Os autores estudaram a aplicabilidade desta nova configuração de reator ao tratamento de esgoto sanitário sintético na concentração de 0,485 gDQO. l^{-1} . O reator possuía um volume de 2 litros e foi operado com um tempo de ciclo de 8 horas, sendo 0,5 litros tratados por ciclo. O sistema permaneceu misturado e homogêneo pela agitação proporcionada por um agitador magnético operando a 500 rpm. A biomassa foi imobilizada em espumas de poliuretano de 5 mm de lado confinadas em um cesto dentro do reator. Operando a 30 °C, o sistema alcançou eficiência máxima de 86% após 36 dias de operação. Analisando-se o perfil de concentração, foi possível observar que esta eficiência foi atingida nas primeiras 3 horas do tempo de ciclo. Utilizando o mesmo reator, os autores estudaram a influência da agitação no seu desempenho (RATUSZNEI *et al.*, 2001). Foram testadas rotações entre 0 e 750 rpm, obtendo-se remoções de matéria orgânica de 90 e 92% para as rotações de 350 e 500 rpm respectivamente.

De forma a determinar os efeitos da transferência de massa na fase sólida no desempenho do reator ASBR com biomassa imobilizada, Cubas *et al.* (2002) avaliaram diferentes tamanhos de cubos de espuma de poliuretano (biopartículas) no tratamento de esgoto doméstico sintético. Os tamanhos avaliados foram de 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 de lado. O reator foi submetido à concentração de 0,5 gDQO. l^{-1} e agitação mecânica de 500 rpm. O tempo de ciclo utilizado foi de 8 horas tratando 4,2 litros por ciclo. Determinou-se que a transferência de massa na fase sólida não foi a etapa limitante na conversão de matéria orgânica para as biopartículas de 0,5 a 2,0 cm de lado. Somente para as

biopartículas de 3,0 cm de lado houve resistência à transferência de massa na fase sólida. Apesar da eficiência máxima (87%) não ter sido influenciada, foi detectado um crescimento exponencial da concentração mínima de substrato residual quando o tamanho da biopartícula foi aumentado de 0,5 para 3,0 cm.

Pinho *et al.* (2002) aplicaram diferentes rotações (500, 700, 900 e 1100 rpm) de forma a determinar a influência da velocidade de agitação no tratamento de efluentes parcialmente solúveis em um reator ASBR com biomassa imobilizada em espumas de poliuretano com 3 cm de lado. O substrato utilizado foi leite de soja com DQO média de 1100 mg.l^{-1} e tempo de ciclo de 8 horas. Observou-se que a concentração de substrato residual diminuiu com o aumento da rotação, melhorando as condições do efluente tratado.

Camargo *et al.* (2002) avaliaram um ASBR com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano e recirculação externa da fase aquosa no tratamento de água residuária sintética à base de glicose na concentração de $0,5 \text{ gDQO.l}^{-1}$. O reator foi operado com e sem recirculação. As velocidades superficiais testadas de recirculação foram de $0,030$ a $0,18 \text{ cm.s}^{-1}$. O meio suporte demonstrou ser adequado por reter a biomassa mesmo com elevadas velocidades de recirculação. A utilização da recirculação ocasionou em um incremento no desempenho do reator, aumentando a eficiência de conversão de DQO não filtrada de 83%, para a condição sem recirculação, para 95%, para a condição com recirculação. Os autores relacionaram este incremento a um maior contato entre o substrato e a biomassa devido à diminuição dos efeitos de transferência de massa.

3.2.5 INFLUÊNCIA DA ESTRATÉGIA DE ALIMENTAÇÃO NO FUNCIONAMENTO DO REATOR ASBR

A estratégia de alimentação é um dos fatores que afetam o desempenho do ASBR assim como a agitação, a razão inicial das concentrações de substrato e biomassa (F/M) e a configuração geométrica do reator (ZAIAT *et al.*, 2001). Em reatores operados em batelada ou batelada alimentada esta variável exerce forte influência, já que está relacionada com a razão F/M aplicada e com a retenção de sólidos. Um reator tem o seu regime de escoamento classificado como batelada quando o tempo de enchimento é desprezível em relação ao tempo total de ciclo. A operação em batelada

alimentada é caracterizada como sendo o tempo de enchimento considerável em relação ao tempo total de ciclo.

Assim, quando se quer manter uma baixa concentração de um determinado substrato dentro do reator, opera-se o mesmo em batelada alimentada. A vazão de alimentação pode ser constante ou variar com o tempo, de acordo com o interesse do processo. Este tipo de estratégia de alimentação pode ser utilizada para minimização de efeitos do controle do metabolismo celular, prevenção da inibição por substrato ou precursores, minimização da formação de produtos de metabolismos tóxicos, superação de problemas de estabilidade em processos contínuos, adequação do processo às condições operacionais e estudo da cinética do processo (CARVALHO & SATO, 2001).

Segundo Angenent & Dague (1995), o aumento do tempo de alimentação causaria uma diminuição da quantidade ácidos voláteis totais, aumentando o desempenho do processo. Com o fornecimento do substrato em um tempo maior, haveria uma menor disponibilidade do mesmo para os microrganismos ocasionando um menor acúmulo de ácidos no interior do reator. Bagley & Brodkorb (1999) confirmaram essas suposições em águas residuárias de fácil degradação. Os autores sugeriram, entretanto, que fossem realizados estudos com substratos complexos.

Kennedy *et al.* (1991) estudaram a influência do tempo de alimentação no desempenho de um ASBR tratando substrato sintético à base de sacarose na concentração de 7gDQO.l^{-1} . Para isto, utilizaram a relação tempo de alimentação por tempo de ciclo (t_F/t_C). Os autores verificaram que o processo não foi afetado em cargas orgânicas volumétricas inferiores a $9\text{gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Para valores superiores de carga orgânica, foi detectada redução maior que 25% nos valores médios de eficiência de remoção para baixos valores de t_F/t_C .

Suthaker *et al.* (1991) submeteram um ASBR utilizando glicose como substrato na concentração de 35gDQO.l^{-1} a diferentes condições operacionais (temperatura de 25 a 34 °C e razão t_F/t_C de 0 a 0,75). A carga orgânica volumétrica aplicada foi de apenas $1,6\text{gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. A conversão máxima alcançada foi de 73% para amostras filtradas para um tempo de ciclo de 16 dias e tempo de alimentação de 4 dias. Os autores chegaram à conclusão de que o tempo de alimentação, em valores absolutos, exerceu maior influência que a razão t_F/t_C , sendo de fundamental importância para a definição da estratégia de alimentação.

Shizas & Bagley (2002) trabalharam com um ASBR tratando substrato à base de glicose. O sistema estava operando com uma carga orgânica volumétrica de $2,1 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ quando sofreu uma sobrecarga a $3,2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Foram analisadas cinco diferentes combinações de concentração afluenta, tempo total de ciclo e razão t_F/t_C . De acordo com os autores, valores de t_F/t_C elevados e menores concentrações iniciais de substrato resultaram em um aumento da performance do reator, sugerindo que a operação pode ser otimizada pela alteração dos parâmetros operacionais.

Rodrigues *et al.* (2003) operando um ASBR com biomassa granulada e agitação de 50 rpm tratando esgoto sintético na concentração de $0,5 \text{ gDQO.l}^{-1}$, concluíram que a utilização de tempos de alimentação longos (t_F/t_C maiores que 0,5) não influenciou o desempenho do sistema. Nesse trabalho, os autores obtiveram constantes cinéticas aparentes de consumo de matéria orgânica expressa como DQO, adotando-se um modelo de primeira ordem em batelada, batelada alimentada seguida de batelada e batelada alimentada.

Ratusznei *et al.* (2003a), trabalhando com o ASBR com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano, notaram queda da eficiência em longos períodos de alimentação. Segundo os autores, foi levantada a hipótese de que esta diminuição foi causada pela exposição ao ar da biomassa imobilizada sem líquido durante o período de enchimento. Assim, em períodos menores de alimentação, o leito era rapidamente preenchido com o substrato, fato que não ocorria nos maiores tempos de enchimento.

Orra *et al.* (2003) avaliaram o efeito da estratégia de alimentação no desempenho de um ASBBR com recirculação da fase líquida no tratamento de esgoto doméstico sintético com concentração de $0,5 \text{ gDQO.l}^{-1}$. Foi detectada queda sensível da eficiência da conversão de DQO em amostras filtradas de 85 para 81% na transição da operação em batelada para batelada alimentada de 6 horas.

Borges *et al.* (2003) submeteram um ASBBR com agitação mecânica a diferentes tempos de alimentação no tratamento de esgoto doméstico sintético. O volume tratado por ciclo foi de 2,5 litros com tempo de ciclo de 8 horas. Para relações t_F/t_C menores que 0,5 o sistema atingiu eficiências de conversão de matéria orgânica para amostras filtradas e não filtradas superiores a 70 e 75%, respectivamente. Em relações t_F/t_C maiores que 0,5 observou-se queda no rendimento com formação de polímeros extracelulares.

3.3 SORO DE QUEIJO

3.3.1 INTRODUÇÃO

A indústria dos derivados do leite ocupa uma posição de destaque dentre as indústrias alimentícias. A carga poluidora decorrente dos resíduos gerados no processo de produção é significativa, sendo de extrema importância a preocupação com a correta destinação dos seus subprodutos gerados. Dentre os resíduos líquidos gerados, pode-se citar o soro resultante da produção de queijos, o leiteiro resultante da produção de manteiga e o leite ácido.

Uma característica interessante desta atividade é que a grande parte dos laticínios é de pequeno porte, trabalhando de forma quase que estritamente artesanal. Aliada às propriedades dos resíduos gerados, ela é um importante indicador das dificuldades econômicas e técnicas encontradas no tratamento de efluentes líquidos, como a dificuldade em se manter no seu quadro de pessoal técnico especializado em controle ambiental para operação da unidade de tratamento de efluentes líquidos.

Dentre os subprodutos gerados neste tipo de indústria, o soro ocupa uma posição de destaque devido ao volume que é produzido, ao amplo espectro de possibilidades de reutilização e, primordialmente, ao seu elevado poder poluente (MARTINS *et al.*, 2000). Não é recomendável, então, o encaminhamento do soro juntamente com os outros tipos de efluentes pois onerará de maneira significativa os custos de implantação e operação.

O soro contém importantes nutrientes, como por exemplo proteínas, lactose e minerais. Em consequência não deve ser tratado como um resíduo, mas sim como matéria-prima para nutrição animal e humana (SCOTT *et al.*, 1998).

Na prática, a realidade é que, devido ao elevado investimento necessário para a aquisição de equipamentos para reuso do soro, os pequenos produtores acabam por descartar os resíduos nos cursos d'água. Em outras situações a quantidade de soro gerada é superior ao consumo pelos animais próximos à unidade.

O soro é obtido pela coagulação do leite e redução do pH. É um líquido verde amarelo e sabor ligeiramente ácido ou doce, dependendo do tipo de coagulação à qual o leite foi submetido. É frequentemente classificado como doce se derivado da precipitação da caseína pela renina ou como ácido quando a coagulação resulta da fermentação parcial da lactose a ácido láctico ou da adição de ácidos (MAWSON, 1994).

3.3.2 FORMAS DE DISPOSIÇÃO E REUTILIZAÇÃO DO SORO

Os métodos tradicionais ou modernos de fabricação de queijos produzem uma grande quantidade de soro (cerca de 83% do volume de leite usado) fazendo com que seja difícil a separação da disposição do soro da tecnologia de produção (SCOTT *et al.*, 1998).

Como já foi dito anteriormente, devido às suas propriedades nutritivas, o soro não deve ser considerado como sendo um resíduo, mas sim como uma matéria prima dentro de outros processos industriais. Assim, é desejável que todo o soro gerado seja reaproveitado dentro da unidade de produção na fabricação de produtos lácteos, para utilização direta (com ou sem beneficiamento industrial) na alimentação de animais, concentração e secagem e produção de lactose e proteínas (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). Outro método adequado de disposição é a aplicação direta no solo, desempenhando a função de fertilizante e condicionador do solo (JONES, *et al.*, 1993). Em contrapartida os modernos padrões de controle de poluição visam proteger os cursos d'água de eventuais transportes de substâncias indesejáveis para os mesmos, tornando essa alternativa de disposição cada vez menos adequada (SCOTT *et al.*, 1998). Na Figura 3.1 – são mostrados exemplos de métodos e disposição e na Tabela 3.1 são exibidas alternativas para utilização do soro de queijo.

A produção de metano através da digestão anaeróbia oferece a possibilidade da produção de uma fonte de energia na forma de biogás para uso na própria unidade de produção. Entretanto, os efluentes de sistemas anaeróbios geralmente não estão aptos para serem lançados diretamente nos cursos d'água, necessitando de uma etapa de pós-tratamento (MAWSON, 1994).

De acordo com Yan *et al.* (1988), a digestão anaeróbia de soro de queijo pode ser encarada como sendo uma alternativa para a solução de problemas de conservação de energia e controle de poluição já que reduz a quantidade de matéria orgânica com a produção de metano como insumo energético.

Figura 3.1 – Exemplos de métodos de processamento e disposição do soro.
Fonte: Scott *et al.* (1998).

Tabela 3.1 – Formas de utilização do soro de queijo.

Alimentação de suínos e aves.
Secagem para adição a pães e outros alimentos para aumentar seu valor nutritivo.
Inclusão em bebidas carbonatadas.
Fermentação de bebidas alcoólicas.
Precipitação das proteínas do soro para adição a alimentos e elevação do valor nutritivo.
Preparação de farmacêuticos e cosméticos.
Fabricação de xaropes de lactose e/ou galactose/glucose.
Produção de queijos de soro, como Ziger, Urda e Ricota.
Fabricação de ácido láctico ou propiônico com fins alimentícios

---

Fonte: Scott *et al.* (1998).

3.3.3 COMPOSIÇÃO DO SORO

As características do soro de queijo variam de acordo com o tipo de queijo produzido, bem como seu conteúdo de proteínas, sais, ácidos graxos, lactose e ácido láctico. O soro doce apresenta um pH em torno de 6,3 e o soro ácido em torno de 4,6. (OLIVEIRA, 1986).

Na Tabela 3.2 é mostrada a composição média dos componentes do soro doce e do soro ácido. Os constituintes hidrossolúveis do leite (lactose, alguns dos sais e algumas vitaminas) ficam dissolvidos no soro com as albuminas e globulinas que não coagulam juntamente com a caseína. Além disso, no processo de produção de queijos por coagulação enzimática, mais da metade do cálcio e do fósforo existente no leite são retidos no queijo enquanto que, no processo por coagulação ácida, a retenção é reduzida. Assim, o soro ácido possui maior concentração de cálcio e fósforo que o soro doce (SCOTT *et al.*, 1998; OLIVEIRA, 1986).

Tabela 3.2 – Composição centesimal média do soro doce e soro ácido.

Componente	Soro doce	Soro ácido
Água	93 – 94	94 – 95
Gordura	0,3 – 0,5	0,3 – 0,6
Proteína	0,8 – 1,0	0,8 – 1,0
Lactose	4,5 – 5,0	3,8 – 4,2
Minerais	0,5 – 0,7	0,7 – 0,8
Ácido láctico e outros produtos	0,1 – 0,4	0,1 – 0,8

Fonte: García *et al.* (1991).

De acordo com a Tabela 3.3, aproximadamente a metade dos sólidos totais do leite fica retida no soro, enquanto que a concentração de proteína e gordura no queijo é

oito vezes maior. Assim, para se obter um quilograma de queijo são necessários de 9 a 10 litros de leite (OLIVEIRA, 1986).

Tabela 3.3 – Comparação da composição do leite, do queijo e do soro.

Componente (%)	Leite integral	Queijo prato	Soro
Água	87,0	40,0	93,3
Proteína	3,5	25,5	0,9
Gordura	3,8	29,0	0,2
Lactose	5,0	1,8	5,0
Sal (NaCl)	-	1,7	-
Cinzas	0,7	2,0	0,6

Fonte: Oliveira (1986).

3.3.4 TRATAMENTO ANAERÓBIO DO SORO

O soro de queijo possui carga orgânica bastante elevada, com valores de concentração em termos de DQO, atingindo aproximadamente 60 a 80 g.l⁻¹. Esta característica, aliada a outras como baixa alcalinidade e elevada biodegradabilidade fazem com que o tratamento anaeróbio em reatores de alta taxa, embora possível, se torne difícil (MALASPINA *et al.*, 1996; YAN *et al.*, 1988; PODLECH *et al.*, 1991).

Outras características que dificultam o tratamento anaeróbio são a sua tendência de acidificar rapidamente, dificuldade de granulação da biomassa e a tendência de formar material polimérico viscoso (de origem provavelmente biológica) que reduz severamente a sedimentabilidade do lodo causando perda de biomassa. Assim, o tratamento do soro bruto em reatores anaeróbios se torna difícil pela dificuldade em se manter uma operação estável (HICKEY, 1991; YAN, *et al.* 1988).

A estabilidade do processo normalmente depende da existência do controle do pH e/ou a adição de micronutrientes. Assim, os problemas encontrados são normalmente associados à inadequada capacidade tampão e à deficiência de micronutrientes (YAN *et al.*, 1988).

A rápida conversão da lactose em ácidos voláteis de cadeia curta durante a digestão anaeróbia faz com que a alcalinidade presente no sistema seja rapidamente consumida, havendo a necessidade de monitoramento constante da mesma e do pH (BACKUS *et al.*, 1988). Torna-se então necessária a adição suplementar na forma de bicarbonato, carbonato ou algum hidróxido (LO & LIAO, 1986; WILDENAUER & WINTER, 1985).

Entretanto, Kalyuzhnyi *et al.* (1997), operando um reator UASB, concluíram que é possível realizar a digestão de soro pré-acidificado (com pH próximo a 4) sem a adição suplementar de alcalinidade, desde que seja feito um adequado procedimento de partida. Nesse trabalho, o reator utilizado possuía um volume de 3 L, operando em θ_h de 2,5 a 10,5 dias. Durante o período de partida (que durou 42 dias), o reator trabalhou com concentrações de soro de queijo não superiores a 14 gDQO.l^{-1} com suplementação de alcalinidade de 1 a $3 \text{ g.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ de bicarbonato de sódio. O tempo de detenção foi gradualmente diminuído de 10,5 a 2,5 dias nessas concentrações, de modo que a carga orgânica aplicada não ultrapassasse o valor de $3 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Assim, foi possível obter concentrações de ácidos voláteis no efluente abaixo de $0,5 \text{ gDQO.l}^{-1}$. A eficiência atingida, nessas condições operacionais, foi maior que 95% para amostras não filtradas. Após o procedimento de partida, a carga orgânica aplicada foi gradualmente aumentada até $28,5 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, atingindo eficiências de conversão DQO de 97% para amostras filtradas e 95% para amostras não filtradas. Após 78 dias de operação, foi interrompida a suplementação de alcalinidade pela boa capacidade de tamponamento apresentada pelo sistema. Ainda de acordo com os autores, duas condições são essenciais para que se consiga a diminuição da suplementação de alcalinidade, a saber: boa mistura no sistema e elevada eficiência de conversão de matéria orgânica.

Para minimizar a falta de alcalinidade, pode-se utilizar o soro em concentrações menores, através da diluição do mesmo. Yan *et al.* (1988) avaliaram o desempenho de um reator UASB de 17,5 litros com controle de pH e/ou suplementação de alcalinidade (bicarbonato de sódio e potássio) além de soda cáustica para ajuste do pH para manutenção da estabilidade do processo. Os autores avaliaram a produção de metano, conversão de ácidos voláteis e redução da concentração de matéria orgânica na forma de DQO em diferentes cargas orgânicas e θ_h . Com o decréscimo do θ_h , foi observado o decréscimo da velocidade de produção de metano. Para θ_h constante, a velocidade de produção de metano aumentou com o aumento da carga orgânica até a concentração de $28,8 \text{ gDQO.l}^{-1}$. Em θ_h maiores que 10 dias, praticamente não houve diferença na velocidade de produção de metano para as concentrações estudadas (20,5 e 41 gDQO.l^{-1}). O efeito dos menores θ_h sobre a velocidade de produção de metano foi mais pronunciado em concentrações afluentes maiores. Ao final do estudo, os autores sugeriram que para θ_h de 5 dias, a concentração do afluente deveria ser menor do que $38,1 \text{ gDQO.l}^{-1}$. Caso excedesse o valor de $41,1 \text{ gDQO.l}^{-1}$ o θ_h deveria ser de 10 dias. Os

autores sugeriram também que, se a concentração do soro fosse inferior a $20,5 \text{ gDQO.l}^{-1}$, o θ_h poderia ser igual ou inferior a 5 dias.

Kato *et al.* (1994) também estudaram esta variável, mas para sistemas com concentrações menores que 1 gDQO/L . Estes autores trabalharam com reator UASB obtendo eficiências de conversão superiores a 86% para cargas não superiores a $3,6 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ desde que a concentração do soro ficasse em torno de $0,63 \text{ gDQO.l}^{-1}$. Para valores menores, foi observada a diminuição da eficiência do sistema. Os autores concluíram que, em baixas concentrações, a etapa limitante foi a acidogênese e não a de metanogênese.

Uma outra alternativa é recircular o efluente de forma a diluir o afluente e ao mesmo tempo aumentar a alcalinidade disponível. Malaspina *et al.* (1996) utilizaram um reator híbrido de fluxo ascendente e descendente de 51 L tratando soro de queijo com reciclo e sem suplementação de alcalinidade. O sistema atingiu eficiência de conversão em torno de 98% para uma carga orgânica aplicada de $10 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Alguns autores têm proposto também a separação física da acidogênese da metanogênese. De acordo com García *et al.* (1991), a possibilidade de se operar reatores com duas fases permite que sejam eliminadas as principais limitações de sistemas de fase única para este tipo de substrato, como instabilidade e necessidade de suplementação de alcalinidade. Os autores operaram dois reatores, obtendo eficiência de conversão de 99% em termos de DQO para a carga orgânica aplicada de $30 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ no reator de acidificação e de $15 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ no reator metanogênico. Foi utilizada a recirculação do efluente de forma a obter os mesmos benefícios citados anteriormente, oferecendo ao reator operação estável sem a necessidade de suplementação de alcalinidade.

Yilmazer & Yenigün (1999) utilizaram um reator de mistura para etapa acidogênica e um filtro ascendente para a etapa metanogênica. Por possuir uma velocidade de crescimento maior do que os microrganismos metanogênicos, conseguiu-se a permanência somente de microrganismos acidogênicos no primeiro reator através da “lavagem” (*wash-out*) daqueles, pela adoção de θ_h pequeno o suficiente para provocar o seu arraste. Inicialmente, os autores determinaram a melhor combinação de θ_h e carga orgânica volumétrica aplicada para os reatores acidogênico e metanogênico, respectivamente. O melhor θ_h encontrado para a acidificação foi de 24 horas para conversão de 50%. A etapa posterior foi determinar o comportamento do reator na

conversão de matéria orgânica em termos de DQO e a produção de biogás para o θ_h de 3 a 6 dias. A melhor eficiência de conversão de DQO filtrada foi de 90% para θ_h de 4 dias.

Martins *et al.* (2000) empregaram um sistema em duas fases composto de reator agitado operado em batelada para a fase acidogênica e dois reatores UASB para a etapa metanogênica. O reator acidogênico foi alimentado com soro bruto na concentração de 70 g.l^{-1} . Seu efluente foi encaminhado aos dois reatores, diferenciados apenas pela geometria. O reator denominado UASBc possuía a geometria quadrada com volume de 22 l . O outro reator, denominado UASBn possuía a geometria circular com placas defletoras e volume de $7,25 \text{ l}$. Os dois reatores operaram sob as mesmas condições, submetidos às cargas orgânicas de 5, 7, 9 e $70 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Para todas as condições testadas, o reator UASBn apresentou desempenho superior, com uma eficiência global média de remoção de 80% e 35% para o reator UASBn e UASBc, respectivamente. O θ_h utilizado foi de 1 dia no reator acidogênico e de 7,3 dias no reator metanogênico, sem correção do pH.

A estabilidade do reator também pode ser função da imobilização da biomassa em algum suporte inerte e do tipo desse suporte, como exposto no trabalho de Patel *et al.* (1999) utilizando diferentes tipos de suportes inertes tais como carvão, brita, pedaços de tijolo, pedra *Pomme* e PVC, para tratamento de soro em reator anaeróbio de fluxo ascendente. Os θ_h testados variaram de 1 a 5 dias, para uma concentração afluente de 30 g.l^{-1} . O soro foi diluído com efluente de laticínio na proporção de 1:2. O pH do soro foi ajustado em 7 utilizando-se cal antes de entrar nos reatores. Os melhores resultados foram obtidos para o reator que utilizou o carvão, com produção máxima de gás de $3,3 \text{ l.l}_{\text{digestor}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para o θ_h de 2 dias, operando a 40° C , considerando-se a maior porcentagem de metano presente no biogás (69%). A maior eficiência de conversão de DQO foi de 81% para o θ_h de 5 dias.

Zellner *et al.* (1987) operaram um reator com escoamento ascendente com biomassa fixa em cerâmica porosa e outro reator com células livres tratando com substrato soro de leite bruto e concentrado. O segundo reator foi utilizado para efeito de comparação. O θ_h adotado de 3,5 dias com carga orgânica de $24 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. O regime de equilíbrio dinâmico aparente foi atingido em 10 dias, com a eficiência variando de 90 a 95%. Ambos os reatores atingiram a eficiência de 95%, sendo que o reator com biomassa fixa obteve maiores velocidades de conversão de matéria orgânica.

Uma observação importante foi a de que o reator com biomassa dispersa apresentou maiores concentrações de ácidos voláteis do que o reator com biomassa fixa.

Ratusznei *et al.* (2003b) avaliaram um ASBR com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano no tratamento de soro de queijo reconstituído. O tempo de ciclo utilizado foi de 8 horas e as concentrações testadas foram de 0,5 a 4 gDQO. l^{-1} . Foi utilizada a suplementação de alcalinidade através de bicarbonato de sódio, utilizando-se a relação gNaHCO₃.gDQO⁻¹. A estabilidade do reator mostrou ser dependente da estratégia de suplementação de alcalinidade, principalmente no período de partida, durante o qual utilizaram-se valores de 0,2 a 0,3 gNaHCO₃.gDQO⁻¹. Após este período foi possível reduzir até 0,1 gNaHCO₃.gDQO⁻¹. O sistema apresentou eficiência de conversão de 96%, mostrando ser dependente de uma boa agitação, principalmente para cargas orgânicas maiores.

A Tabela 3.4 resume os resultados obtidos em escalas de bancada e piloto para os vários tipos de reatores, operando em uma ou duas fases, conforme a etapa acidogênica esteja ou não separada da metanogênica, com ou sem recirculação da fase líquida, utilizados no tratamento anaeróbio de soro de queijo, *in natura* ou diluído, variando-se a carga orgânica volumétrica, o tempo de residência hidráulica, a temperatura e a concentração do afluente.

Tabela 3.4 – Resumo dos resultados de alguns processos de tratamento anaeróbio de soro de queijo.

Ref.	Tipo de Reator (volume)	Tipo de afluente	COV (gDQO. l^{-1} .d $^{-1}$)	T (°C)	ε (%)	θ_h (d)	C_{AF} (gDQO. l^{-1})
[1]	DSFFR (3,5 l)	SQ _{dn}	3,1-3,8	35	85-87	4,3-3,5	13,43
[2]	UFFLR (3,9 l)	SQ _b	14	35	95	5	79
[3]	UASB (17,5 l)	SQ _b	0,91-8,14	33	97-99	5	4,56-41,1
			8,21	33	81	5	41,1
[4]	UASB ^a (1 l)	SQ _d	30	35	99	0,45	-
	UASB ^m (1 l)		15	35	99	0,75	-
[5]	HUASBR (8 l)	SQ _d	5,53-17	35	87-75	1,02-0,47	6-8
	UASB ^b (3 l)		1-28,5	35	95-99	2,3-11,6	5-77
[6]	UASB ^b (3 l)	SQ _b	7-9,5	22-30	90-94	5,4-6,8	42-55
	UASB ^p (10740 l)		1-6,7	20-29	90-95	3,3-12,8	16-50
[7]	CSTR ^a (1,5/4,5 l)	SQ _b	5-20	35	50	1	20
	UFAF ^m (5 l)			35	95	4	11
	BSTR ^a (8 l)			35	30	1	
[8]	UASB ^m (22 l)	SQ _b	5-9	35	35	7	70
	UASB ^m (7,25 l)			35	80	7	
[9]	ASBR (1 l)	SQ _{dn}	0,81-5,7	30	96	0,3	0,5-4

Nomenclatura:

Símbolo: COV – carga orgânica volumétrica; T – temperatura; ε - eficiência; TRH – tempo de residência hidráulico; C_{AFL} – concentração do afluente.

Reator: DSFFR – reator de fluxo descendente e leito fixo; UFFLR – reator de leito fixo, fluxo ascendente e recirculação; UASB – reator de fluxo ascendente e manta de lodo; HUASBR – reator híbrido de fluxo ascendente e manta de lodo; CSTR – reator contínuo de mistura perfeita; UFAF – filtro anaeróbio de fluxo ascendente; BSTR – reator em batelada de mistura perfeita; ASBR – reator anaeróbio em bateladas sequenciais com biomassa imobilizada.

Fases: ^a – fase acidogênica; ^m – fase metanogênica.

Escala: ^b – escala de bancada; ^p – escala piloto.

Afluente: SQ_{dn} – Soro de queijo diluído e neutralizado; SQ_b – Soro de queijo *in natura*; SQ_d – Soro de queijo diluído.

Referência: [1] De Haast, *et al.* 1983; [2] Wildenauer & Winter (1985); [3] Yan, *et al.* (1988); [4] Garcia, *et al.* (1991); [5] Öztürk, *et al.* (1993); [6] Kalyuzhnyi, *et al.* (1997); [7] Yilmazer & Yenigün, (1999); [8] Martins, *et al.* (2000); [9] Ratusznei, *et al.* (2003b).

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os trabalhos referenciados na revisão bibliográfica confirmam a necessidade de se encontrar alternativas para a disposição do soro de queijo produzido pela indústria de laticínios quando não há possibilidade de reutilização deste. As dificuldades encontradas no tratamento exigem o estudo de mecanismos que viabilizem a sua aplicação em sistemas anaeróbios.

Por se tratar de um tipo de resíduo gerado de maneira intermitente, o tratamento em bateladas se mostra uma alternativa interessante, principalmente devido à possibilidade de se alterarem os parâmetros operacionais do sistema de modo a atender padrões restritivos de lançamento.

Apesar de pesquisas em escala de bancada apresentarem desempenhos satisfatórios, a disseminação do uso do reator anaeróbio operado em batelada sequencial ainda está distante. Ainda são necessários estudos para esclarecer fenômenos envolvidos neste tipo de reator para que se faça uma transição segura entre a escala de laboratório e a escala plena.

Assim, o estudo do comportamento do ASBR, quando tratando soro de queijo submetido a diferentes estratégias de alimentação em um ASBR, torna-se importante ferramenta para se obter um maior controle do processo anaeróbio sob diferentes condições de operação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

4.1.1 CONFIGURAÇÃO DO REATOR

O biorreator, contendo células imobilizadas, baseou-se nos mesmos princípios do que foi proposto por Ratusznei *et al.* (2000), a não ser pelo uso da agitação mecânica ao invés da agitação magnética. O reator foi constituído de um tubo de acrílico de 200 mm de diâmetro e 200 mm de altura com capacidade total de 6,3 litros. Durante os ensaios hidrodinâmicos e preliminares, avaliou-se, individualmente, o comportamento do sistema para um impelidor do tipo turbina (6 cm de diâmetro com 6 pás planas verticais) e dois impelidores do tipo hélice (6 cm de diâmetro com 3 pás). Nos ensaios para avaliação da estratégia de alimentação, somente impelidores do tipo hélice foram utilizados. A rotação foi controlada através de um inversor de frequência da marca Marconi® modelo MA 259. A alimentação e descarga foram realizadas por bombas do tipo diafragma marca Prominent® modelos β e Concept, respectivamente. Foram utilizados temporizadores da marca Grasslin® modelo Logica 500 para acionamento do sistema de alimentação e descarga. A manutenção da temperatura do sistema em 30 ± 1 °C foi possível através de um sistema de aquecimento inserido na câmara onde o biorreator foi instalado. Este sistema de aquecimento era composto de resistência e ventiladores, controlados por um sensor e controlador de temperatura da marca Novus® modelo N480. A representação esquemática do sistema pode ser vista na Figura 4.1. O aparato experimental utilizado é exibido na Figura 4.2 enquanto que o biorreator em detalhe é mostrado na Figura 4.3.

As células imobilizadas foram confinadas em um cesto de acrílico de 200 mm de diâmetro externo e 100 mm de altura. O local onde foi introduzido o impelidor possuía 55 mm de altura e 70 mm de diâmetro. Para evitar a saída das biopartículas na parte

superior e inferior do cesto, foi utilizada tela de aço Inox 310. Essa nova configuração pode ser visualizada na Figura 4.4.

Figura 4.1 – Representação esquemática do reator anaeróbico operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada

[Notação: (1) Corpo do reator, (2) Cesto contendo biomassa imobilizada, (3) Agitador mecânico, (4) Bomba de alimentação, (5) Bomba de descarga, (6) Soro de queijo, (7) Efluente, (8) Temporizadores].

Figura 4.2 – Aparato experimental.

Figura 4.3 – Biorreator em detalhe.

Figura 4.4 – Vista superior e lateral do cesto utilizado para confinamento das biopartículas.

4.1.2 MEIO SUPORTE PARA A IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA

O suporte de imobilização da biomassa foi espuma de poliuretano na forma de cubos de 5 mm de aresta, com densidade aparente de 23 kg/m^3 e porosidade próxima a 95%, produzida sem adição de corantes ou aditivos pela empresa Edmil Indústria e Comércio, localizada na cidade de Elói Mendes, MG.

4.2 ESTUDO HIDRODINÂMICO

Os ensaios hidrodinâmicos tiveram como objetivo determinar o grau de homogeneidade do reator, caracterizando o estado de agitação deste através do tempo total de mistura. Para isto, foi utilizada a técnica de estímulo e resposta, na qual perturba-se o sistema e avalia-se como ele responde ao estímulo. Durante os ensaios, o reator continha apenas a espuma de poliuretano, sem a presença da biomassa.

4.2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O tempo total de mistura foi estimado através do acompanhamento do pH do sistema após a adição de 5 ml de solução de H_2SO_4 0,5 N para um estímulo do tipo pulso. Com a finalidade de se avaliar o tempo de resposta do eletrodo, colocou-se o mesmo em solução tampão 4,0 até estabilização. Posteriormente, transferiu-se para solução tampão 7,0, sem lavá-lo, e determinou-se o tempo para estabilização. A fim de se verificar a não linearidade do eletrodo, realizou-se procedimento inverso. Em ambos os ensaios, o tempo de resposta foi de 10 segundos, sendo admitido, assim, que o eletrodo do sensor de pH era de resposta rápida, apresentando tempo de atraso desprezível em relação ao tempo de processo.

Após a injeção, o sistema não apresentou variação imediata do pH, ocasionando um tempo de atraso (t_0) definido como sendo o tempo compreendido entre a injeção da solução ácida no sistema e o início de detecção pelo eletrodo do sensor de pH. O tempo de atraso t_0 é gerado pelas características do sistema, que possui um leito fixo contendo o suporte inerte e é operado em batelada.

Para a determinação do tempo de mistura (t_{mist}), considerou-se que o pH no sistema apresentava comportamento sigmoidal, do tipo Boltzmann, de acordo com a

Equação (4.1), na qual y representa o valor do pH, A_1 o valor inicial de y ($y(-\infty)$), A_2 o valor final de y ($y(+\infty)$), x o tempo decorrido, x_0 o valor em x correspondente à metade entre A_1 e A_2 ($y(x_0) = (A_1 + A_2)/2$) e dx o tamanho da faixa de valores em x que apresenta maior variação em y .

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (4.1)$$

Estabelecendo-se o tempo de mistura como sendo o tempo necessário para que a razão $(A_1 - y)/(A_1 - A_2)$ atinja 99,9% do valor de estabilidade, tem-se na Equação (4.2) o cálculo do tempo de mistura.

$$t_{\text{mist}} = x_0 + 6,91 \cdot dx \quad (4.2)$$

Assim, o tempo total de mistura (t_{Tmist}) foi definido como sendo a somatória entre o tempo de atraso e o tempo de mistura.

$$t_{\text{Tmist}} = t_0 + t_{\text{mist}} \quad (4.3)$$

Para o ajuste dos dados experimentais, após o tempo de atraso, ao modelo sigmoidal, utilizou-se o software Microcal Origin® 6.0 através do método de Lenvenberg-Marquardt.

4.2.2 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

O reator utilizado no ensaio foi o mesmo descrito no item 4.1.1 . O sistema de agitação também foi o mesmo descrito anteriormente. A alimentação e descarga de água do sistema foram realizadas manualmente. Para acompanhar a variação do pH, foi utilizado um eletrodo da marca BECKMAN® modelo 39848 conectado a um medidor de pH com compensador de temperatura também da marca BECKMAN® modelo φ720 que, por sua vez, foi acoplado à um microcomputador para a aquisição dos dados experimentais. O esquema da aparelhagem utilizada nos ensaios pode ser visualizada na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Representação esquemática equipamento experimental utilizado nos ensaios hidrodinâmicos

[*Notação:* (a) Corpo do reator, (b) Cesto contendo biomassa imobilizada, (c) Agitador mecânico, (d) Eletrodo de pH locado no topo do reator, (e) Eletrodo de pH locado na parte superior do leito, (f) Local da perturbação, (g) Medidor de pH, (h) Microcomputador].

4.2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios para caracterização do estado de homogeneização do sistema foram realizados como descrito a seguir.

- (a) O sistema foi alimentado com água destilada e operado em batelada.
- (b) Com o agitador em funcionamento, aguardou-se a estabilização do pH do sistema.
- (c) Perturbou-se o sistema com a adição rápida de 5mL de solução 0,5 N de H_2SO_4 com auxílio de uma seringa de 5 mL.

- (d) A partir do instante da perturbação, fez-se o monitoramento da variação do pH do sistema em pequenos intervalos de tempo através do medidor de pH conectado ao microcomputador para a aquisição dos dados.
- (e) Após ensaio em cada condição operacional, fez-se o enxágüe do reator com água de abastecimento público por três vezes e com água destilada por três vezes.
- (f) As condições operacionais empregadas durante o ensaio foram:

Condição operacional I

- Volume de líquido suficiente para manter o leito submerso, resultando em um volume de 2,5 L.
- Pulso na parte inferior do reator (Figura 4.5.f).
- Rotações: 100, 200, 300 e 500 rpm.
- Eletrodo localizado na parte superior do leito (Figura 4.5.e).

Essa condição foi testada com o objetivo de se avaliar o tempo de mistura dentro do leito quando somente este está preenchido com líquido (início do ciclo).

Condição operacional II

- Volume de líquido na capacidade máxima do reator, resultando em um volume de 4,5 L.
- Pulso na parte inferior do reator (Figura 4.5.f).
- Rotações: 100, 200, 300 e 500 rpm.
- Eletrodo localizado na parte superior do leito (Figura 4.5.e).

Essa condição foi testada com o objetivo de se avaliar o tempo de mistura dentro do leito, em uma situação mais crítica de operação, com o reator cheio (final do ciclo).

Condição operacional III

- Volume de líquido na capacidade máxima do reator, resultando em um volume de 4,5 L.
- Pulso na parte inferior do reator (Figura 4.5.f).
- Rotações: 100, 200, 300 e 500 rpm.
- Eletrodo localizado no topo do reator (Figura 4.5.d).

Essa condição foi testada com o objetivo de se avaliar o tempo de mistura na região acima do leito, em uma situação mais crítica de operação, com o reator cheio (final do ciclo).

Os ensaios foram realizados em duplicata (ensaios i e ii), sendo que, posteriormente, foram calculados os valores médios dos parâmetros de ajustes.

O reator foi inicialmente operado com impelidor do tipo turbina, mas, devido à instabilidade observada no sistema durante a operação do reator tratando soro de queijo, foram testados impelidores do tipo hélice instalados na parte inferior do leito e na parte superior do leito. Assim, foram realizados estudos hidrodinâmicos para o reator operando com um impelidor do tipo turbina (Ensaio A) e para o reator operando com dois impelidores do tipo hélice (Ensaio B).

4.3 Operação do reator tratando soro de queijo

4.3.1 EQUIPAMENTO

O equipamento experimental utilizado nos ensaios de operação do reator anaeróbio em batelada sequencial foi o mesmo descrito no item 4.1.1.

4.3.2 ÁGUA RESIDUÁRIA – SORO DE QUEIJO

Como água residuária foi utilizado soro de queijo reconstituído a partir de soro desidratado da marca Vigor® com umidade de 3% cuja composição é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição do soro de queijo desidratado

Composto	Composição (%)
Proteínas	11
Carboidratos	76
Lipídios	1

Vale mencionar que a relação entre a concentração de soro de queijo em termos de massa de soro (mg.l^{-1}) e a concentração de matéria orgânica em termos de DQO (mgDQO.l^{-1}) foi experimentalmente determinada como 1:1.

4.3.3 INÓCULO

A biomassa granular utilizada no experimento foi proveniente de um reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), tratando água residuária de abatedouro de aves da empresa Dacar Industrial S.A. sediada em Tietê, SP. As características do lodo estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Características do inóculo utilizado

Parâmetro	Valor (g.l^{-1})
Sólidos totais (ST)	62
Sólidos fixos totais (SFT)	11
Sólidos voláteis totais (SVT)	51

4.3.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises de demanda química de oxigênio (DQO) na formas filtrada e não filtrada, sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e pH foram realizadas de acordo com o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). A alcalinidade total (AT), alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos voláteis totais (AVT) foram analisados segundo método proposto por Dilallo & Albertson (1961) modificado por Ripley *et al.* (1986).

As análises dos ácidos voláteis totais por cromatografia (AVT_C) foram feitas segundo Moraes *et al.* (2000), por cromatografia gasosa, utilizando cromatógrafo Hewlett Packard® 6890 Series equipado com detector de ionização de chama, coluna

Hewlett Packard® Innowax 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm de espessura do filme. O gás de arraste foi o hidrogênio (fluxo de 2,0 mL.min⁻¹), temperatura do injetor igual a 250 °C, razão de “split” de 20, volume de injeção de 1,0 µL. A temperatura do forno foi de 100 °C durante 3 minutos, rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ até 180 °C, permanecendo por 5 minutos. “Postrun” de 200 °C durante 3 minutos. A temperatura do detector foi de 300 °C, com fluxo de ar sintético (300 mL.min⁻¹) e hidrogênio (30 mL.min⁻¹) e vazão de “make up” de nitrogênio (35 mL.min⁻¹).

A determinação da composição do biogás gerado pela digestão anaeróbia foi feita através de cromatografia em fase gasosa utilizando-se o cromatógrafo Hewlett Packard® 6890 Series equipado com detector de condutividade térmica e coluna Porapak Q® (2 × ¼” – 80 a 100 mesh). O gás de arraste foi o hidrogênio a 50 mL.min⁻¹, a temperatura do injetor foi igual a 150 °C e o volume de amostra foi de 1,0 mL. A temperatura do forno foi de 50 °C. O detector operou a 200 °C, com fluxo de hidrogênio a 50 mL.min⁻¹ e vazão de “make up” de nitrogênio (2,5 mL.min⁻¹).

4.3.5 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

Os exames microbiológicos do lodo anaeróbio foram realizados utilizando-se microscópio Olympus® modelo BX 60-FLA acoplado a uma câmera colorida digital *Optronics*. As biopartículas foram lavadas com água destilada e gotas do líquido resultante foram imediatamente examinadas sobre microscopia de contraste de fase. Todas as amostras foram examinadas em lâminas de vidro cobertas com filme de Agar a 2%. A fluorescência foi verificada pelo uso de uma fonte de luz ultravioleta. O software utilizado para aquisição foi o *Image Pro-Plus*® 3.0.1.

4.3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.6.1 Imobilização da biomassa

A imobilização da biomassa na espuma de poliuretano foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Zaiat *et al.* (1994):

- (a) A biomassa foi forçada a passar por uma peneira de 1 mm de abertura de forma a macerar os grânulos presentes na mesma, facilitando a sua fixação na biomassa.

- (b) A espuma em cubos de 5 mm de lado foi adicionada ao inoculo peneirado e misturada de forma a encharcar a espuma com o lodo.
- (c) Após 2 horas, os cubos de espuma com a biomassa imobilizada foram acondicionados no reator, tomando-se o cuidado para que não houvesse compressão dos mesmos.

4.3.6.2 Operação do reator

O reator foi operado à temperatura de 30 ± 1 °C, com ciclo de operação em batelada de 8 horas (480 minutos), perfazendo 3 ciclos diários. Inicialmente, foi utilizada a rotação de 200 rpm a partir dos ensaios hidrodinâmicos e impelidor do tipo turbina. De forma a otimizar a transferência de massa no reator, alterou-se a rotação para 500 rpm e o tipo de impelidor no decorrer do ensaio preliminar no sistema, com base nos resultados experimentais obtidos.

O volume total de meio contido no reator foi de 3 litros, sendo 2 litros alimentados por ciclo e 1 litro presente no interior do leito contendo a biomassa imobilizada.

As estratégias de alimentação implementadas estão contidas na Tabela 4.3, na qual pode-se verificar a transição entre a operação em batelada e batelada alimentada seguida de batelada. O estabelecimento dessas estratégias foi definido de acordo com as seguintes variáveis operacionais: tempo de alimentação e aumento da carga orgânica aplicada. As concentrações do afluente utilizadas neste estudo são apresentadas na Tabela 4.4. Para cada carga orgânica aplicada, foram implementadas as três estratégias de alimentação citadas anteriormente. Ao final da última estratégia de alimentação foi realizado o aumento da concentração afluente e retorno à primeira estratégia utilizada.

Tabela 4.3 - Estratégias de alimentação implementadas.

Estratégia	Período de alimentação e reação (min)	Período de reação (min)	Período de descarga (min)
I Batelada	0 – 10	11 – 470	471 – 480
II Batelada alimentada seguida de batelada	0 – 120	121 – 470	471 – 480
III Batelada alimentada seguida de batelada	0 – 240	241 – 470	471 – 480

Tabela 4.4 – Concentrações do afluente e cargas orgânicas aplicadas.

C_{AF} (gDQO. l^{-1})	COV (gDQO. l^{-1} .d $^{-1}$)
1	2
2	4
4	8
6	12

A suplementação de alcalinidade ao afluente, na forma de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), foi realizada considerando-se a relação entre g NaHCO_3 adicionado por gDQO, conforme metodologia proposta por Ratusznei *et al.* (2003b). Supondo-se a conversão total da matéria orgânica presente em ácido acético (HAc), a estimativa da alcalinidade teórica a bicarbonato fornecida pode ser realizada através da seguinte equação estequiométrica:

Assim, para cada 1 grama de ácido acético seria necessária a presença de aproximadamente 1 grama do ânion bicarbonato (HCO_3^-) e, conseqüentemente, de 1,4 gramas de bicarbonato de sódio para o tamponamento de todo o ácido presente no meio. Desta forma, suplementando-se com a relação 1 g NaHCO_3 /gDQO, ou seja, em 100%, fornece-se, de fato, 70% da alcalinidade teórica a bicarbonato necessária, enquanto que, com a relação 0,5 g NaHCO_3 /gDQO, ou seja, em 50%, fornece-se 35% da alcalinidade teórica.

De forma a garantir que a alcalinidade a bicarbonato não fosse um fator limitante, no início da alimentação em batelada e para cada concentração testada, a operação foi iniciada com 100% de suplementação, reduzindo-se a 50% no decorrer do ensaio.

4.3.6.3 Monitoramento do reator

O monitoramento do reator foi feito por amostras do afluente e do efluente, medindo-se as concentrações de matéria orgânica (medida como demanda química de oxigênio – DQO), de alcalinidade a bicarbonato (AB), de ácidos voláteis (AVT), de sólidos totais (ST), de sólidos voláteis totais (SVT), de sólidos suspensos totais (SST) e de sólidos suspensos voláteis (SSV), além da medida de pH e do volume descarregado. Estes parâmetros foram monitorados com frequência de, pelo menos, duas ou três vezes por semana. Durante a fase de ensaios preliminares (Estratégia de Alimentação I), somente as análises de DQO, AP, AT, AB, AVT, pH e volume descarregado foram realizadas por se tratar de uma fase de ajuste do sistema.

4.3.6.4 Perfil ao longo do ciclo de operação

Uma vez atingida a estabilidade em uma determinada estratégia de alimentação, foram obtidos os perfis ao longo do ciclo de operação, de algumas das variáveis monitoradas. Estes perfis foram obtidos através da retirada de amostras ao longo das 8 horas de operação de um ciclo. As variáveis de interesse foram: concentrações de matéria orgânica na forma filtrada, de alcalinidade a bicarbonato e de ácidos voláteis totais, ácidos voláteis por cromatografia gasosa além da composição do biogás e pH. Desta forma, foi possível obter uma melhor compreensão das rotas de degradação ao longo de um ciclo.

As amostras foram colhidas em intervalos de tempo de 20 a 60 min, cuidando-se para que o volume total retirado nas amostragens fosse, no máximo, de 300 mL, ou seja, 10% do volume de meio contido no reator. Uma vez obtidos esses perfis, a estratégia de alimentação foi mudada, iniciando-se uma nova fase de operação. Após o término do ensaio para uma determinada carga orgânica aplicada e das três estratégias de alimentação, amostras do lodo foram retiradas do reator para análise microbiológica.

4.3.6.5 Análise de sólidos na espuma

Após os ensaios com batelada alimentada de 4 horas e antes de se efetuar o aumento da concentração afluenta, foram retiradas amostras das biopartículas para análise microbiológica e quantificação da biomassa representada pelos sólidos voláteis totais. O procedimento adotado foi o seguinte:

- (i) Após a drenagem do leite, todas as partículas foram retiradas do reator, efetuando-se posteriormente a sua pesagem, quantificando-se a sua massa total (m_T).
- (ii) Uma pequena amostra de biopartículas foi retirada e pesada ($m_{ESP+BIO}$).
- (iii) As amostras foram lavadas com água destilada para efetuar a remoção dos sólidos da espuma. O resíduo da lavagem (sólidos desprendidos e água) foi transferido para uma cápsula de porcelana de 50 mL. As espumas limpas foram colocadas em cápsula de 35 mL. O peso inicial de ambas as cápsulas foi anteriormente determinado (P1).
- (iv) Após 24 horas em estufa a 105 °C, foi determinado o peso das cápsulas (P2). A diferença entre as massas (P2 – P1) correspondeu à massa de espuma limpa (m_{ESP}) para a cápsula de 35 mL e aos sólidos totais (m_{STE}) para a cápsula de 50 mL.
- (v) A cápsula de 50 mL foi submetida à temperatura de 550 °C durante 2 horas em forno do tipo mufla e posteriormente pesada (P3). Assim, determinou-se a massa de sólidos voláteis totais (m_{SVTE}) pela diferença da pesagem anterior e a final (P2 – P3).
- (vi) Através das relações $m_{ESP}/m_{ESP+BIO}$, $m_{STE}/m_{ESP+BIO}$ e $m_{SVTE}/m_{ESP+BIO}$ foi possível a determinação da quantidade de espuma limpa, sólidos totais (m_T) e sólidos voláteis totais (m_{SVT}) presentes no reator através da massa total de biopartículas no reator (m_T).
- (vii) Assim, as concentrações de sólidos totais e sólidos voláteis totais por volume de reator foram determinadas através da m_T , m_{SVT} e volume de meio no reator.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESTUDO HIDRODINÂMICO

5.1.1 ENSAIO A – IMPELIDOR DO TIPO TURBINA

Os perfis de variação do pH obtidos experimentalmente e pelo modelo de primeira ordem acrescido de um tempo de atraso, são exibidos da Figura 5.1 à Figura 5.12. A Tabela 5.1 à Tabela 5.3 mostram as condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para as Condições I, II e III, respectivamente. Os valores médios dos parâmetros de ajuste do modelo sigmoidal ($A1$, $A2$, x_0 e dx), tempo de atraso (t_0), tempo de mistura (t_{mist}), tempo total de mistura (t_{Tmist}) e porcentagem do tempo total para a mistura ($t_{mist\%}$) nas condições operacionais testadas são exibidos na Tabela 5.4.

O comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para as três condições é mostrado nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15. A Figura 5.16 compara o comportamento do tempo total de mistura em todas as condições.

Figura 5.1 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

Figura 5.2 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

Figura 5.3 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

Figura 5.4 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

Figura 5.5 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

Figura 5.6 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

Figura 5.7 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

(i)

(ii)

Figura 5.8 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

(i)

(ii)

Figura 5.9 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

(i)

(ii)

Figura 5.10 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

(i)

(ii)

Figura 5.11 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

(i)

(ii)

Figura 5.12 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo turbina.

Tabela 5.1 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição I para impelidor do tipo turbina.

Parâmetros	Ensaio (i)				Ensaio (ii)			
	100	200	300	500	100	200	300	500
pH inicial	6,8	6,2	6,4	6,5	6,3	6,7	7,1	6,5
pH final	3,2	3,3	3,4	3,4	3,2	3,3	3,3	3,4
Δ pH	3,6	2,9	3,0	3,1	3,1	3,4	3,8	3,1
A1	32,44	27,292	7,5254	6,8895	10,605	56,653	7,1623	6,8668
A2	3,188	3,310	3,365	3,380	3,200	3,329	3,334	3,385
x_0	-0,950	-0,750	0,082	0,085	-0,126	-0,693	0,286	0,068
dx	0,473	0,373	0,116	0,037	0,346	0,245	0,092	0,029
r^2	0,998	0,996	0,002	0,991	0,998	0,983	0,997	0,993
t_0	0,45	0,47	0,20	0,05	0,57	0,40	0,22	0,03
t_{mist}	2,32	1,83	0,88	0,34	2,27	1,00	0,92	0,27
t_{Tmist}	2,77	2,30	1,08	0,39	2,84	1,40	1,14	0,30
$t_{\text{mist}}(\%)$	83,8	79,5	81,5	87,2	79,9	71,4	80,7	89,9

A1, A2, x_0 e dx: parâmetros de ajuste da sigmóide de Boltzmann

t_0 : tempo de atraso.

t_{mist} : tempo de mistura.

t_{Tmist} : tempo de mistura total.

$t_{\text{mist}}(\%)$: porcentagem do tempo total de mistura relativo ao tempo de mistura

Tabela 5.2 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição II para impelidor do tipo turbina.

Parâmetros	Ensaio (i)				Ensaio (ii)			
	100	200	300	500	100	200	300	500
pH inicial	6,8	6,7	6,7	6,7	6,6	6,7	6,7	6,9
pH final	3,5	3,6	3,6	3,7	3,4	3,6	3,6	3,7
Δ pH	3,3	3,1	3,1	3,0	3,2	3,1	3,1	3,2
A1	8,614	7,761	6,673	6,744	6,908	7,540	6,607	7,055
A2	3,475	3,584	3,609	3,698	3,380	3,614	3,607	3,662
x_0	0,413	0,220	0,250	0,135	0,938	0,249	0,215	0,154
dx	0,644	0,245	0,076	0,045	0,477	0,225	0,078	0,051
r^2	0,997	0,989	0,985	0,987	0,998	0,986	0,983	0,995
t_0	1,23	0,58	0,35	0,10	1,20	0,52	0,32	0,08
t_{mist}	4,86	1,91	0,77	0,44	4,23	1,80	0,75	0,50
t_{Tmist}	6,09	2,49	1,12	0,54	5,43	2,32	1,07	0,58
$t_{mist}(\%)$	79,8	76,7	68,8	81,6	77,9	77,6	70,2	86,3

A1, A2, x_0 e dx: parâmetros de ajuste da sigmóide de Boltzmann

t_0 : tempo de atraso.

t_{mist} : tempo de mistura.

t_{Tmist} : tempo de mistura total.

$t_{mist}\%$: porcentagem do tempo total de mistura relativo ao tempo de mistura

Tabela 5.3 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição III para impelidor do tipo turbina.

Parâmetros	Ensaio (i)				Ensaio (ii)			
	100	200	300	500	100	200	300	500
pH inicial	5,7	5,9	6,1	6,5	6,4	6,6	6,6	6,4
pH final	3,5	3,6	3,7	3,6	3,6	3,7	3,6	3,6
Δ pH	2,2	2,3	2,4	2,9	2,8	2,9	3,0	2,8
A1	6,396	13,680	13,908	7,758	6,639	6,686	7,669	23,110
A2	3,494	3,616	3,678	3,649	3,597	3,675	3,633	3,625
x_0	1,273	-1,159	-0,822	0,221	1,993	1,655	0,443	-0,722
dx	1,134	0,986	0,644	0,304	0,843	0,440	0,489	0,401
r^2	0,989	0,989	0,991	0,996	0,996	0,989	0,996	0,995
t_0	2,02	1,73	0,68	0,42	2,27	1,75	0,72	0,37
t_{mist}	9,11	5,65	3,63	2,32	7,82	4,69	3,82	2,05
t_{Tmist}	11,13	7,38	4,31	2,74	10,09	6,44	4,54	2,42
$t_{mist}(\%)$	81,8	76,6	84,2	84,7	77,5	72,8	84,1	84,7

A1, A2, x_0 e dx: parâmetros de ajuste da sigmóide de Boltzmann

t_0 : tempo de atraso.

t_{mist} : tempo de mistura.

t_{Tmist} : tempo de mistura total.

$t_{mist}\%$: porcentagem do tempo total de mistura relativo ao tempo de mistura

Tabela 5.4 - Valores médios dos parâmetros de ajuste do modelo sigmoidal (A_1 , A_2 , x_0 e dx), tempo de atraso (t_0), tempo de mistura (t_{mist}), tempo total de mistura (t_{Tmist}) e porcentagem do tempo total para a mistura ($t_{mist}(\%)$) nas condições operacionais analisadas para impelidor do tipo turbina.

Parâmetros	A1	A2	x ₀	dx	r ²	t ₀	t _{mist}	t _{Tmist}	t _{mist} (%)	
I	100	21,5	3,2	-0,54	0,41	0,998	0,5	2,3	2,8	81,8
	200	42,0	3,3	-0,72	0,31	0,990	0,4	1,4	1,8	75,5
	300	7,3	3,3	0,18	0,10	0,998	0,2	0,9	1,1	81,1
	500	6,9	3,4	0,08	0,03	0,992	0,0	0,3	0,3	88,6
II	100	7,8	3,4	0,68	0,56	0,997	1,2	4,5	5,8	78,9
	200	7,7	3,6	0,23	0,24	0,988	0,6	1,9	2,4	77,2
	300	6,6	3,6	0,23	0,08	0,984	0,3	0,8	1,1	69,5
	500	6,9	3,7	0,14	0,05	0,991	0,1	0,5	0,6	84,0
III	100	6,5	3,5	1,63	0,99	0,993	2,1	8,5	10,6	79,7
	200	10,2	3,6	0,25	0,71	0,989	1,7	5,2	6,9	74,7
	300	10,8	3,7	-0,19	0,57	0,994	0,7	3,7	4,4	84,2
	500	15,4	3,6	-0,25	0,35	0,995	0,4	2,2	2,6	84,7

Figura 5.13 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição I, em função da rotação para impelidor do tipo turbina.

Figura 5.14 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição II, em função da rotação para impelidor do tipo turbina.

Figura 5.15 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição III, em função da rotação para impelidor do tipo turbina.

Figura 5.16 - Tempo de mistura total das Condições I, II e III em função da variação da rotação para impelidor do tipo turbina.

Em todas as condições testadas, o modelo sigmoidal apresentou bons ajustes, demonstrando ser adequado para representar e determinar o tempo de mistura no sistema com impelidor do tipo turbina.

Na Condição I, na qual o reator apresentava volume suficiente apenas para deixar o leito submerso, o aumento da rotação causou redução significativa no tempo total de mistura. Com o reator submetido à Condição II, o aumento da rotação não ocasionou diferença significativa entre 300 e 500 rpm, indicando que o aumento da energia fornecida ao sistema não necessariamente ocasionou redução desse parâmetro na mesma proporção. O aumento de rotação na Condição III causou ligeira redução do tempo de mistura total, tanto no que diz respeito ao tempo de atraso, como ao tempo de mistura. Contudo, observa-se que a variação vai reduzindo na medida em que se fornece mais energia ao sistema.

Os resultados indicaram que, no início da batelada alimentada, tempos de mistura muito baixos são proporcionados em rotações superiores a 200 rpm. Já no término da alimentação, a mistura no interior do leito se comporta de maneira semelhante, a partir de 200 rpm. No que diz respeito ao volume total de trabalho do reator, rotações superiores a 300 rpm causam reduções significativas no tempo de mistura, garantindo que o mesmo esteja homogêneo em pouco tempo. Para a operação em batelada, com tempo de enchimento de 10 minutos, no fim da alimentação o reator estaria quase que totalmente homogêneo com rotações superiores a 300 rpm.

De qualquer forma, mesmo nas condições mais adversas, o reator apresentou tempos de mistura total desprezíveis em relação ao tempo de ciclo, inferiores a 2,5% do mesmo.

5.1.2 ENSAIO B – IMPELIDOR DO TIPO HÉLICE

Na Figura 5.17 à Figura 5.28 pode ser visualizado o comportamento do pH, após a injeção da solução ácida nos ensaios (a) e (b) nas três condições operacionais testadas. Os parâmetros de ajuste do modelo e tempos de mistura no sistema são mostrados na Tabela 5.5 a Tabela 5.7. Na Tabela 5.8 são mostrados os valores médios destes parâmetros. Da Figura 5.29 à Figura 5.32 é mostrada a variação do tempo de atraso (t_0), tempo de mistura (t_{mist}) e tempo de total de mistura (t_{Tmist}), com o aumento da rotação em função da condição testada.

Figura 5.17 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.18 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.19 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.20 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição I e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

(i)

(ii)

Figura 5.21 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

(i)

(ii)

Figura 5.22 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

(i)

(ii)

Figura 5.23 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.24 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição II e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.25 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 100 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.26 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 200 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.27 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 300 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.28 - Perfis experimentais e teóricos da variação do pH na condição III e rotação de 500 rpm nos ensaios (i) e (ii) para impelidor do tipo hélice.

Tabela 5.5 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição I para impelidor do tipo hélice.

Parâmetros	Ensaio (i)				Ensaio (ii)			
	100	200	300	500	100	200	300	500
pH inicial	7,1	7,1	7,1	7,0	7,1	7,0	7,0	7,0
pH final	4,2	4,1	4,0	4,3	4,4	4,3	4,0	4,3
Δ pH	2,9	3,0	3,1	2,7	2,7	2,7	3,0	2,7
A1	7,311	8,052	7,177	8,291	8,007	9,199	7,421	7,791
A2	4,241	4,139	3,984	4,164	4,391	4,266	4,035	4,282
x_0	1,885	0,391	0,334	0,058	0,711	0,040	0,167	0,130
dx	0,695	0,403	0,157	0,086	0,767	0,302	0,099	0,101
r^2	0,997	0,997	0,993	0,995	0,998	0,999	0,998	0,996
t_0	2,63	0,88	0,23	0,23	2,25	0,55	0,23	0,18
t_{mist}	6,69	3,17	1,42	0,65	6,01	2,12	0,85	0,83
t_{Tmist}	9,32	4,05	1,65	0,88	8,26	2,67	1,08	1,01
$t_{mist}(\%)$	71,8	78,3	86,1	74,0	72,8	79,4	78,8	82,1

A1, A2, x_0 e dx: parâmetros de ajuste da sigmóide de Boltzmann

t_0 : tempo de atraso.

t_{mist} : tempo de mistura.

t_{Tmist} : tempo de mistura total.

$t_{mist}\%$: porcentagem do tempo total de mistura relativo ao tempo de mistura

Tabela 5.6 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição II para impelidor do tipo hélice.

Parâmetros	Ensaio (i)				Ensaio (ii)			
	100	200	300	500	100	200	300	500
pH inicial	7,1	7,2	7,3	7,1	7,2	7,2	7,2	7,1
pH final	5,6	5,3	5,2	5,2	5,8	5,4	5,1	5,1
Δ pH	1,5	1,9	2,1	1,9	1,4	1,8	2,1	2,0
A1	26,204	32,492	7,507	9,470	7,211	53,614	7,559	8,425
A2	5,580	5,341	5,198	5,192	5,826	5,430	5,116	5,115
x_0	-7,893	-5,320	0,867	-0,114	2,907	-4,781	0,796	0,139
dx	2,959	1,689	0,474	0,440	1,323	1,414	0,453	0,391
r^2	0,967	0,889	0,998	0,997	0,992	0,975	0,998	0,997
t_0	2,07	0,45	0,32	0,30	2,33	0,45	0,43	0,30
t_{mist}	12,55	6,35	4,15	2,92	12,05	4,99	3,92	2,84
t_{Tmist}	14,62	6,80	4,47	3,22	14,38	5,44	4,35	3,14
$t_{mist}(\%)$	85,8	93,4	92,8	90,7	83,8	91,7	90,1	90,4

A1, A2, x_0 e dx: parâmetros de ajuste da sigmóide de Boltzmann

t_0 : tempo de atraso.

t_{mist} : tempo de mistura.

t_{Tmist} : tempo de mistura total.

$t_{mist}\%$: porcentagem do tempo total de mistura relativo ao tempo de mistura

Tabela 5.7 - Condições operacionais, parâmetros de ajuste, tempos de atraso, de mistura e total de mistura para a Condição III para impelidor do tipo hélice.

Parâmetros	Ensaio (i)				Ensaio (ii)			
	100	200	300	500	100	200	300	500
pH inicial	7,3	7,2	7,1	7,1	7,2	7,2	7,1	7,1
pH final	5,1	5,4	5,2	4,9	5,7	5,4	5,3	4,8
ΔpH	2,2	1,8	1,9	2,2	1,5	1,8	1,8	2,3
A1	8,701	7,845	7,766	8,032	8,967	7,870	7,667	7,682
A2	5,136	5,412	5,221	4,904	5,694	5,441	5,306	4,844
x_0	1,081	1,072	0,614	0,200	-0,495	0,884	0,581	0,305
dx	2,657	1,065	0,608	0,277	2,700	0,971	0,556	0,266
r^2	0,997	0,996	0,996	0,998	0,995	0,996	0,997	0,997
t_0	2,47	0,70	0,57	0,37	2,48	0,82	0,65	0,38
t_{mist}	19,44	8,43	4,81	2,12	18,16	7,60	4,42	2,14
t_{Tmist}	21,91	9,13	5,38	2,49	20,64	8,42	5,07	2,52
$t_{mist}(\%)$	88,7	92,3	89,4	85,1	88,0	90,3	87,2	84,9

A1, A2, x_0 e dx : parâmetros de ajuste da sigmóide de Boltzmann

t_0 : tempo de atraso.

t_{mist} : tempo de mistura.

t_{Tmist} : tempo de mistura total.

$t_{mist}\%$: porcentagem do tempo total de mistura relativo ao tempo de mistura

Tabela 5.8 - Valores médios dos parâmetros de ajuste do modelo sigmoidal (A_1 , A_2 , x_0 e dx), tempo de atraso (t_0), tempo de mistura (t_{mist}), tempo total de mistura (t_{Tmist}) e porcentagem do tempo total para a mistura ($t_{mist}(\%)$) nas condições operacionais analisadas para impelidor do tipo hélice.

Parâmetros	A1	A2	x ₀	dx	r ²	t ₀	t _{mist}	t _{Tmist}	t _{mist} (%)	
I	100	7,7	4,3	1,30	0,73	0,998	2,4	6,4	8,8	72,3
	200	8,6	4,2	0,22	0,35	0,998	0,7	2,6	3,4	78,9
	300	7,3	4,0	0,25	0,13	0,995	0,2	1,1	1,4	82,4
	500	8,0	4,2	0,09	0,09	0,996	0,2	0,7	0,9	78,1
II	100	16,7	5,7	-2,49	2,14	0,979	2,2	12,3	14,5	84,8
	200	43,1	5,4	-5,05	1,55	0,932	0,5	5,7	6,1	92,6
	300	7,5	5,2	0,83	0,46	0,998	0,4	4,0	4,4	91,5
	500	8,9	5,2	0,01	0,42	0,997	0,3	2,9	3,2	90,6
III	100	8,8	5,4	0,29	2,68	0,996	2,5	18,8	21,3	88,4
	200	7,9	5,4	0,98	1,02	0,996	0,8	8,0	8,8	91,3
	300	7,7	5,3	0,60	0,58	0,997	0,6	4,6	5,2	88,3
	500	7,9	4,9	0,25	0,27	0,997	0,4	2,1	2,5	85,0

Figura 5.29 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição I, em função da rotação para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.30 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição II, em função da rotação para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.31 - Comportamento do tempo de atraso, tempo de mistura e tempo de mistura total para a Condição III, em função da rotação para impelidor do tipo hélice.

Figura 5.32 - Tempo de mistura total das Condições I, II e III, em função da variação da rotação para impelidor do tipo hélice.

Como ocorreu com o impelidor do tipo turbina, o modelo apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, garantindo a sua aplicabilidade na determinação dos tempos de mistura no sistema também para este tipo de impelidor.

Pelos resultados apresentados na Condição I, observou-se elevados valores de tempo de mistura na rotação de 100 rpm, sugerindo piores condições de homogeneização nesta condição. A 200 rpm, verificou-se uma melhora substancial na mistura, reduzindo sensivelmente a 300 rpm. No entanto, a 500 rpm não foi observada variação no tempo de atraso e a variação do tempo de mistura também foi menor. O tempo de atraso na Condição II não apresentou variação a partir de 200 rpm. O tempo de mistura apresentou comportamento semelhante à Condição I, com maiores valores na rotação de 100 rpm. Na medida em que a rotação foi aumentando, proporcionalmente a redução no tempo de mistura foi menor, atingindo valores semelhantes a 300 e 500 rpm. Na Condição III o comportamento foi muito semelhante, indicando condições de mistura iguais a partir de 300 rpm, tanto no leito quanto na parte superior do mesmo.

Assim, para todas as condições testadas, a partir de 200 rpm o tempo de mistura apresentou-se em valores desprezíveis em relação ao tempo de ciclo. Já a partir de 300 rpm, o líquido dentro e fora do leito se torna homogêneo no mesmo tempo, proporcionando uma melhor condição de operação do reator.

5.2 OPERAÇÃO DO REATOR NO TRATAMENTO DE SORO DE QUEIJO

5.2.1 ENSAIOS PRELIMINARES

De forma a otimizar a transferência de massa líquido – sólido (substrato – biomassa), avaliou-se o comportamento do sistema no tratamento de soro de queijo quando equipado com diferentes impelidores. Assim, este item foi dividido em duas etapas, uma com valores experimentais determinados com impelidor do tipo turbina e outra com impelidor do tipo hélice. Os valores experimentais são mostrados nos Anexos, nas Tabelas A.1 e A.2.

5.2.1.1 Impelidor do tipo turbina

Da Figura 5.33 à Figura 5.36 são apresentados os valores experimentais de concentração efluente de matéria orgânica em termos de DQO, eficiência de conversão de DQO, alcalinidade a bicarbonato afluente e efluente e ácidos voláteis no afluente e efluente, respectivamente, determinados durante 100 ciclos de operação do sistema.

Figura 5.33 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo turbina.

[Notação: (I) 500 mgDQO. l^{-1} , (II) 1000 mgDQO. l^{-1} , (III) 2000 mgDQO. l^{-1} , (IV) 1000 mgDQO. l^{-1} , (V) 2000 mgDQO. l^{-1} , (VI) 1000 mgDQO. l^{-1}].

Figura 5.34 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (O) e não filtradas (●) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo turbina.

[Notação: (I) 500 mgDQO. l^{-1} , (II) 1000 mgDQO. l^{-1} , (III) 2000 mgDQO. l^{-1} , (IV) 1000 mgDQO. l^{-1} , (V) 2000 mgDQO. l^{-1} , (VI) 1000 mgDQO. l^{-1}].

Figura 5.35 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (●) e no efluente (O) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo turbina.

[Notação: (I) 500 mgDQO. l^{-1} , (II) 1000 mgDQO. l^{-1} , (III) 2000 mgDQO. l^{-1} , (IV) 1000 mgDQO. l^{-1} , (V) 2000 mgDQO. l^{-1} , (VI) 1000 mgDQO. l^{-1}].

Figura 5.36 - Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (●) e no efluente (○) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo turbina.

[Notação: (I) 500 mgDQO. l^{-1} , (II) 1000 mgDQO. l^{-1} , (III) 2000 mgDQO. l^{-1} , (IV) 1000 mgDQO. l^{-1} , (V) 2000 mgDQO. l^{-1} , (VI) 1000 mgDQO. l^{-1}].

O reator teve seu início de operação com concentração de matéria orgânica em termos de DQO de 0,5 gDQO. l^{-1} e rotação de 50 rpm para adaptação da biomassa à esta nova condição ambiental a qual foi submetida (Trecho I).

Após 8 ciclos, a rotação foi alterada para 200 rpm e a concentração de matéria orgânica para 1 gDQO. l^{-1} (Trecho II). Inicialmente, foi verificado um aumento na conversão, decaindo nos ciclos seguintes. Como a concentração de AVT no efluente se manteve em valores baixos, bem como o valor da AB efluente apresentou-se próximo ao afluente, procedeu-se o aumento da concentração de DQO para 2 gDQO. l^{-1} com suplementação de 2 gNaHCO₃. l^{-1} (Trecho III).

No entanto, ocorreu a queda de eficiência de conversão de DQO com aumento progressivo dos ácidos voláteis e redução da alcalinidade a bicarbonato do efluente em relação ao afluente, indicando, conseqüentemente, a tendência de instabilidade do sistema. Para restabelecer as condições anteriores ao aumento da concentração de DQO, reduziu-se a mesma a 1 gDQO. l^{-1} com suplementação de 1 gNaHCO₃. l^{-1} (Trecho IV). Foi observado que o sistema se estabilizou em valores de DQO maiores do que os

anteriormente observados, sob a mesma condição de carga orgânica e suplementação de alcalinidade (Trecho II).

Quando submetido à rotação de 300 rpm, o sistema não apresentou variação significativa em seu desempenho, pois a sua eficiência de conversão e concentração de ácidos se mantiveram em valores estáveis. No ciclo 73, foi feita a redução da suplementação para 0,5 gDQO. l^{-1} , observando-se um pequeno incremento na conversão de DQO, diminuição dos ácidos voláteis totais e valores de alcalinidade a bicarbonato no efluente maiores que o afluente.

Em sequência, expôs-se o reator à rotação de 300 rpm e concentração afluente de 2 gDQO. l^{-1} . Apesar da eficiência de conversão de DQO ter se mantido em valores próximos aos do ensaio anterior, houve novamente a produção excessiva de ácidos voláteis. Assim, para avaliar o efeito da quantidade excessiva de ácidos, retornou-se à condição de concentração afluente para 1 gDQO. l^{-1} . Verificou-se que o aumento observado não foi prejudicial à biomassa pelo estabelecimento de conversões de DQO e produção de ácidos próximas às anteriores ao choque.

Uma das hipóteses que explicariam as baixas conversões obtidas com o impelidor do tipo turbina foi a de que a troca de meio líquido entre a parte superior do reator e o interior do leito era deficiente, ocasionando no acúmulo de ácidos no sistema. Assim, procurou-se avaliar o impelidor do tipo hélice por se acreditar permitir troca mais efetiva entre essas regiões pelas suas características de fluxo axial.

5.2.1.2 Impelidor do tipo hélice

Os valores experimentais de concentração efluente de matéria orgânica em termos de DQO, eficiência de conversão de DQO, alcalinidade a bicarbonato afluente e efluente e ácido voláteis no afluente e efluente determinados durante 85 ciclos de operação são visualizados da Figura 5.37 à Figura 5.40.

Figura 5.37 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (O) e não filtradas (●) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo hélice.

[Notação: (I) $1000 \text{ mgDQO} \cdot l^{-1}$, (II) $2000 \text{ mgDQO} \cdot l^{-1}$].

Figura 5.38 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (O) e não filtradas (●) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo hélice.

[Notação: (I) $1000 \text{ mgDQO} \cdot l^{-1}$, (II) $2000 \text{ mgDQO} \cdot l^{-1}$].

Figura 5.39 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (●) e no efluente (O) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo hélice.
[Notação: (I) 1000 mgDQO. l^{-1} , (II) 2000 mgDQO. l^{-1}].

Figura 5.40 - Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (●) e no efluente (O) durante o ensaio preliminar para o impelidor do tipo hélice.
[Notação: (I) 1000 mgDQO. l^{-1} , (II) 2000 mgDQO. l^{-1}].

Inicialmente, foi testado o desempenho do sistema utilizando-se apenas um impelidor do tipo hélice na parte inferior do reator. Observou-se um sensível aumento na conversão de DQO, mas ainda semelhante com os valores encontrados com o

impelidor do tipo turbina (Figura 5.38). A conversão de DQO apresentou valores superiores a 75% e concentração de AVT inferiores a 130 mgHAc.l^{-1} .

Posteriormente, fez-se a avaliação da presença de dois impelidores, um abaixo e outro acima do leito. A inserção de outro impelidor ocasionou no aumento significativo da conversão no sistema, bem como a ocorrência de valores de AVT muito baixos. A conversão de DQO atingiu valores superiores a 96%, com AVT inferiores a 40 mgHAc.l^{-1} .

Posteriormente foi estabelecida a concentração de DQO para 2 gDQO.l^{-1} e suplementação de $2 \text{ gNaHCO}_3.\text{l}^{-1}$ (Trecho II) para se determinar o seu comportamento nestas condições. Observou-se a tendência de aumento na concentração de AVT concomitantemente com a formação de material polimérico no reator, o que estaria dificultando o fluxo de líquido no sistema. Após a limpeza o sistema, novamente obteve-se elevada eficiência de conversão e menor concentração de AVT no efluente. Entretanto, houve novamente a formação de material polimérico acompanhada de aumento nos valores de AVT, tornando necessária a limpeza do reator.

Para avaliar a hipótese de melhoria nas condições de transferência de massa com o aumento da rotação, manteve-se a concentração afluente em 2 gDQO.l^{-1} e aumentou-se a rotação para 500 rpm. Verificou-se a melhora significativa na conversão e concentração de ácidos voláteis totais, indicando que esta rotação estaria mais adequada à operação do reator. Esta melhoria pode ser explicada pelo fato de que, além do uso de dois impelidores tipo hélice proporcionar melhores condições de fluxo de substrato através do leito, houve menor acúmulo de material polimérico no sistema devido à maior movimentação, fazendo com que o material fosse descartado juntamente com o efluente.

Assim, de acordo com os resultados observados, foi estabelecido que os ensaios posteriores seriam realizados com impelidores do tipo hélice na rotação de 500 rpm para avaliação do efeito de diferentes tempos de alimentação em diferentes cargas orgânicas no desempenho do ASBR no tratamento de soro de queijo.

5.2.2 CARREGAMENTO ORGÂNICO VOLUMÉTRICO DE $2,0 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ($C_{AF} = 1 \text{ g.l}^{-1}$)

Encerrada a etapa de ensaios preliminares foram iniciados os ensaios com o carregamento orgânico volumétrico de $2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Após a limpeza do sistema para retirada de polímeros formados, foi iniciada a operação do reator que durou 87 ciclos. Na Tabela 5.9 são mostrados os valores médios de todas as variáveis monitoradas durante os três tempos de alimentação de forma a permitir a análise comparativa dentro desta condição de carga orgânica volumétrica. A variação temporal dos mesmos é mostrada da Figura 5.41 à Figura 5.44. Os valores experimentais são mostrados nos Anexos, nas Tabelas B.1 a B.9.

Tabela 5.9 – Valores médios das variáveis monitoradas no ensaio em batelada, batelada alimentada de 2 horas e batelada alimentada de 4 horas para $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Variável	Afluente ^{(a)(b)}	Efluente Batelada	Efluente Bat. Alim. 2 h	Efluente Bat. Alim. 4 h
$C_{ST} \text{ (mgDQO.l}^{-1}\text{)}$	$976 \pm 32^{(17)}$	$177 \pm 73^{(8)}$	$150 \pm 28^{(5)}$	$192 \pm 5^{(6)}$
$C_{SF} \text{ (mgDQO.l}^{-1}\text{)}$	–	$77 \pm 32^{(8)}$	$41 \pm 8^{(5)}$	$85 \pm 15^{(6)}$
$\varepsilon_{ST} \text{ (%) }^{(b)}$	–	$82 \pm 8^{(8)}$	$85 \pm 3^{(5)}$	$80 \pm 1^{(6)}$
$\varepsilon_{SF} \text{ (%) }^{(b)}$	–	$92 \pm 3^{(8)}$	$96 \pm 1^{(5)}$	$91 \pm 1^{(6)}$
$AVT \text{ (mgHAc.l}^{-1}\text{)}$	$44 \pm 6^{(9)(c)}$	$26 \pm 9^{(6)(c)}$	$30 \pm 6^{(5)}$	$59 \pm 21^{(6)}$
$AB \text{ (mgCaCO}_3\text{.l}^{-1}\text{)}$	$280 \pm 21^{(9)(c)}$	$334 \pm 14^{(6)(c)}$	$341 \pm 42^{(5)}$	$295 \pm 14^{(6)}$
pH	$8,3 \pm 0,2^{(9)(c)}$	$7,2 \pm 0,4^{(6)(c)}$	$6,8 \pm 0,2^{(5)}$	$6,8 \pm 0,2^{(6)}$
$ST \text{ (mg.l}^{-1}\text{)}$	$1272 \pm 72^{(9)}$	$761 \pm 54^{(3)}$	$693 \pm 31^{(3)}$	$622 \pm 103^{(3)}$
$SVT \text{ (mg.l}^{-1}\text{)}$	$974 \pm 69^{(9)}$	$430 \pm 70^{(3)}$	$372 \pm 55^{(3)}$	$313 \pm 69^{(3)}$
$SST \text{ (mg.l}^{-1}\text{)}$	$45 \pm 11^{(9)}$	$77 \pm 29^{(3)}$	$95 \pm 36^{(3)}$	$83 \pm 8^{(3)}$
$SSV \text{ (mg.l}^{-1}\text{)}$	$40 \pm 9^{(9)}$	$65 \pm 36^{(3)}$	$91 \pm 34^{(3)}$	$75 \pm 17^{(3)}$
$CH_4 \text{ (%)}$	–	$71,2^{(1)}$	$72,9^{(1)}$	$71,2^{(1)}$

^(a) Entre parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média

^(b) Média observada durante as três estratégias de alimentação testadas

^(c) Considerados apenas os dados para 50% de suplementação de alcalinidade.

Figura 5.41 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (O) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (1g NaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.42 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (O) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (1gNaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.43 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (1gNaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.44 – Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (1gNaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

O sistema mostrou elevada conversão de matéria orgânica, tanto em relação a amostras filtradas, quanto em relação a amostras não filtradas, em todas as condições operacionais. Foram detectadas baixas concentrações de ácidos voláteis totais, bem como a produção de alcalinidade a bicarbonato em amostras do efluente. O pH se manteve em valores adequados à digestão anaeróbia, indicando que a alcalinidade fornecida com o afluente foi capaz de proporcionar o tamponamento do meio, mesmo com a formação de ácidos. Todos estes fatores, em conjunto, foram indicativos de estabilidade do sistema nas três condições testadas

Verificou-se boa conversão de sólidos no sistema, com valores superiores a 40 e 56% para sólidos totais e sólidos voláteis totais, respectivamente. Em todas as condições, foi observada a ocorrência de sólidos suspensos no efluente em concentrações maiores que no afluente, possivelmente devido à formação de polímeros durante a operação. Este comportamento influenciou, também, nos valores da DQO filtrada e não filtrada do efluente, ocasionando uma grande diferença entre as mesmas, em todas as condições.

Detectou-se a tendência de diminuição da concentração de alcalinidade a bicarbonato com o aumento do tempo de alimentação, concomitantemente com o aumento da concentração de ácidos voláteis totais. Ainda assim, em termos médios, não foi encontrada diferença significativa nos valores de AB e AVT entre as condições de batelada e batelada alimentada de 2 horas. A batelada alimentada de 4 horas apresentou maiores valores de ácidos voláteis totais em relação às outras condições, possivelmente devido ao menor tempo disponível para consumo dos ácidos gerados após o término do enchimento.

Assim, apesar de os valores apresentados indicarem um desempenho semelhante na batelada e na batelada alimentada de 2 horas, esta última apresentou maior estabilidade operacional, evidenciadas pela melhor conversão, em valores médios, da DQO, tanto de amostras filtradas como não filtradas, além de menores valores de concentração de ácidos voláteis totais e maiores de alcalinidade a bicarbonato.

Os perfis de matéria orgânica de amostras filtradas, eficiência de conversão, alcalinidade a bicarbonato, ácidos voláteis totais, ácidos voláteis por cromatografia e porcentagem de gás metano são mostrados da Figura 5.45 a Figura 5.53.

Figura 5.45 – Perfis de concentração de substrato para batelada (● - ciclo 35), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 79) na $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.46 – Perfis de conversão de substrato para batelada (● - ciclo 35), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 79) na $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.47 – Perfis de concentração de alcalinidade a bicarbonato para batelada (● - ciclo 38), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 58) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 85) na COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.48 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais para batelada (● - ciclo 38), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 58) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 85) na COV = 2 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.49 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada (8 h) no ciclo 35 para $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.50 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (2 h) seguida de batelada (6 h) no ciclo 64 para $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.51 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (4 h) seguida de batelada (4 h) no ciclo 79 para $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.52 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais por cromatografia para batelada (● - ciclo 35), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 79) na $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.53 – Perfis de porcentagem da fração molar de metano para batelada (● - ciclo 41), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 61) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 82) na $COV = 2 \text{ gDQO} \cdot l^{-1} \cdot d^{-1}$.

Como era de se esperar, os valores máximos da concentração em termos de DQO filtrada foram diminuindo com o aumento do tempo de enchimento, assim como os tempos de pico foram aumentando (Figura 5.45). A concentração final foi semelhante para a batelada e batelada alimentada de 2 horas, enquanto que a batelada alimentada de 4 horas apresentou valor ligeiramente maior, provavelmente devido a maior quantidade de ácidos encontrada nesta condição (Figura 5.48 e Figura 5.52). É importante observar que o primeiro ponto do perfil foi inferior à concentração no afluente devido aos efeitos de diluição no reator.

Para a operação em batelada, verifica-se que a concentração máxima de AVT foi de $120 \text{ mgHAc} \cdot l^{-1}$ nos primeiros 60 minutos, período em que ocorreu o consumo máximo de ΔB . O pH nesta condição operacional atingiu o valor mínimo de 6,5 em 40 minutos, aumentando no decorrer do ciclo.

Em batelada alimentada de 2 horas, o valor máximo da concentração de ácidos voláteis totais, durante o ciclo, foi de $123 \text{ mgHAc} \cdot l^{-1}$, nos 150 minutos iniciais do ciclo. A depleção máxima da alcalinidade a bicarbonato ocorreu em 120 minutos, atingindo o valor de $183 \text{ mgCaCO}_3 \cdot l^{-1}$. O pH atingiu o valor mínimo de 6,4 em 150 minutos, aumentando posteriormente.

A maior concentração de ácidos voláteis totais ocorreu a 240 minutos do início do ciclo, apresentando o valor máximo de 139 mgHAc.l^{-1} na operação em batelada alimentada de 4 horas. O maior consumo de alcalinidade a bicarbonato foi de $185 \text{ mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$ neste mesmo ponto. Tanto os valores de ácidos voláteis totais quanto da alcalinidade a bicarbonato atingiram valores próximos ao do início do ciclo pela própria característica de alimentação utilizada nesta condição. O pH atingiu o valor mínimo de 6,4 neste mesmo tempo.

No que diz respeito à alcalinidade a bicarbonato, as menores concentrações durante os perfis foram apresentadas nas bateladas alimentadas de 2 e 4 horas, bem como seu valor no final no ciclo foi também menor que a batelada (Figura 5.47). De qualquer forma, verificou-se a recuperação do sistema através da produção de alcalinidade a bicarbonato durante o ciclo em todos os tempos de alimentação testados.

Foi observado, também, o deslocamento dos tempos de picos de ácidos voláteis totais, apesar de os valores máximos de concentração observados terem se apresentado bastante próximos. Os valores obtidos ao final do ciclo se apresentaram semelhantes nas condições de batelada e batelada alimentada de 2 h, enquanto que a condição de batelada alimentada de 4 horas apresentou valor ligeiramente maior. Isto faz supor que o tempo de ciclo não foi suficiente para que houvesse consumo maior dos ácidos produzidos, ocasionando sua maior concentração.

Na operação em batelada, foram detectados valores maiores de ácido propiônico em relação ao ácido acético durante todo o ciclo. A partir de 360 minutos nenhum ácido é detectado, indicando que a sua concentração permaneceu abaixo do limite de detecção do método. As concentrações de ácido acético e ácido propiônico atingiram os valores máximos de 46,1 e 55,2 mg.l^{-1} , respectivamente, em 120 e 90 minutos de ciclo. O pico de AVT_C ocorreu em 120 minutos, atingindo o valor de 103,9 mg.l^{-1} .

Ao contrário da operação em batelada, na operação em batelada alimentada de 2 horas a concentração de ácido acético foi superior à concentração de ácido propiônico, atingindo pico de 102,8 mg.l^{-1} em 150 minutos. A concentração máxima de ácido propiônico atingiu 41 mg.l^{-1} em 180 minutos. A concentração de AVT_C atingiu o valor de 142 mg.l^{-1} em 150 minutos, apresentando-se abaixo do limite de detecção em 420 minutos.

O pico de ácidos voláteis totais obtido por cromatografia (AVT_C) na operação em batelada alimentada de 4 horas atingiu o valor de 122 mg.l^{-1} , enquanto que os picos

de ácido acético e ácido propiônico foram de 94 e 25 mg.l^{-1} , respectivamente, em 240 minutos.

Da análise da Figura 5.49 à Figura 5.52, infere-se que o aumento do tempo de enchimento resultou no aumento da concentração máxima de ácido acético, enquanto que as concentrações máximas de ácido propiônico foram diminuindo. Este comportamento faz supor que o maior tempo de enchimento proporcionou melhores condições de conversão do ácido propiônico a ácido acético, o que explicaria os maiores valores destes com tempos de enchimento maiores. Com a menor quantidade de matéria orgânica no sistema, houve menor acúmulo de hidrogênio. Assim, o consumo deste ocorreu à medida que era produzido, resultando em menor concentração para a formação de ácido propiônico e maior formação de ácido acético. Em termos de AVT_C , o aumento do tempo de alimentação não provocou alterações significativas nos seus valores máximos, influenciando sim, em sua concentração final.

A ocorrência de metano no sistema indica que as condições impostas foram favoráveis à conversão da matéria orgânica presente por vias anaeróbias, já que o mesmo é um dos gases gerados ao final do processo. Os perfis de concentração de metano (Figura 5.53) indicaram uma velocidade de aumento da concentração menor com o aumento do tempo de batelada, o que era de se esperar pela maior distribuição de matéria orgânica ao longo do tempo. Contudo, o valor ao final do ciclo foi semelhante para todas as condições. De qualquer forma, a porcentagem de metano presente no biogás foi elevada, considerando o mesmo composto apenas por metano e dióxido de carbono.

5.2.3 CARREGAMENTO ORGÂNICO VOLUMÉTRICO DE $4,0 \text{ g.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ($C_{AF} = 2 \text{ g.l}^{-1}$)

Após o término do ensaio anterior, foi realizada a limpeza do sistema de modo a retirar qualquer material formado durante os ensaios anteriores tomando-se o cuidado de se evitar a perda de biomassa e alteração das características do sistema. Os valores médios dos parâmetros monitorados durante 71 ciclos são apresentados na Tabela 5.10. As concentrações de DQO em amostras filtradas e não filtradas, eficiência de conversão, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais observadas durante os três ensaios são mostradas da Figura 5.54 à Figura 5.57. Os valores experimentais são mostrados nos Anexos, nas Tabelas C.1 a C.9.

Tabela 5.10 – Valores médios das variáveis monitoradas no ensaio em batelada, batelada alimentada de 2 horas e batelada alimentada de 4 horas para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Variável	Afluente ^{(a) (b)}	Efluente Batelada	Efluente Bat. Alim. 2 h	Efluente Bat. Alim. 4 h
$C_{ST} \text{ (mgDQO.l}^{-1}\text{)}$	$2005 \pm 64^{(14)}$	$262 \pm 41^{(5)}$	$104 \pm 36^{(3)}$	$266 \pm 68^{(5)}$
$C_{SF} \text{ (mgDQO.l}^{-1}\text{)}$	–	$111 \pm 38^{(5)}$	$59 \pm 18^{(3)}$	$147 \pm 36^{(5)}$
$\varepsilon_{ST} \text{ (%) }^{(b)}$	–	$87 \pm 2^{(5)}$	$95 \pm 2^{(3)}$	$87 \pm 3^{(5)}$
$\varepsilon_{SF} \text{ (%) }^{(b)}$	–	$94 \pm 2^{(5)}$	$97 \pm 1^{(3)}$	$93 \pm 2^{(5)}$
AVT (mgHAc.l ⁻¹)	$83 \pm 13^{(10)(c)}$	$47 \pm 18^{(5)(c)}$	$46 \pm 20^{(4)}$	$90 \pm 13^{(6)}$
AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	$553 \pm 13^{(10)(c)}$	$653 \pm 23^{(5)(c)}$	$672 \pm 12^{(4)}$	$626 \pm 12^{(6)}$
pH	$8,4 \pm 0,2^{(10)(c)}$	$7,6 \pm 0,1^{(5)(c)}$	$6,8 \pm 0,1^{(4)}$	$6,8 \pm 0,1^{(6)}$
ST (mg.l ⁻¹)	$2345 \pm 369^{(8)}$	$1249 \pm 163^{(4)}$	$1096 \pm 56^{(3)}$	$1116 \pm 8^{(2)}$
SVT (mg.l ⁻¹)	$1726 \pm 363^{(8)}$	$476 \pm 158^{(4)}$	$473 \pm 61^{(3)}$	$433 \pm 64^{(2)}$
SST (mg.l ⁻¹)	$78 \pm 31^{(8)}$	$71 \pm 35^{(4)}$	$81 \pm 31^{(3)}$	$101 \pm 7^{(2)}$
SSV (mg.l ⁻¹)	$72 \pm 30^{(8)}$	$65 \pm 29^{(4)}$	$75 \pm 33^{(3)}$	$83 \pm 10^{(2)}$
CH ₄ (%)	–	$67,8^{(1)}$	$71,8^{(1)}$	$71^{(1)}$

^(a) Entre parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média

^(b) Média observada durante as três estratégias de alimentação testadas

^(c) Considerados apenas os dados para 50% de suplementação de alcalinidade.

Figura 5.54 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (1g NaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 4 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.55 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (○) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (1gNaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 4 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.56 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (1gNaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 4 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.57 – Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (1gNaHCO₃) e II (0,5 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 4 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 5.10, observa-se que, apesar do aumento carga orgânica volumétrica aplicada, o sistema apresentou uma elevada eficiência de conversão de matéria orgânica, tanto em termos de amostras filtradas quanto de amostras não filtradas. O reator se apresentou estável, com pouca variação nos parâmetros analisados.

A conversão de sólidos no sistema apresentou desempenho semelhante à condição anterior, no que diz respeito aos ST, e superior quanto aos SVT, atingindo valores superiores a 47 e 71%, respectivamente. Durante o ensaio em batelada alimentada de 2 horas, foi observada a formação excessiva de material polimérico que acabava por dificultar a transferência de massa no sistema, causando acúmulo de ácidos voláteis totais e, conseqüentemente, diminuindo sua conversão a metano. Assim, optou-se por fazer no ciclo 42 a limpeza deste material, fato este que permitiu que o sistema operasse sem essa limitação, como pode ser observado pela diminuição da concentração de matéria orgânica e dos ácidos voláteis no efluente (Figura 5.54 e Figura 5.57). Foi confirmada, então, a forte influência que os polímeros formados exerciam no sistema, pelo desempenho apresentado após a limpeza na condição em batelada alimentada de 2 horas. Esse material resultou em alterações nos sólidos suspensos voláteis, com maiores valores no efluente do que no afluente, mas muito semelhantes aos encontrados nos ensaios com COV de $2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. É importante salientar que, para o cálculo das médias do efluente, consideraram-se somente os valores apresentados pelo sistema após a limpeza.

A retirada do material formado foi novamente efetuada no ciclo 51, antes do início do ensaio em batelada alimentada de 4 horas, para evitar que houvesse influência dos mesmos no desempenho do reator. Ao final do ensaio, foi observado o início do acúmulo de material polimérico, que causou o aumento da matéria orgânica não filtrada. Apesar disso, as amostras filtradas não apresentaram aumento tão significativo da DQO, assim como os ácidos voláteis totais.

A conversão de matéria orgânica apresentou melhor desempenho para a batelada alimentada de 2 horas. Os ácidos voláteis totais no efluente se apresentaram menores também nesta condição, demonstrando melhores condições de digestibilidade. Como reflexo deste comportamento, a alcalinidade a bicarbonato no final do ciclo apresentou maior concentração.

Os ácidos voláteis totais nas amostras do efluente apresentaram tendência de aumento na batelada alimentada de 4 horas. Isto se refletiu na alcalinidade a

bicarbonato, que teve seus valores reduzidos ao final do ciclo com o aumento do tempo de enchimento. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que o consumo dos ácidos gerados acaba por permitir a recuperação da alcalinidade a bicarbonato consumida no sistema durante o processo. Assim, uma quantidade maior de ácidos no efluente resulta em concentrações menores de AB. De qualquer forma, as concentrações de AB no fim do ciclo sempre foram maiores que as iniciais, indicando que o sistema apresentou condições favoráveis à recuperação da alcalinidade consumida e a produção de alcalinidade excedente. Todas essas condições resultaram em valores de pH próximos ao neutro e foram um bom indicativo de estabilidade no sistema.

Os perfis levantados durante os ensaios são mostrados da Figura 5.58 à Figura 5.66.

Figura 5.58 – Perfis de concentração de substrato para batelada (● - ciclo 21), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 48) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 66) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.59 – Perfis de conversão de substrato para batelada (● - ciclo 21), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 48) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 66) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.60 – Perfis de concentração de alcalinidade a bicarbonato para batelada (● - ciclo 18), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 51) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 69) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.61 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais para batelada (● - ciclo 18), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 51) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 69) na COV = 4 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$.

Figura 5.62 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada (8 h) no ciclo 21 para COV = 4 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$.

Figura 5.63 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (2 h) seguida de batelada (6 h) no ciclo 48 para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.64 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (4 h) seguida de batelada (4 h) no ciclo 66 para $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.65 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais para batelada (● - ciclo 21), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 48) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 66) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.66 – Perfis de porcentagem da fração molar de metano para batelada (● - ciclo 27), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 45) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 63) na $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

O aumento do tempo de alimentação resultou na diminuição das concentrações máximas de DQO filtrada, como já era esperado. Entretanto, observa-se que a condição

de batelada alimentada de 2 horas proporcionou menores concentrações ao final do ciclo, refletindo em maiores eficiências de conversão.

No ensaio em batelada, a concentração máxima de ácidos voláteis totais foi atingida em 60 minutos, com o valor de 226 mgHAc. l^{-1} . Neste tempo, também atingiu o consumo máximo de alcalinidade a bicarbonato com posterior recuperação e formação ao longo do ciclo. O pH atingiu o valor mínimo de 6,8 também neste ponto, recuperando-se em seguida e alcançando posteriormente o valor de 7,5. Isto demonstra que a alcalinidade a bicarbonato presente no sistema garantiu que fosse mantido o pH em níveis aceitáveis à atuação dos microrganismos envolvidos.

Para o ensaio em batelada alimentada de 2 horas, o valor máximo de 238 mgHAc. l^{-1} de AVT foi atingido em 150 minutos, resultando na menor concentração de AB durante o ciclo. Após esse ponto, o sistema recupera-se atingindo valores próximos à condição inicial como era de se esperar por tratar-se da operação em batelada alimentada. Inicialmente, o pH sofre um aumento pela adição de substrato no sistema, diminuindo à medida que se processa a conversão da matéria orgânica atingindo, o valor de 6,5, a 120 minutos. Em seguida, o pH aumentou à medida em que o ciclo se processava.

O aumento do tempo de enchimento para 4 horas ocasionou o atraso na ocorrência do pico máximo de AVT e menor concentração de AB para 240 minutos, apresentando o valor de 227 mgHAc. l^{-1} e 443 mgCaCO₃. l^{-1} , respectivamente. O pH se manteve praticamente constante a partir de 240 minutos de ciclo, apresentando o valor de 6,5.

As concentrações máximas de AVT foram semelhantes nas três condições, com o tempo de alimentação de 4 horas apresentando maiores valores ao final do ciclo. Isto indica que o tempo de ciclo adotado não foi suficiente para consumir os ácidos formados nesta condição, o que acabou refletindo no valor da DQO e da alcalinidade a bicarbonato.

Praticamente não foi encontrada diferença entre a concentração mínima de alcalinidade a bicarbonato nas condições em batelada e batelada alimentada de 2 horas, com tendência de maiores valores para batelada alimentada de 4 horas. Contudo, a concentração ao final do ciclo foi menor nesta condição, principalmente devido à presença de ácidos voláteis em maior quantidade, como dito anteriormente.

A cromatografia revelou a presença somente de ácido acético e ácido propiônico em maiores quantidades em todos os ensaios. Para o ensaio em batelada, o ácido acético

no perfil atingiu a concentração máxima de 124 mg.l^{-1} em 150 minutos, enquanto que o ácido propiônico atingiu o valor máximo de 91 mg.l^{-1} em 180 minutos. A concentração de ácidos voláteis totais por cromatografia (AVT_C) atingiu a concentração máxima de 224 mg.l^{-1} , em 150 minutos. No ensaio em batelada alimentada de 2 horas, as concentrações máximas encontradas foram de 113 mg.l^{-1} em 150 minutos, 94 mg.l^{-1} em 180 minutos e 209 mg.l^{-1} em 150 minutos para ácido acético, ácido propiônico e AVT_C, respectivamente. O valor máximo de ácido acético e ácido propiônico, na batelada alimentada de 4 horas, foram de 131 e 67 mg.l^{-1} , respectivamente, no tempo de 240 minutos. Observou-se a maior diferença encontrada entre estes dois ácidos levando-se em consideração as condições anteriormente testadas. A concentração de pico de AVT_C foi de 206 mg.l^{-1} em 240 minutos.

O ácido acético apresentou comportamento semelhante nas três condições testadas em termos de suas concentrações máximas, sendo sua concentração, ao final do ciclo, maior para tempo de alimentação de 4 horas. Já o ácido propiônico apresentou comportamento muito semelhante, tanto em concentrações máximas, quanto em concentração final, para a operação em batelada e batelada alimentada de 2 horas. Na batelada alimentada de 4 horas, houve a clara tendência de diminuição da concentração máxima, apesar do maior valor ao final do ciclo. Os ácidos voláteis totais refletiram o comportamento destes ácidos, com pouca diferença entre as três condições em termos de concentração máxima e com maiores valores de concentração ao fim do ciclo para batelada alimentada de 4 horas.

Como ocorreu anteriormente, o aumento do tempo de alimentação ocasionou a diminuição da velocidade do aumento da concentração de metano no biogás, o que pode ser explicado pela maior distribuição de matéria orgânica ao longo do ciclo. Assim, o fornecimento de substrato ao longo do tempo resultou em produção mais lenta, apesar da concentração no fim do ciclo ter se apresentado semelhante em todas as condições.

Assim, para a carga orgânica volumétrica de $4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, a alimentação em batelada alimentada de 2 horas apresentou maior eficiência de conversão de matéria orgânica, apesar dos valores em batelada terem se apresentado bastante próximos aos obtidos naquela condição de alimentação. Em que pese o desempenho inferior, a operação em batelada alimentada de 4 horas proporcionou concentrações máximas de ácido propiônico menores, o que é um fator importante, já que a ocorrência de elevadas concentrações do mesmo irá influenciar de forma negativa no desempenho global do processo.

5.2.4 CARREGAMENTO ORGÂNICO VOLUMÉTRICO DE $8,0 \text{ g.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ ($C_{AF} = 4 \text{ g.l}^{-1}$)

Para permitir a análise comparativa, a Tabela 5.11 apresenta os valores médios dos parâmetros monitorados para a carga orgânica volumétrica de $8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Como a formação de polímeros se tornou mais intensa nesta condição, semanalmente foi realizada a limpeza do sistema de forma a evitar que o desempenho do sistema fosse influenciado por esse material. Este ensaio foi realizado por um maior número de ciclos, 129, para avaliar se um maior tempo na operação em batelada resultaria em uma maior adaptação do bioreator ao aumento na concentração. Os valores experimentais são mostrados nos Anexos, nas Tabelas D.1 a D.9.

Tabela 5.11 – Valores médios das variáveis monitoradas no ensaio em batelada, batelada alimentada de 2 horas e batelada alimentada de 4 horas para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Variável	Afluente ^{(a) (b)}	Efluente Batelada	Efluente Bat. Alim. 2 h	Efluente Bat. Alim. 4 h
$C_{ST} \text{ (mgDQO.l}^{-1}\text{)}$	$4020 \pm 108^{(26)}$	$900 \pm 139^{(10)}$	$963 \pm 144^{(6)}$	$904 \pm 278^{(9)}$
$C_{SF} \text{ (mgDQO.l}^{-1}\text{)}$	–	$672 \pm 137^{(10)}$	$615 \pm 142^{(6)}$	$566 \pm 285^{(9)}$
$\epsilon_{ST} \text{ (%) }^{(b)}$	–	$78 \pm 3^{(10)}$	$76 \pm 4^{(6)}$	$78 \pm 7^{(9)}$
$\epsilon_{SF} \text{ (%) }^{(b)}$	–	$83 \pm 3^{(10)}$	$85 \pm 4^{(6)}$	$86 \pm 7^{(9)}$
$AVT \text{ (mgHAc.l}^{-1}\text{)}$	$134 \pm 10^{(12)(c)}$	$305 \pm 76^{(10)(c)}$	$301 \pm 67^{(7)}$	$285 \pm 97^{(9)}$
$AB \text{ (mgCaCO}_3\text{.l}^{-1}\text{)}$	$1103 \pm 40^{(12)(c)}$	$1103 \pm 121^{(10)(c)}$	$1084 \pm 56^{(7)}$	$1096 \pm 92^{(9)}$
pH	$8,4 \pm 0,3^{(12)(c)}$	$6,8 \pm 0,1^{(10)(c)}$	$6,9 \pm 0,2^{(7)}$	$6,9 \pm 0,1^{(9)}$
$ST \text{ (mg.l}^{-1}\text{)}$	$4858 \pm 216^{(11)}$	$2681 \pm 563^{(5)}$	$2402 \pm 226^{(2)}$	$2282 \pm 334^{(4)}$
$SVT \text{ (mg.l}^{-1}\text{)}$	$3430 \pm 182^{(11)}$	$1018 \pm 112^{(5)}$	$928 \pm 209^{(2)}$	$978 \pm 85^{(4)}$
$SST \text{ (mg.l}^{-1}\text{)}$	$175 \pm 11^{(11)}$	$187 \pm 49^{(5)}$	$226 \pm 71^{(2)}$	$252 \pm 8^{(4)}$
$SSV \text{ (mg.l}^{-1}\text{)}$	$153 \pm 15^{(11)}$	$166 \pm 36^{(5)}$	$195 \pm 75^{(2)}$	$226 \pm 7^{(4)}$
$CH_4 \text{ (%)}$	–	$63,7^{(1)}$	$65,5^{(1)}$	$67,8^{(1)}$

^(a) Entre parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média

^(b) Média observada durante as três estratégias de alimentação testadas

^(c) Considerados apenas os dados para 50% de suplementação de alcalinidade.

Da Figura 5.67 à Figura 5.70 é mostrado o comportamento do sistema durante os ensaios nas três estratégias de alimentação testadas.

Figura 5.67 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (O) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (4 gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 8 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.68 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (O) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (4 gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 8 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.69 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (4 gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 8 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.70 – Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (4gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 8 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Em relação às condições anteriores, a eficiência do sistema diminuiu, mas apresentando aumento com maiores tempos de enchimento. A operação foi relativamente estável em todas as condições, tanto em termos de conversão, quanto em termos de produção de ácidos voláteis.

A conversão de sólidos totais e sólidos voláteis totais foi semelhante ao ensaio anterior, com valores superiores a 45 e 70%, respectivamente. Novamente, a concentração de sólidos suspensos do efluente influenciou a DQO de amostras não filtradas no sistema, devido à produção de polímeros durante o ensaio.

Para todas as condições testadas, a concentração de AVT apresentou valores elevados no efluente resultando em maiores valores de DQO, apesar da forte tendência de diminuição dos mesmos com o aumento do tempo de enchimento. A ocorrência de valores mais elevados não necessariamente indica a instabilidade do reator, pois não houve tendência de acúmulo dos mesmos. As concentrações mais elevadas seriam consequência do tempo de ciclo utilizado, que não permitiu o adequado consumo de ácidos formados. Entretanto, o pH se manteve adequado à digestão anaeróbia, demonstrando que a alcalinidade a bicarbonato fornecida com o afluente cumpriu seu papel no tamponamento do sistema. Assim, com o aumento do tempo de ciclo supõe-se que seria possível alcançar uma maior conversão. Como consequência, a COV aplicada seria reduzida.

Apesar da grande formação de ácidos, o sistema foi capaz de recuperar a alcalinidade consumida durante o ciclo em todas as condições, apresentando valores muito próximos ao do afluente. Entretanto, a recuperação foi relativamente menor do que as condições testadas anteriormente, resultando em maiores concentrações de AVT no fim do ciclo.

Os perfis de concentração de matéria orgânica filtrada, eficiência de conversão de DQO, alcalinidade a bicarbonato, ácidos voláteis totais, ácidos voláteis por cromatografia e concentração de metano são mostrados da Figura 5.71 à Figura 5.79.

Figura 5.71 – Perfis de concentração de substrato para batelada (● - ciclo 43), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 82) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 124) na $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.72 – Perfis de conversão de substrato para batelada (● - ciclo 43), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 82) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 124) na $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.73 – Perfis de concentração de alcalinidade a bicarbonato para batelada (● - ciclo 55), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 85) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 127) na COV = 8 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$.

Figura 5.74 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais para batelada (● - ciclo 55), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 85) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 127) na COV = 8 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$.

Figura 5.75 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (△), ácido valérico (▲) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada (8 h) no ciclo 43 para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.76 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (△), ácido valérico (▲) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (2 h) seguida de batelada (6 h) no ciclo 82 para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.77 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (Δ), ácido valérico (▲) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (4 h) seguida de batelada (4 h) no ciclo 124 para $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.78 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais por cromatografia para batelada (● - ciclo 43), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 82) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 124) na $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.79 – Perfis de porcentagem da fração molar de metano para batelada (● - ciclo 40), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 88) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 121) na $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

No ensaio em batelada, os ácidos voláteis totais atingiram a sua concentração máxima de 606 mgHAc.l^{-1} em 150 minutos. Posteriormente, observou-se diminuição muito lenta dos mesmos, atingindo o valor de 408 mgHAc.l^{-1} no fim do ciclo. A alcalinidade a bicarbonato foi reduzida drasticamente em 90 minutos, atingindo o valor de $467 \text{ mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$. Entretanto, a concentração ao final do ciclo foi próxima à encontrada no início, indicando a recuperação do sistema. No que diz respeito ao pH, este atingiu rapidamente um valor mínimo de 6,1 em 90 minutos, recuperando-se lentamente em seguida.

Os ácidos voláteis totais formaram um patamar no ensaio em batelada alimentada de 2 h em torno de aproximadamente 550 mg.l^{-1} a partir de 150 até 240 minutos, apresentando 362 mg.l^{-1} no final do ciclo. A concentração mínima de alcalinidade a bicarbonato apresentou valor maior em batelada alimentada de 2 horas do que em batelada, atingindo o valor de $584 \text{ mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$ em 150 minutos. Ao final do ciclo a alcalinidade se recuperou, atingindo valores próximos ao afluente. Foi observado também um aumento no pH mínimo durante o ciclo, com valor de 6,4 atingido nos 150 minutos iniciais do ciclo.

Os valores mais favoráveis no que diz respeito aos AVT e AB foram observados no ensaio em batelada alimentada de 4 horas. A concentração máxima de ácidos voláteis

totais foi de 497 mgHAc. l^{-1} em 240 minutos, atingindo 257 mg. l^{-1} no final do ciclo. A concentração mínima de alcalinidade a bicarbonato foi de 868 mgCaCO₃. l^{-1} atingida também em 240 minutos, com o pH mínimo de 6,5 neste mesmo tempo.

Assim, no que diz respeito aos ácidos voláteis totais, foi detectada uma clara tendência de diminuição dos valores máximos com o aumento do tempo de enchimento, com redução também da concentração ao final do ciclo. A concentração mínima de alcalinidade a bicarbonato aumentou com o aumento do tempo de alimentação, correspondendo também a uma maior concentração final. Quanto menor o tempo de enchimento, maior o consumo de alcalinidade a bicarbonato durante o ciclo e menor a sua concentração no fim deste.

Nesta condição foram detectados o ácido acético, propiônico, butírico e valérico em maiores quantidades ao longo do perfil. A concentração máxima de ácido acético e ácido propiônico foram de 319 e 198 mg. l^{-1} em 180 minutos, respectivamente. A concentração de ácido butírico atingiu 90 mg. l^{-1} em 150 minutos. Já o ácido valérico atingiu 58 mg. l^{-1} em 180 minutos. A concentração máxima de ácidos voláteis totais atingiu 682 mg. l^{-1} em 180 minutos. Verificou-se elevada concentração de ácido acético e de ácido propiônico ao final do ciclo, possivelmente devido a transformação destes a partir do ácido butírico e valérico.

Na batelada alimentada de 2 horas, os ácidos voláteis totais por cromatografia apresentaram o valor máximo de 600 mg. l^{-1} em 300 minutos, com valor ao final do ciclo de aproximadamente 400 mg. l^{-1} . O ácido acético apresentou pico de 263 mg. l^{-1} em 240 minutos e o ácido propiônico de 152 mg. l^{-1} em 300 minutos. O valor máximo de ácido butírico e valérico foram de 102 e 62 mg. l^{-1} , respectivamente.

A concentração máxima dos ácidos voláteis ocorreu em 240 minutos, atingindo 294, 121, 109, 14 e 557 mg. l^{-1} para o ácido acético, propiônico, butírico, valérico e totais por cromatografia, respectivamente, no ensaio em batelada alimentada de 4 horas. A concentração ao final do ciclo dos ácidos voláteis totais por cromatografia atingiu o valor de 235 mg. l^{-1} .

Para o ácido acético, não foram encontradas diferenças significativas no que diz respeito à concentração máxima e ao valor ao final do ciclo. Já o ácido propiônico apresentou tendência de menores concentrações máximas com o aumento do tempo de enchimento. Nessa condição, foi detectada a influência também no valor no fim do ciclo, apresentando valores menores na batelada alimentada de 4 horas. Os valores máximos de ácido butírico não sofreram variação significativa com o aumento do tempo

de enchimento, com valores de concentração menores para batelada e batelada alimentada de 4 horas. A adoção do tempo de alimentação de 4 horas ocasionou a diminuição dos picos de ácido valérico no sistema, comportamento este que não foi observado nas outras condições. Os ácidos voláteis totais por cromatografia apresentaram redução de seus valores máximos com o aumento do enchimento, com valores menores ao final do ciclo na batelada alimentada de 4 h.

Em termos da concentração de metano no biogás, o sistema se comportou de forma semelhante na batelada alimentada de 2 e 4 horas, com velocidade de aumento da concentração maior na batelada. Houve um discreto aumento na concentração no fim do ciclo com o aumento do tempo de enchimento, relacionado com a maior conversão citada anteriormente.

Assim, para a COV de $8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, o aumento do tempo de enchimento causou aumento na eficiência de conversão, com ocorrência de maior estabilidade. Foi observado também o “achatamento” do perfil de ácido propiônico, diminuindo a sua concentração de pico, apesar da maior concentração no final.

5.2.5 CARREGAMENTO ORGÂNICO VOLUMÉTRICO DE 12,0 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ ($C_{AF} = 6 \text{ g}.l^{-1}$)

O ensaio na COV de 12 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ teve a duração de 85 ciclos e os valores médios observados durante o período são apresentados na Tabela 5.12. O comportamento temporal dos mesmos é mostrado da Figura 5.80 à Figura 5.83. O procedimento de retirada semanal de polímeros formados foi novamente adotado em todos os ensaios nesta condição. Os valores experimentais são mostrados nos Anexos, nas Tabelas E.1 a E.9.

Tabela 5.12 – Valores médios das variáveis monitoradas no ensaio em batelada, batelada alimentada de 2 horas e batelada alimentada de 4 horas para COV = 12 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$.

Variável	Afluente ^{(a)(b)}	Efluente Batelada	Efluente Bat. Alim. 2 h	Efluente Bat. Alim. 4 h
C_{ST} (mgDQO. l^{-1})	5969 ± 165 ⁽¹⁹⁾	2070 ± 340 ⁽⁴⁾	2055 ± 113 ⁽⁵⁾	1687 ± 237 ⁽⁵⁾
C_{SF} (mgDQO. l^{-1})	–	1680 ± 181 ⁽⁴⁾	1626 ± 141 ⁽⁵⁾	1118 ± 181 ⁽⁵⁾
ϵ_{ST} (%) ^(b)	–	65 ± 6 ⁽⁴⁾	66 ± 2 ⁽⁵⁾	72 ± 4 ⁽⁵⁾
ϵ_{SF} (%) ^(b)	–	72 ± 3 ⁽⁴⁾	73 ± 2 ⁽⁵⁾	81 ± 3 ⁽⁵⁾
AVT (mgHAc. l^{-1})	204 ± 28 ^{(9)(c)}	715 ± 27 ^{(4)(c)}	750 ± 82 ⁽⁶⁾	602 ± 93 ⁽⁶⁾
AB (mgCaCO ₃ . l^{-1})	1689 ± 77 ^{(9)(c)}	1498 ± 155 ^{(4)(c)}	1429 ± 72 ⁽⁶⁾	1571 ± 49 ⁽⁶⁾
pH	$8,4 \pm 0,3$ ^{(9)(c)}	$7,1 \pm 0,2$ ^{(4)(c)}	$7,1 \pm 0,2$ ⁽⁶⁾	$7,1 \pm 0,1$ ⁽⁶⁾
ST (mg. l^{-1})	7132 ± 154 ⁽⁸⁾	3537 ± 352 ⁽⁴⁾	3800 ± 57 ⁽²⁾	3502 ± 238 ⁽²⁾
SVT (mg. l^{-1})	4960 ± 164 ⁽⁸⁾	1431 ± 381 ⁽⁴⁾	1602 ± 34 ⁽²⁾	1318 ± 141 ⁽²⁾
SST (mg. l^{-1})	302 ± 71 ⁽⁸⁾	295 ± 55 ⁽⁴⁾	318 ± 37 ⁽²⁾	442 ± 21 ⁽²⁾
SSV (mg. l^{-1})	266 ± 73 ⁽⁸⁾	248 ± 50 ⁽⁴⁾	276 ± 8 ⁽²⁾	403 ± 19 ⁽²⁾
CH ₄ (%)	–	$66,4$ ⁽¹⁾	$63,6$ ⁽¹⁾	$63,9$ ⁽¹⁾

^(a) Entre parênteses o número de amostragens consideradas no cálculo da média

^(b) Média observada durante as três estratégias de alimentação testadas

^(c) Considerados apenas os dados para 50% de suplementação de alcalinidade.

Figura 5.80 – Concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (O) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (4 gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.81 – Eficiência de conversão de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (O) e não filtradas (●) durante a operação do reator em batelada (I (4gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.82 – Alcalinidade a bicarbonato (AB) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (4 gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.83 – Ácidos voláteis totais (AVT) no afluente (○) e no efluente (●) durante a operação do reator em batelada (I (4gNaHCO₃) e II (2 gNaHCO₃)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) para COV = 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Durante o ensaio em batelada, no ciclo 28, o sistema de agitação falhou por problemas na rede elétrica, o que certamente ocasionaria a produção excessiva de ácidos voláteis e polímeros no reator. Para tentar minimizar esse comportamento, o tempo da batelada no ciclo 29 foi alterado para 16 horas, retornando ao tempo de ciclo de 8 horas posteriormente. Foi também realizada a limpeza do reator para a remoção do material formado. Entretanto, após este procedimento, houve grande variação nos parâmetros monitorados, possivelmente devido à diluição da concentração do volume residual. Assim, utilizou-se, para efeito de cálculo da média, apenas os dados obtidos anteriormente.

O aumento da concentração de matéria orgânica afluenta ao sistema ocasionou a diminuição da eficiência de conversão no mesmo comparando-se com as COV anteriores. Entretanto, apesar da condição mais adversa, o sistema não apresentou tendência de queda na conversão no decorrer dos ensaios. A conversão de sólidos apresentou novamente comportamento semelhante à condição anterior, com eficiência superior a 48% para ST e 68% para SVT.

Da mesma forma que o ensaio na COV de $4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, foi observada grande quantidade de ácidos voláteis totais no efluente. No entanto, novamente não houve tendência de acúmulo dos mesmos, pressupondo-se esta maior concentração ter sido resultado do tempo de ciclo do sistema, que não foi suficiente para o consumo dos ácidos gerados. Como resultado, a recuperação da alcalinidade a bicarbonato não ocorreu como nos ensaios anteriores.

A partir da variação dos parâmetros durante os ensaios, verifica-se a tendência do aumento da estabilidade, evidenciada pela maior concentração de alcalinidade a bicarbonato e menor concentração de ácidos voláteis totais com o aumento do tempo de alimentação, resultando na elevação da eficiência de conversão de matéria orgânica, tanto em amostras filtradas como não filtradas. Uma outra observação importante do sistema foi a redução significativa dos polímeros formados com o aumento do tempo de enchimento.

Os perfis temporais determinados nos três ensaios são mostrados da Figura 5.84 à Figura 5.92.

Figura 5.84 – Perfis de concentração de substrato para batelada (● - ciclo 40), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 82) na $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.85 – Perfis de conversão de substrato para batelada (● - ciclo 40), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 82) na $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Figura 5.86 – Perfis de concentração de alcalinidade a bicarbonato para batelada (● - ciclo 37), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 61) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 85) na COV = 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.87 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais para batelada (● - ciclo 37), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 61) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 85) na COV = 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.88 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (△), ácido valérico (▲), ácido iso-valérico (□) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada (8 h) no ciclo 40 para COV = 12 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$.

Figura 5.89 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (△), ácido valérico (▲), ácido iso-valérico (□) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (2 h) seguida de batelada (6 h) no ciclo 64 para COV = 12 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$.

Figura 5.90 – Perfil de concentração de ácido acético (●), ácido propiônico (○), ácido butírico (Δ), ácido valérico (▲), ácido iso-valérico (□) e ácidos voláteis totais por cromatografia (■) ao longo da batelada alimentada (4 h) seguida de batelada (4 h) no ciclo 82 para COV = 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.91 – Perfis de concentração de ácidos voláteis totais por cromatografia para batelada (● - ciclo 40), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 64) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 82) na COV = 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹.

Figura 5.92 – Perfis de porcentagem da fração molar de metano para batelada (● - ciclo 34), batelada alimentada de 2 horas (■ - ciclo 58) e batelada alimentada de 4 horas (○ - ciclo 79) na $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Durante os perfis, foi observado que o aumento no tempo de enchimento resultou na diminuição da concentração máxima de DQO, apesar do estabelecimento de valores maiores ao final do ciclo. Assim, a maior eficiência de conversão foi alcançada na operação em batelada, seguida da batelada alimentada de 4 horas e finalmente da batelada alimentada de 2 horas. Entretanto, certamente esse comportamento durante a operação em batelada foi afetado pelos procedimentos efetuados após a parada do agitador, como comentado anteriormente.

Os ácidos voláteis totais na alimentação em batelada atingiram a concentração máxima de 770 mgHAc.l^{-1} em 120 minutos e a alcalinidade a bicarbonato atingiu a concentração de $1070 \text{ mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$ em 90 minutos. Posteriormente o sistema recuperou-se, atingindo concentração de AVT de 387 mgHAc.l^{-1} e AB de $1763 \text{ mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$ ao final do ciclo. O pH atingiu o seu valor mínimo de 6,6 em 90 minutos, aumentando logo em seguida. Ressalta-se que, apesar da grande quantidade de AVT encontrada no efluente, o pH atinge valores superiores a sete, indicando que a alcalinidade a bicarbonato foi capaz de tamponar o meio.

Na alimentação em batelada alimentada de 2 horas, os ácidos voláteis totais apresentaram valor máximo de 928 mg.l^{-1} em 180 minutos, reduzido a 650 mgHAc.l^{-1} no final do ciclo. A alcalinidade a bicarbonato acompanhou este comportamento,

apresentando seu valor mínimo de $860 \text{ mgCaCO}_3.l^{-1}$ em 150 minutos. Como resultado, o pH mínimo ocorreu foi de 6,5 neste mesmo tempo.

Na batelada alimentada de 4 horas, os ácidos voláteis totais apresentaram o seu valor máximo em 240 minutos concomitantemente com o menor valor de alcalinidade a bicarbonato no sistema. As concentrações apresentadas foram de $918 \text{ mgHAc}.l^{-1}$ e $1084 \text{ mgCaCO}_3.l^{-1}$, respectivamente. O aumento do tempo de enchimento resultou em um pH mínimo do que nas condições anteriores (6,6).

Observa-se, também, que o aumento do tempo de enchimento proporcionou a ocorrência de maiores concentrações de ácidos voláteis totais durante o perfil. Em termos de alcalinidade a bicarbonato, a batelada alimentada de 2 horas apresentou uma concentração mínima menor do que as outras condições, mas concentração final semelhante à operação em batelada alimentada de 4 horas. A alimentação em batelada e em batelada alimentada de 4 horas apresentou concentração mínima semelhante nas duas condições, mas com concentração final maior na operação em batelada.

Nas análises cromatográficas, foram detectados, em maior quantidade, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico e ácido iso-valérico. O ácido acético atingiu a concentração máxima de $412 \text{ mg}.l^{-1}$ em 240 minutos, atingindo o valor de $294 \text{ mg}.l^{-1}$ no fim do ciclo em batelada. Neste mesmo ponto, o ácido propiônico também atingiu a concentração máxima de $221 \text{ mg}.l^{-1}$ e de $154 \text{ mg}.l^{-1}$ no final do ciclo. Em 180 minutos, foram determinadas as quantidades máximas de ácido butírico e valérico, 158 e $91 \text{ mg}.l^{-1}$, respectivamente. O ácido iso-valérico foi encontrado em menores concentrações, atingindo o valor máximo de $24 \text{ mg}.l^{-1}$. A concentração de ácidos voláteis totais por cromatografia atingiu seu valor máximo ($898 \text{ mg}.l^{-1}$) em 180 minutos, com valor ao final do ciclo de $551 \text{ mg}.l^{-1}$.

Verificou-se a ocorrência de pouca variação na concentração de ácido acético, ácido propiônico e ácido isovalérico durante o perfil em batelada alimentada de 2 horas. Já o ácido butírico apresentou concentração máxima de $225 \text{ mg}.l^{-1}$ em 240 minutos de ciclo, atingindo o valor de $116 \text{ mg}.l^{-1}$ no final deste. O ácido valérico apresentou o valor $130 \text{ mg}.l^{-1}$ em 240 minutos, reduzindo a $76 \text{ mg}.l^{-1}$ no final. Como reflexo destes comportamentos, a concentração de ácidos voláteis totais por cromatografia foi determinada como sendo máxima neste mesmo tempo, apresentando o valor de $1120 \text{ mg}.l^{-1}$, diminuindo a $935 \text{ mg}.l^{-1}$ posteriormente.

Na batelada alimentada de 4 horas, novamente só foram encontradas maiores variações na concentração do ácido butírico e do ácido valérico. Seus valores máximos

foram de 109 e 76 mg.l^{-1} determinados em 300 minutos de ciclo. As concentrações máximas de ácidos acético, propiônico e iso-valérico foram de 498, 330 e 25 mg.l^{-1} , respectivamente. Os ácidos voláteis totais por cromatografia apresentaram seu valor máximo em 300 minutos, com o valor de 1048 mg.l^{-1} .

Os ácidos voláteis totais apresentaram maiores concentrações com o aumento do tempo de enchimento. Os ácidos voláteis totais por cromatografia apresentaram comportamento semelhante ao dos AVT. O ácido acético e ácido propiônico se mostraram igualmente em maiores quantidades à em batelada alimentada de 2 e 4 horas. Verificou-se que, em todas as condições, as concentrações observadas foram elevadas ao final do ciclo.

A porcentagem de metano apresentou comportamento semelhante às outras condições testadas, com menor velocidade de aumento com o aumento do tempo de enchimento.

Assim, na COV de 12 $\text{gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ o reator apresentou tendência de melhoria na conversão e estabilidade do sistema quando maiores tempos de enchimento foram utilizados. Considerando apenas os perfis em batelada alimentada de 2 e 4 horas, o aumento do tempo de enchimento resultou na tendência de redução de ácidos voláteis totais. Diferentemente dos outros ensaios, o incremento do tempo de alimentação causou, também, o aumento da concentração de ácido propiônico. Esse aumento pode ser devido à concentração observada no início do ciclo. Como o aumento do tempo de enchimento ocasionou concentração inicial maior, a produção gradual durante o ciclo acabou ocasionando o acúmulo de ácidos, favorecendo a produção em detrimento ao seu consumo, evidenciando uma limitação temporal do sistema.

5.3 ANÁLISE DAS BIOPARTÍCULAS

Ao final de cada carregamento foram retiradas amostras tanto para quantificação da biomassa presente em termos de sólidos voláteis quanto para a sua avaliação no que diz respeito à microbiologia.

5.3.1 CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA BIOMASSA IMOBILIZADA

A Tabela 5.13 mostra as concentrações de sólidos totais e sólidos voláteis totais determinadas durante os ensaios nas diferentes cargas orgânicas testadas.

Tabela 5.13 – Concentrações de sólidos totais e sólidos voláteis totais encontrados nas biopartículas

Parâmetro	COV (gDQO.l ⁻¹ .d ⁻¹) ^(a)				Média
	2	4	8	12	
ST (mg.g ⁻¹) ^(b)	1185	1460	1594	1914	1538 ± 209
SVT (mg.g ⁻¹) ^(b)	1056	1330	1412	1718	1379 ± 272
ST (g) ^(c)	54,6	65,5	79,3	109,9	77 ± 24
SVT (g) ^(c)	48,7	59,7	70,3	98,6	69 ± 21
ST (g.l ⁻¹) ^(d)	18,2	21,8	26,4	36,6	25,8 ± 4
SVT (g.l ⁻¹) ^(d)	16,2	19,9	23,4	32,9	23 ± 4
SVT/ST	0,89	0,91	0,89	0,90	0,90

^(a) Uma amostra por condição.

^(b) mg de sólidos por mg de espuma.

^(c) massa total de sólidos no reator.

^(d) mg de sólidos por volume útil de reator.

Observa-se a grande quantidade de sólidos voláteis no sistema através da relação SVT/ST, que pode ser utilizada como um indicativo da quantidade de microrganismos presentes no sistema.

Ratusznei *et al.* (2003a) submeteram um ASBBR à batelada alimentada com o leito contendo biomassa imobilizada em espumas de poliuretano com 5 mm de lado ocupando todo o volume do reator. Assim, o leito era lentamente preenchido no decorrer do ciclo, ocasionando perda no rendimento pelo menor contato entre substrato e microrganismos em tempos de alimentação maiores.

Para resolver este problema, Borges *et al.* (2003) propuseram um leito que possuía altura menor que o trabalho anterior e utilizava espumas de 10 mm de lado. O leito era rapidamente preenchido em 10 minutos e o volume restante era disposto na região acima do leito em batelada alimentada. Entretanto, os autores perceberam a baixa concentração de sólidos voláteis nesta configuração, sendo possivelmente um dos fatores que afetaram seu desempenho.

Com a finalidade de se aumentar a concentração de sólidos no sistema, o leito utilizado neste trabalho, além de possuir uma altura maior, não possuía o diâmetro interno para disposição do impelidor. Por acreditar que a espuma de 5 mm seria mais eficiente na retenção de microrganismos, a mesma foi utilizada. Essas mudanças proporcionaram concentrações maiores de biomassa que a obtida no trabalho de Borges *et al.* (2003) e inferiores ao trabalho de Ratusznei *et al.* (2003a). Ratusznei *et al.* (2003a) determinaram a concentração média de 43,5 g.*l*⁻¹ de SVT no reator, enquanto que Borges *et al.* (2003) reportaram a concentração de 5,5 g.*l*⁻¹ de SVT. Contudo, a maior concentração de sólidos encontrada por Ratusznei *et al.* (2003a) foi devida à altura do leito, que ocupava toda a altura útil do reator, como citado anteriormente. Portanto, o leito proposto para a operação em batelada alimentada aliada à utilização de espumas de 5 mm de lado proporcionaram elevada concentração de sólidos no sistema, sendo um dos fatores de maior importância para a ocorrência de elevadas eficiências, como foi observado.

Verifica-se pela Tabela 5.13 que houve aumento excessivo na quantidade de sólidos voláteis no leito, muito provavelmente pelo maior acúmulo de material polimérico formado. Assim, como o valor médio foi afetado por este comportamento, considerando-se somente os valores iniciais para a COV de 2 e 4 gDQO.*l*⁻¹.d⁻¹, a concentração de SVT foi superior às obtidas nos trabalhos anteriores.

5.3.2 EXAMES MICROBIOLÓGICOS

Após os ensaios em batelada alimentada de 4 horas, foram coletadas amostras das biopartículas para exames microbiológicos em cada carga orgânica volumétrica aplicada. Os microrganismos encontrados nos materiais analisados estão apresentados, em escala quantitativa, na Tabela 5.14. Algumas morfologias observadas na microscopia de contraste de fase e epifluorescência estão apresentadas da Figura 5.94 a Figura 5.97.

Por ser um substrato de fácil degradação, houve predominância de bacilos e cocos, provavelmente bactérias formadoras de ácidos, em relação aos outros microrganismos encontrados. Esses organismos, por serem mais eficientes na utilização da energia, possuem maior rendimento na conversão de substrato em biomassa, o que explicaria também sua maior ocorrência. Outro indicativo foi a presença de bacilos curvos semelhantes às redutoras de sulfatos que, na ausência destes, fermentam matéria orgânica e produzem ácidos voláteis.

Foi observada a ocorrência de bacilos e cocos fluorescentes semelhantes as metanogênicas hidrogenotróficas, normalmente presentes em ambientes ricos em ácido fórmico e hidrogênio.

Apesar da análise do inóculo ter mostrado a presença de estruturas semelhantes a *Methanosarcina*, em nenhum dos ensaios as mesmas foram observadas, indicando que o sistema não foi capaz de promover condições para seu desenvolvimento. Já que o sistema apresentou elevadas concentrações de ácido acético, era de se esperar que a *Methanosarcina* fosse encontrada em maior quantidade do que a *Methanosaeta* por apresentar maior eficiência na conversão de ácido acético nestas condições. Entretanto, na ausência de metais traços, essa afirmação não é verdadeira, já que, nestas condições, a *Methanosaeta* se sobressai (Speece, 1996). Como o soro de queijo é reconhecidamente um substrato que apresenta deficiência de nutrientes (Yan *et al.*, 1988), isto explicaria este comportamento. Certamente o desempenho do sistema acabou sendo afetado, podendo ser esta observação um dos fatores relacionados com a queda da eficiência de conversão com o aumento da carga orgânica volumétrica.

Não foram observadas alterações na biota na medida em que se aumentou a concentração de matéria orgânica no sistema, indicando que o substrato não induziu a seleção de determinado tipo de microrganismo a partir de sua composição inicial.

Tabela 5.14 – Ocorrência das morfologias observadas para cada carga orgânica volumétrica testada.

Morfologia		COV (gDQO. l^{-1} .d $^{-1}$)			
Arqueas metanogênicas	Inóculo	2	4	8	12
<i>Methanosarcina sp.</i>	+	-	-	-	-
<i>Methanosaeta sp.</i>	+++	+++	+++	+++	+++
Bacilos fluorescentes	++	+++	+++	+++	+++
Bactérias					
Bacilos	++++	++++	++++	++++	++++
Bacilos curvos	+	+	+	+	++
Cocos	++	++	+++	+++	+++
Espirilos	-	+	-	-	+
Filamentos	++	++	-	++	++

Notação: (++++) predominantes, (+++) freqüentes, (++) pouco freqüentes, (+) raros, (-) não foram observados.

Figura 5.93 – Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e epifluorescência, referentes às amostras do inoculo utilizado.

[Notação: (a) bacilo curvo; (b) morfologia semelhante a *Methanosaeta*; (c) cocos; (d) bacilos e cocos fluorescentes.]

Figura 5.94 – Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e epifluorescência, referentes às amostras do reator ao final da operação com $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

[Notação: (a) bacilos curvos e vibrios; (b) cocos fluorescentes; (c) espiroqueta; (d) cocos e bacilos; (e) estruturas semelhantes a cisto de protozoários; (f) morfologia semelhante a *Methanosaeta*.]

Figura 5.95 – Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e epifluorescência, referentes às amostras do reator ao final da operação com $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

[Notação: (a) bacilo curvo; (b) e (c) bacilos fluorescentes semelhantes à metanogênicas hidrogenotróficas; (d) bacilos e cocos fluorescentes; (e) bacilos fluorescentes semelhantes a *Methanospirillum*; (f) morfologia semelhante a *Methanosaeta*.]

Figura 5.96 – Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e epifluorescência, referentes às amostras do reator ao final da operação com $\text{COV} = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

[Notação: (a) bacilos de formas arredondadas; (b) e (c) bacilos fluorescentes semelhantes à metanogênicas hidrogenotróficas; (d) estreptococos; (e) bacilos e filamentos com inclusões; (f) morfologia semelhante a *Methanosaeta*.]

Figura 5.97 – Observações morfológicas sob microscopia de contraste de fase e epifluorescência, referentes às amostras do reator ao final da operação com $\text{COV} = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

[Notação: (a) bacilos e cocos diversos; (b) bacilos fluorescentes semelhantes à metanogênicas hidrogenotróficas; (c) estreptococos; (d) bacilos delgados não fluorescentes; (e) espiroquetas e bacilos; (f) morfologia semelhante a *Methanosaeta*.]

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.4.1 ESTUDO HIDRODINÂMICO E ENSAIOS PRELIMINARES

Em todas as condições testadas o modelo adotado considerando a sigmóide de Boltzmann proporcionou um bom ajuste aos dados experimentais, demonstrando ser adequado para representar e determinar o tempo de mistura no sistema. O impelidor tipo turbina apresentou condições de mistura semelhantes no leito tanto no início quanto no final da batelada (Condições I e III), com tempo de mistura maior quando se considerou a homogeneização da parte superior do reator (Condição II). Para o impelidor tipo hélice, foi encontrado tempo de mistura menor no início da batelada (Condição I) e valores semelhantes tanto no leito quanto na parte superior do reator ao final da batelada (Condições II e III). Em baixas rotações o desempenho do impelidor tipo turbina foi superior enquanto que em rotações maiores os tempos de mistura foram semelhantes.

Comparando-se os impelidores, verificou-se que para a Condição I a partir de 200 rpm os valores do tempo de atraso foram muito próximos, enquanto que para o tempo de mistura este comportamento foi semelhante a partir de 300 rpm. Na Condição II, o tempo de atraso teve comportamento idêntico à Condição I, enquanto que o tempo de mistura para o impelidor tipo hélice foi superior em todas as rotações. Para a Condição III, em geral, o tempo de atraso apresentou valores próximos. A partir de 300 rpm não houve diferença entre os impelidores para o tempo de mistura.

Durante os ensaios, foi observado que a diferença entre os valores do pH inicial e o pH final (ΔpH) diminuiu na medida em que os ensaios foram realizados (Tabela 5.1 a 5.3 e Tabela 5.5 a 5.7). Provavelmente esta observação foi devida à retenção de parte do ácido sulfúrico que era injetado durante os ensaios, na espuma de poliuretano. Mesmo após a lavagem do sistema por várias vezes, este comportamento se repetia, tornando-se um limitante à aplicação desta metodologia.

A partir dos resultados no tratamento de soro de queijo, foi constatada a importância do tipo de impelidor não somente no que diz respeito ao tempo necessário para homogeneização do sistema, mas também ao fluxo de líquido através do leito, melhorando as velocidades de transferência de massa líquido-sólido (substrato-biomassa) dentro do reator. As baixas conversões de matéria orgânica, encontradas para o impelidor do tipo turbina, seriam ocasionadas pela menor troca de líquido entre a parte superior e o leito do reator (configuração em batelada alimentada), hipótese esta

confirmada pelos resultados de operação. Ficou demonstrado que, para a configuração proposta, o impelidor tipo hélice proporcionou melhores condições de fluxo, evidenciadas pelos melhores valores e redução de DQO, menor acúmulo de ácidos voláteis totais e visualmente pela movimentação de líquido no sistema.

Os ensaios preliminares mostraram que, apenas a avaliação do sistema em termos somente de seu tempo de homogeneização, não é adequada, pois o efeito da presença da biomassa no interior da espuma não é considerado nos ensaios hidrodinâmicos. Assim, esta metodologia, deve ser utilizada em conjunto com ensaios biológicos para verificar o efeito da adição da biomassa à espuma no comportamento do reator.

Entretanto, devido à facilidade de execução e baixo custo, a determinação das condições de mistura através do acompanhamento do pH, após injeção de solução ácida e com leite composto somente da espuma de poliuretano, sem a biomassa, aliada a ensaios complementares, se mostrou adequada como uma ferramenta de otimização das condições de operação do sistema.

5.4.2 EFEITO DA ESTRATÉGIA DE ALIMENTAÇÃO NA CONVERSÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

A Figura 5.98 mostra a conversão de matéria orgânica em amostras filtradas, na forma de DQO, em diferentes estratégias de alimentação, com o aumento da carga orgânica volumétrica. Como a produção de polímeros foi considerável durante os ensaios, influenciando, por conseguinte, a DQO em amostras não filtradas, a análise através deste parâmetro não foi considerada.

Observa-se que, até a carga orgânica de $4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, o melhor desempenho foi obtido com a alimentação em batelada alimentada de 2 horas, com aumento na conversão com o aumento da carga orgânica volumétrica. Este comportamento foi diferente do verificado por outros autores para carregamentos menores.

No trabalho de Suthaker *et al.* (1991), observou-se que o tempo de alimentação exerceu maior influência do que a razão t_F/t_C , já que diferentes condições operacionais resultaram em diferentes t_F/t_C ótimos. Borges *et al.* (2003), trabalhando com ASBBR no tratamento de esgoto doméstico sintético com COV de $1,5 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, observaram melhor desempenho, em termos de conversão de DQO de amostras filtradas, quando o tempo de alimentação correspondeu a 50% do tempo de ciclo. Já Orra *et al.* (2003), em

ASBBR com recirculação da fase líquida no tratamento também de esgoto doméstico sintético e COV de $2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, verificaram redução na conversão de DQO de amostras filtradas para qualquer estratégia de alimentação adotada. Ratusznei *et al.* (2003a) observaram comportamento semelhante em ASBBR com agitação mecânica nas mesmas condições operacionais do trabalho anterior. Rodrigues *et al.* (2003), submeteram um ASBR com biomassa granular ao tratamento de esgoto doméstico sintético com COV de $0,8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, e determinaram que não houve diferença no desempenho do reator entre as estratégias de alimentação testadas.

Figura 5.98 – Comportamento da eficiência de conversão de amostras filtradas com o aumento da carga orgânica volumétrica para os ensaios em batelada (●), batelada alimentada de 2 horas (■) e batelada alimentada de 4 horas (○).

A partir do aumento da carga orgânica volumétrica para $8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, verificou-se a redução da eficiência de conversão em todas as estratégias de alimentação implementadas. Entretanto, a operação em batelada alimentada de 4 horas se mostrou menos sensível à elevação da carga orgânica, com melhores condições operacionais em relação aos outros tempos de alimentação. A melhoria do desempenho do sistema com aumento do tempo de enchimento também foi observada por Kennedy *et al.* (1991) para cargas orgânicas volumétricas superiores a $9 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Para cargas orgânicas menores o aumento do tempo de enchimento praticamente não afetou o desempenho do reator.

Em termos da concentração máxima de ácidos voláteis totais, o aumento do tempo de enchimento não causou redução significativa em nenhuma das condições

testadas, como foi observado por outros autores (KENNEDY *et al.*, 1991; BAGLEY & BRODKORB, 1999; BORGES, *et al.*, 2003; RODRIGUES *et al.*, 2003). Shizas & Bagley (2002), trabalhando com um ASBR com biomassa granular no tratamento de glicose e COV de $3,2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$, encontraram que o efeito do tempo de enchimento nos ácidos voláteis foi função das condições operacionais empregadas. Em algumas condições testadas por estes autores, houve a redução nos ácidos voláteis com o aumento do tempo de enchimento (tempo de ciclo de 24 horas e concentração de glicose de 6 g.l^{-1}), enquanto que em outras condições a diferença não foi significativa (tempo de ciclo de 12 horas e concentração de glicose de 3 g.l^{-1}).

No entanto, ficou clara a tendência de achatamento do perfil de ácido propiônico com o aumento do tempo de enchimento, o que é um fato positivo, já que a sua ocorrência em maiores concentrações está relacionada com o acúmulo de hidrogênio em quantidade acima da capacidade assimilativa dos organismos envolvidos, podendo ocasionar o colapso do sistema (FORESTI, 1994).

Apesar da tendência da melhora das condições operacionais do sistema com o uso da batelada alimentada de acordo com a carga orgânica volumétrica aplicada, observou-se que o desempenho do sistema não foi excepcionalmente afetado de acordo com a estratégia adotada, conforme sugerido por Angenent & Dague (1995) e Bagley & Brodkorb (1999). Estes autores supuseram que a batelada alimentada causaria a redução dos ácidos voláteis produzidos, o que não foi verificado experimentalmente para o soro de queijo. Contudo, verificou-se que a operação em batelada alimentada como uma alternativa à batelada é perfeitamente viável já que, na maioria das vezes o tempo de alimentação de reatores em escala plena é considerável em relação ao tempo de ciclo total.

Foram observadas diferenças nas concentrações de ácidos voláteis totais por titulometria (AVT) e por cromatografia (AVT_C). Essa variação diz respeito à metodologia utilizada, que só considera alguns ácidos específicos de interesse à digestão anaeróbia (ácido acético, propiônico, butírico, iso-butírico, valérico, iso-valérico e capríco), deixando de lado outros possíveis ácidos presentes, como ácido láctico e fórmico, por exemplo.

Observou-se, também, durante o monitoramento, a ocorrência de valores de sólidos voláteis totais (SVT) e (ST) incoerentes com o valor da DQO em amostras não filtradas. Para se avaliar a hipótese de que o bicarbonato de sódio presente estaria interferindo nos resultados, realizou-se a determinação da série de sólidos (ST, SVT,

SST e SSV) em amostra com bicarbonato e sem bicarbonato. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela F.1 dos Anexos. Como se vê, os valores de ST e SVT foram fortemente influenciados, enquanto os valores de SST e SSV não sofreram variação significativa considerando o erro do método empregado. Assim, a partir desta avaliação, determinou-se serem mais válidas as observações concernentes aos SST e SSV do que aos ST e SVT anteriormente discutidos.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir dos resultados obtidos na operação do reator, as seguintes conclusões foram estabelecidas:

- Durante os ensaios hidrodinâmicos, o impelidor do tipo turbina apresentou menores tempos de mistura mesmo em baixas rotações, enquanto que o impelidor do tipo hélice apresentou melhores condições de homogeneidade. O tempo de mistura apresentou valores desprezíveis em relação ao tempo de ciclo, sendo semelhante em ambos os impelidores somente em rotações elevadas.
- O ensaio biológico mostrou a importância do tipo de impelidor utilizado não somente como dispositivo de mistura, mas também para reduzir a resistência à transferência de massa líquido – sólido (substrato – biomassa) no sistema. A utilização do impelidor do tipo hélice ocasionou maiores eficiências de conversão, possivelmente devido às suas características de fluxo axial, que proporcionou maior movimentação do líquido através do leito.
- Os resultados observados demonstraram a necessidade de se avaliar não somente as condições de mistura no sistema, mas também a transferência de massa no mesmo. A análise das condições hidrodinâmicas do reator através de ensaios abióticos deve ser realizada em conjunto com a avaliação do comportamento do sistema durante ensaios biológicos.
- Em todas as cargas orgânicas volumétricas e tempos de alimentação testados o reator apresentou elevadas conversões de matéria orgânica, apesar de tendência de diminuição nas COV de 8 e 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹. Assim, foi

evidenciada a potenciabilidade da aplicação deste reator ao tratamento de soro de queijo em diferentes condições operacionais.

- Os ensaios na COV de 2 e 4 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ apresentaram melhor desempenho na estratégia de alimentação em batelada alimentada de 2 horas, com maior conversão de matéria orgânica e menor produção de ácidos. Nas COV de 8 e 12 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$, este comportamento foi observado na estratégia de alimentação em batelada alimentada de 4 horas.
- No que diz respeito à produção de ácidos, os ácidos voláteis totais não apresentaram variação significativa com o aumento do tempo de enchimento no que diz respeito aos seus valores máximos. Considerando-se os ácidos individualmente, a transição da operação em batelada para batelada alimentada proporcionou a atenuação das concentrações máximas de ácido propiônico durante o perfil, apesar de terem sido determinadas maiores concentrações do mesmo no final do ciclo.
- Apesar das maiores concentrações de ácidos voláteis totais encontrados no efluente nas COV mais elevadas, não houve tendência de acúmulo dos mesmos, indicando que esse comportamento foi devido ao tempo de ciclo que não foi suficiente para o seu consumo.
- O novo tipo de cesto contendo as biopartículas mostrou ser adequado para a operação em batelada alimentada, principalmente pela maior concentração de microrganismos no reator quando comparado com resultados encontrados em configurações anteriormente propostas.
- As análises microbiológicas revelaram a presença somente da *Methanosaeta*, sendo possivelmente este um dos motivos que causaram a lenta degradação dos ácidos formados em maiores concentrações.

Sugere-se a continuidade de pesquisas enfocando o mesmo tema, mas sob os seguintes aspectos:

- Avaliação da batelada alimentada no ASBR com recirculação da fase líquida no tratamento de soro de queijo.
- Avaliação de diferentes estratégias de alimentação em reatores ASBR no tratamento de efluentes que produzam elevada quantidade de ácido propiônico.
- Estudo do efeito da relação t_F/t_C em diferentes tempos de ciclo.
- Estudo da adição de micronutrientes na degradação de soro de queijo em reatores ASBR.
- Avaliação de diferentes técnicas de determinação das condições de mistura em reatores ASBR após a imobilização da biomassa em espuma de poliuretano.
- Determinação da composição e quantificação dos polímeros gerados durante o processo.

REFERÊNCIAS

- ANGENENT, L.T.; DAGUE, R.R. (1995). A laboratory- scale comparison of the UASB and ASBR processes. In: PURDUE INDUSTRIAL. WASTEWATER CONFERENCE, 50., 1995, Chelsea. *Proceedings...* Chelsea, Ann Arbor Press. p.365-77.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION (1995). *Standard methods for examination of water and wastewater*. 19th ed., Washington D. C.
- BACKUS, B.D.; CLANTON, C. J.; GOODRICH, P. R.; MORRIS, H. A. (1988). Carbon-to-nitrogen ratio and hydraulic retention time effect on the anaerobic digestion of cheese whey. *Transactions of the ASAE*, v.31, p.1274-82.
- BAGLEY, D.M.; BRODKORB, T.S. (1999). Modeling microbial kinetics in an anaerobic sequencing batch reactor – model development and experimental validation. *Water Environmental Research*, v.71, p.1320-32.
- BORGES, A.C.; SIMAN, R.R.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.; BORZANI, W. (2003). Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOFILM SYSTEMS, 5., 2003, CapeTown. *Proceedings...* CapeTown. 1 CD-ROM.
- BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. (1993). *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. CETESB, São Paulo, 764p.
- BRITO, A.G.; RODRIGUES, A.C.; MELO, L.F. (1997). Feasibility of a pulsed sequencing batch reactor with anaerobic aggregated biomass for the treatment of low strength wastewaters. *Water Science and Technology*, v.35, n.1, p.193-8.
- CAMARGO, E.F.M. (2000). *Tratamento anaeróbio de águas residuárias, em batelada, com microrganismos imobilizados e circulação da fase aquosa*. Dissertação de

- mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 207p.
- 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*, v.19, p.267-75.
- CARVALHO, J.C.M.; SATO, S. (2001). Fermentação contínua alimentada. In: LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. (2001) *Biotechnologia industrial – Engenharia Bioquímica*, Vol. 2, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 541p.
- CHANG, D.; HUR, J.M.; CHUNG (1994). Digestion of municipal sludge by anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, v.35, n.12, p. 161-70.
- COSTERTON, J.W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D.E.; KORBER, D.R.; LAPPIN-SCOTT, H.M. (1995). Microbial biofilms. *Annuary Review of Microbiology*, v.49, p.711-45.
- CUBAS, S.A.; PINHO, S.C.; FORESTI, E.; RODRIGUES, J.A.D., RATUSZNEI, S.M., ZAIAT, M. (2002). Effects of solid-phase mass transfer on a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. In: LATIN-AMERICAN WORKSHOP AND SEMINAR ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 2002, Mérida. *Proceedings...* Mérida. p.229-36.
- DAGUE, R.R.; HABBEN, C.E.; PIDAPARTI, S.R. (1992). Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, v.26, p.2429-32.
- DE HAAST, J.; BRITZ, T.J.; NOVELLO, J.C.; LATEGAN, P.M. (1983). Anaerobic digestion of cheese whey using a stationary fixed-bed reactor. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology*, v.18, p.261-71.
- DILALLO, R; ALBERTSON, O.E. (1961). Volatile Acids by Direct Titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.33, n.4, p.356-65.
- DROSTE, R.L.; MASSÉ, D.I. (1995). Anaerobic treatment in sequencing batch reactor. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TECHNOLOGY TRANSFER, 1995, Salvador. *Proceedings...* Salvador. p.353-363.

- DUGBA, P.N.; ZHANG, R. (1999). Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems – thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology*, v.68, p.225-33.
- FORESTI, E. (1994). Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: LATIN-AMERICAN WORKSHOP AND SEMINAR ON ANAEROBIC DIGESTION, 3., 1994, Montevideo. *Proceedings...* Montevideo. p.97-123.
- FYNN, G.H.; WHITMORE, T.N. (1984). Retention of methanogens in colonized reticulades polyurethane foam biomass support particle. *Biotechnology Letters*, v.6, p.81-6.
- GARCÍA, P.A.; RICO, J.L.; POLANCO, F. (1991). Anaerobic treatment of cheese whey in a 2-phase UASB reactor. *Environmental Technology*, v.12, n.4, p.355-62.
- GIJZEN, H.J.; SCHOENMAKERS, T.J. M.; CAERTELING, C.G. M.; VOGELS, G.D. (1988). Anaerobic degradation of papermill sludge in a two-pHase digester containing rumen microorganisms and colonized polyurethane foam. *Biotechnology Letters*, v.10, p.61-6.
- HICKEY, R.F.; WU, W.M.; VEIGA, M.C.; JONES, R. (1991). Start-up, operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems. *Water Science and Technology*, v.24, p.207-55.
- HOLLOPETER, J.A.; DAGUE, R.R. (1994). Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. In: PURDUE INDUSTRIAL WASTEWATER CONFERENCE, 49., 1994, Chelsea. *Proceedings...*, Chelsea, Ann Arbor Press. p.277-284.
- HUYSMAN, P.; van MEENEN, P.; van ASSCHE, P.; VERSTRAETE, W. (1983). Factors affecting the colonization of non porous and porous packing materials in model upflow methane reactors. *Biotechnology Letters*, v.5, p.643-8.
- JONES, S.B.; ROBBINS, C.W.; HANSEN, C.L. (1993). Sodic soils reclamation using cottage cheese (acid) whey. *Arid Soil Research and Rehabilitation*, v.7, p.51-61.
- KALYUZHNYI, S.V.; MARTINEZ, E.P; MARTINEZ, J.R. (1997). Anaerobic Treatment of High-Strength Cheese-Whey Wastewaters in Laboratory and Pilot UASB-Reactors. *Bioresource Technology*, v.60, p.59-65.
- KATO, M.T.; FIELD, J.A.; KLEEREBEZEM R.; LETTINGA, G. (1994). Treatment of Low Strength Soluble Wastewaters in UASB Reactors. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v.77, n.6, p.679-86.

- 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*, v.63, p.75-83.
- LO, K.V.; LIAO, P.H. (1986). Digestion of Cheese Whey with Anaerobic Rotating Biological Contact Reactor. *Biomass*, v.10, p.243-52.
- MALASPINA, F.; CELLAMARE, C.M.; STANTE, L.; TILCHE, A. (1996). Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. *Bioresource Technology*, v.55, p.131-9.
- MARTINS, S.D.; GUYOMAR, P.P.; RIBEIRO, E.R.; XAVIER, A.M.F. (2000). Tratamento anaeróbio em duas etapas do soro de queijo empregando-se duas configurações de reatores UASB. In: LATIN-AMERICAN WORKSHOP AND SEMINAR ON ANAEROBIC DIGESTION, 6., 2000, Recife. *Proceedings...* Recife, UFPE. v.2. p. 9-12.
- MASSÉ, D.I.; DROSTE, R.L.; KENNEDY, K.; PATNI, N.K.; MUNROE, J.A. (1997). Potential for the psychrophilic anaerobic treatment of swine manure using a sequencing batch reactor. *Canadian Agricultural Engineering*, v.39, p.25-33.
- MAWSON, A.J. (1994). Bioconversions for whey utilization and waste abatement. *Bioresource Technology*, v.47, p.195-203.
- MORAES, E.M.; ADORNO, M.A. T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2000). Determinação de ácidos voláteis totais por cromatografia gasosa em efluentes de reatores anaeróbios tratando resíduos líquidos e sólidos. In: LATIN-AMERICAN WORKSHOP AND SEMINAR ON ANAEROBIC DIGESTION, 6., 2000, Recife. *Proceedings...* Recife, UFPE. v.2. p. 235-38.
- NDON, U.J.; DAGUE, R.R. (1997). Ambient temperature treatment of low strength wastewater using anaerobic sequencing batch reactor. *Biotechnology Letters*, v.19, p.319-23.
- OLIVEIRA, J.S. (1986). *Queijos – Fundamentos Tecnológicos*. Editora da UNICAMP, Campinas, 146p.
- ORRA, A.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2003). Effects of Feeding Strategies on the Performance of an Anaerobic Discontinuous Reactor Containing Immobilized Biomass with Circulation System for Liquid-Phase Mixing. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOFILM SYSTEMS, 5., 2003, CapeTown. *Proceedings...* CapeTown. 1 CD-ROM.

- ÖZTÜRK, I.; EROGLU, V.; UBAY, G; DEMIR, I. (1993). Hybrid Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (HUASBR) Treatment of Dairy Effluents. *Water Science Technology*, v.28, n.2, p.77-85.
- PASCIK, I. (1990). Modified polyurethane carriers for biochemical wastewater treatment. *Water Science and Technology*, v.22, p.33-42.
- PATEL, P.; PATEL, C.; MADAMWAR, D. (1999). Anaerobic upflow fixed-film bioreactor for biomethanation of salty cheese whey. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.76, n.3, p.193-201.
- PINHO, S.C.; CUBAS, S.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2002). Influence of the agitation rate on the treatment of partially soluble wastewater in anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. In: LATIN-AMERICAN WORKSHOP AND SEMINAR ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 2002, Mérida. *Proceedings...* Mérida. p.103-6.
- PODLECH, P.A.S.; LUNA, M.F.; JERKE, P.R.; SOUZA, O.; SOUZA NETO, C.A.C.; PASSOS, R.F.; BORZANI, W. (1991). Fermentação semi-contínua de soro de leite por *Lactobacillus bulgaricus* em Instalação Piloto. *Revista do Instituto Cândido Tostes*, v.46, p.26-33.
- RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; CAMARGO, E.F.M.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. (2000). Feasibility of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v.75, p.127-32.
- RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; CAMARGO, E.F.M.; ZAIAT, M.; BORZANI, W. (2001). Influence of agitation rate on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Water Science and Technology*, v.44, p.305-12.
- RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; CAMARGO, E.F.M.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M. (2003a). Effects of feeding strategy on the stability and efficiency of a stirred anaerobic sequential fed-batch reactor containing immobilized biomass. *Bioresource Technology*, v.90, p.199-205.
- RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M. (2003b). Operating feasibility of anaerobic whey treatment in a stirred sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Water Science and Technology*, v.48, p.179-186.
- REYES III, F.L.; DAGUE, R.R. (1995). Effects of initial seed concentration on the startup of anaerobic sequencing batch reactor. In: PURDUE INDUSTRIAL.

- WASTEWATER CONFERENCE, 50., 1995, Chelsea. *Proceedings...* Chelsea, Ann Arbor Press. p. 449-59.
- RIBEIRO, R.; VARESCHE, M.B.A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2002). Influence of substrate composition on the anaerobic biofilm formation onto polyurethane foam matrices. In: LATIN-AMERICAN WORKSHOP AND SEMINAR ON ANAEROBIC DIGESTION, 7., 2002, Mérida. *Proceedings...* Mérida. p.99-102.
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.58, p.406-11.
- RODRIGUES, J.A.D., RATUSZNEI, S.M., ZAIAT, M. (2003). Fed-batch and batch operating mode analysis of a stirred anaerobic sequencing reactor with self-immobilized biomass treating low-strength wastewater. *Journal of Environmental Management*, v.69, p.193-200.
- RUIZ, C.; TORRIJOS, M.; SOUSBIE, P.; LEBRATO MARTINES, J.; MOLETTA, R.; DELGENÈS, J.P. (2001). Treatment of winery wastewater by an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). In: WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, 9., 2001, Antuérpia. *Proceedings...* Antuérpia. p.347-53.
- SANCHES, J.M.; ARIJO, S.; MUÑOZ, M.A.; MORIÑO, M.A.; BORREGO, J.J. (1994). Microbial colonization of different support materials used to enhance the methanogenic process. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.41, p.480-6.
- SCOTT, R.; ROBINSON, R.K.; WILBEY, R.A. (1998). *Cheesemaking Practice*. 3^a ed., Aspen Publishers, Gaithersburg, 449p.
- SHIZAS, I.; BAGLEY, D.M. (2002). Improving anaerobic sequencing batch reactor performance by modifying operational parameters. *Water Research*, v.36, p.363-7.
- SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. Ed. Archae Press, Nashville, 394p.
- SUNG, S.; DAGUE, R.R. (1995). Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Environmental Research*, v.67, p.294-301.
- SUTHAKER, S.; POLPRASERT, C.; DROSTE, R.L. (1991). Sequencing batch anaerobic reactors for treatment of a highstrength organic wastewater. *Water Science and Technology*, v.23, p.1249-57.
- TIMUR, H.; ÖSTURK, I. (1999). Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. *Water Research*, v.33, p.3225-30.

- VARESCHE, M.B.; ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.; VAZOLLER, R.F.; FORESTI, E. (1997). Microbial colonization of polyurethane foam matrices in horizontal-flow anaerobic immobilized-sludge reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.48, p.534-8.
- WILDENAUER, F.X.; WINTER, J. (1985). Anaerobic digestion of High Strength Acidic Whey in a pH- Controlled Up-Flow Fixed-Film Loop Reactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.22, p.367-72.
- WIRTZ R.A.; DAGUE, R.R. (1997). Laboratory studies on enhancement of granulation in the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, v.36, p.279-86.
- YAN, J. Q.; LIAO, P.H.; LO, K.V. (1988). Methane production from cheese whey. *Biomass*, v.17, p.185-202.
- YILMAZER, G.; YENIGÜN, O. (1999). Two-Phase Anaerobic Treatment of Cheese Whey. *Water Science Technology*, v.40, n.1, p.289-95.
- ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. (1994). Horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor for wastewater treatment: Conception and performance evaluation. *Revista Brasileira de Engenharia- Caderno de Engenharia Química*, v.11, p.33-42.
- 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*, v.55, p.29-35.
- ZELLNER, G.; VOGEL, P.; KNEIFEL, H.; WINTER, J. (1987). Anaerobic digestion of whey and permeate with suspended and immobilized complex and defined consortia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.27, p.306-14.
- ZHANG, R.; YIN, Y.; SUNG, S.; DAGUE, R.R. (1996). Anaerobic treatment of swine waste by the anaerobic sequencing batch reactor. In: PURDUE INDUSTRIAL WASTEWATER CONFERENCE, 51., 1996, Chelsea. *Proceedings...* Chelsea, Ann Arbor Press. p.315-20.

ANEXO

A. ENSAIOS PRELIMINARES – VALORES EXPERIMENTAIS

Tabela A.1 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO (C_{AF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do afluente nos ensaios preliminares.

Condição	Ciclo	C_{AF} (mgDQO.l ⁻¹)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)
T, I, a	3	501,4	-	-	-	-	-	-
	9	923,7	8,6	441	108	549	30	-
T, II, b	12	1034,2	8,4	216	61	278	30	256
	14	1012	8,5	212	64	276	28	256
T, III, b	17	2063	8,6	836	240	1076	57	1036
	28	2162	8,7	908	212	1120	63	1076
	31	2032	8,5	1043	176	1219	65	1173
	34	995,9	8,2	473	132	604	34	580
T, II, b	37	1008,2	8,5	476	151	627	34	602
T, II, c	43	1031,7	-	-	-	-	-	-
	52	1019,5	8,2	459	136	595	34	571
	55	974,3	-	-	-	-	-	-
	58	1000	8,2	476	135	611	36	586
	61	1017,6	8,5	483	136	619	37	593
	70	1029,4	8,4	515	115	630	37	604
	73	1022,3	8,6	258	68	326	38	299
	76	1039,6	8,0	252	75	327	37	301
	79	1031,4	7,9	250	77	327	36	301
T, II, c	82	2228	8,4	1037	231	1268	70	1219
	85	957,7	8,4	488	143	631	42	601
	91	1017,7	8,5	476	144	620	38	593
	94	1028,1	-	-	-	-	-	-
	97	1000,2	8,3	474	143	617	38	591
	100	996,8	-	-	-	-	-	-
H1, II, c	103	1019,3	8,2	478	139	617	40	589
	112	962,2	-	-	-	-	-	-
H2, II, c	115	1011,4	8,2	482	130	612	37	586
	118	979	-	-	-	-	-	-
	121	1003,6	-	-	-	-	-	-

(continua)

Tabela A.1 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO (C_{AF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do afluente nos ensaios preliminares (*continuação*).

Condição	Ciclo	C_{AF} (mgDQO.l ⁻¹)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)
H2, III, c	124	994,5	-	-	-	-	-	-
	127	2035,6	7,7	878	297	1175	90	1111
	130	1952,3	8,3	930	270	1200	73	1148
	142	1988,8	8,4	906	297	1202	88	1140
	145	1885	8,5	886	311	1197	76	1143
	157	2048,5	8,7	886	329	1215	74	1163
	160	1969,5	8,8	874	323	1197	73	1145
H2, III, d	175	1984,7	8,5	912	297	1210	77	1155
	178	1988,2	-	-	-	-	-	-
	181	1969,8	-	-	-	-	-	-

Notação: (T) um impelidor do tipo turbina, (H1) um impelidor do tipo hélice, (H2) dois impelidores do tipo hélice, (I) $C_{AF} = 0,5$ gDQO.l⁻¹, (II) $C_{AF} = 1$ gDQO.l⁻¹, (III) $C_{AF} = 2$ gDQO.l⁻¹, (a) rotação de 50 rpm, (b) rotação de 200 rpm, (c) rotação de 300 rpm, (d) rotação de 500 rpm.

Tabela A.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO (C_{AF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios preliminares.

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	C_{ST} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)
T, I, a	7	61,3	87,1	87,8	82,6	7,9	326	55	381	49	346
T, II, b	10	44,3	54,4	95,6	94,6	7,1	377	107	484	12	476
	13	82,3	118,3	91,8	88,2	7,0	295	97	392	18	379
T, III, b	16	205	238,5	79,6	76,3	6,8	203	103	306	56	266
	19	472,1	520,8	76,7	74,3	7,4	714	215	929	161	814
	27	562,6	696,4	72,2	65,6	7,5	779	303	1082	208	934
	30	588,3	715,3	70,9	64,7	7,3	830	394	1224	227	1063
	33	255,1	327,8	74,6	67,4	7,2	584	217	801	96	733
T, II, b	36	89,9	170,5	91,0	83,0	7,1	507	186	693	47	660
	39	213,6	298,8	78,7	70,3	7,1	451	190	641	93	575
T, II, c	42	232,4	327,4	76,9	67,4	7,0	419	186	605	99	535
	51	259,3	495,7	74,2	50,6	7,2	460	419	879	55	840
	54	190,3	280,4	81,1	72,1	7,1	466	160	626	77	571
	57	188,7	286,9	81,2	71,4	7,1	428	191	619	83	560
	60	205,1	292,5	79,6	70,9	7,2	461	169	630	80	574
	69	247,8	320,7	75,3	68,1	7,0	448	188	637	120	552
	72	204,5	290	79,6	71,1	7,3	434	210	645	91	580
	75	167,5	288,1	83,3	71,3	6,9	278	134	412	70	362
	78	194,7	293,5	80,6	70,8	6,7	221	139	361	85	300
	81	454,1	577,1	77,6	71,5	7,1	595	326	921	229	758
T, II, c	82	-	-	-	-	6,6	567	425	992	336	753

(continua)

Tabela A.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO (C_{AF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios preliminares (*continuação*).

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO. l^{-1})	C_{ST} (mgDQO. l^{-1})	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AI (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AT (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AVT (mgHAc. l^{-1})	AB (mgCaCO ₃ . l^{-1})
T, II, c	84	315,6	552,6	68,6	45,0	6,6	401	282	683	144	581
	90	300,6	401,3	70,1	60,0	6,6	360	251	611	150	504
	93	299,3	460,9	70,2	54,1	6,6	378	222	600	135	504
	96	220,8	331	78,0	67,0	6,6	401	224	625	94	559
	99	265,7	349,1	73,5	65,2	6,6	370	239	608	119	524
H1, II, c	102	112,1	211,5	88,8	78,9	6,8	461	179	640	32	618
	111	260	337,2	74,1	66,4	6,8	419	207	626	130	534
	112	-	-	-	-	6,6	395	218	613	117	531
	114	160,7	244,4	84,0	75,7	6,7	434	189	623	73	571
H2, II, c	117	20	71,8	98,0	92,9	7,3	523	132	655	22	640
	118	35,4	99,6	96,5	90,1	7,2	511	135	645	19	632
	120	43,3	105,1	95,7	89,5	7,4	514	137	651	36	626
	123	39,9	104,7	96,0	89,6	7,3	530	119	649	29	628
H2, III, c	126	175,9	287,2	91,3	85,8	7,2	792	231	1023	95	956
	129	223,1	355,9	89,0	82,4	7,3	883	288	1172	126	1082
	132	341,2	458,7	83,1	77,3	7,3	845	351	1196	184	1066
	135	146,8	231,5	92,7	88,6	7,4	995	221	1216	65	1171
	141	175,7	296,9	91,3	85,3	7,5	788	259	1047	92	982
	142	-	-	-	-	7,3	759	349	1108	122	1021
	144	261,7	412,7	87,1	79,6	7,4	849	322	1171	124	1083
	153	459	657,9	77,3	67,5	7,4	818	373	1190	230	1027

(*continua*)

Tabela A.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO (C_{AF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios preliminares (*continuação*).

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO. l^{-1})	C_{ST} (mgDQO. l^{-1})	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AI (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AT (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AVT (mgHAc. l^{-1})	AB (mgCaCO ₃ . l^{-1})
H2, III, c	156	147,7	238,4	92,7	88,2	7,2	759	234	993	67	945
	159	129,9	204,9	93,6	89,9	7,2	909	294	1203	61	1159
	165	151,2	221,8	92,5	89,0	-	-	-	-	-	-
	174	314,9	512,5	84,4	74,7	7,2	865	361	1225	161	1111
H2, III, d	177	194	391,6	90,4	80,6	7,4	937	306	1243	96	1175
	178	-	-	-	-	7,4	920	313	1233	90	1169
	180	90,8	238,7	95,5	88,2	7,4	971	275	1246	50	1210
	184	77	177,6	96,2	91,2	7,8	953	181	1134	28	1114

Notação: (T) um impelidor do tipo turbina, (H1) um impelidor do tipo hélice, (H2) dois impelidores do tipo hélice, (I) $C_{AF} = 0,5$ gDQO. l^{-1} , (II) $C_{AF} = 1$ gDQO. l^{-1} , (III) $C_{AF} = 2$ gDQO. l^{-1} , (a) rotação de 50 rpm, (b) rotação de 200 rpm, (c) rotação de 300 rpm, (d) rotação de 500 rpm.

B. $\text{COV} = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ – VALORES EXPERIMENTAIS

Tabela B.1 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO (C_{AF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do afluente nos ensaios de $\text{COV} = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	C_{AF} (mgDQO.l^{-1})	pH	AP ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AI ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AT ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AVT (mgHAc.l^{-1})	AB ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)
I	3	934	-	-	-	-	-	-
	6	-	8,5	442	163	606	55	566
II	14	879,7	-	-	-	-	-	-
	15	-	8,3	214	93	307	45	275
	17	971,9	-	-	-	-	-	-
	23	994,3	-	-	-	-	-	-
	29	978,3	-	-	-	-	-	-
	30	-	8,6	233	78	311	41	282
	35	1010	-	-	-	-	-	-
	41	998,2	-	-	-	-	-	-
	43	-	8,2	220	100	320	39	293
	46	955,4	8,4	268	99	366	52	329
III	49	964,1	-	-	-	-	-	-
	58	983,3	8,1	211	84	295	40	266
	61	985,7	-	-	-	-	-	-
	64	987,8	8,5	191	104	295	51	259
	67	960,3	-	-	-	-	-	-
IV	70	1012,7	8,3	180	113	293	47	259
	79	975,6	8,1	229	73	302	34	278
	82	997,8	-	-	-	-	-	-
	85	1005,1	8,5	213	96	309	44	278

Tabela B.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, em amostras filtradas (C_{SF}) e em amostras não filtradas (C_{ST}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios de $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	C_{ST} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)
I	2	66,4	177,0	93,2	81,9	7,8	513	151	664	25	647
	5	94,6	184,1	90,3	81,1	7,8	479	171	650	34	625
II	13	100,6	221,0	89,7	77,4	7,6	250	99	350	36	324
	16	98,3	250,8	89,9	74,3	7,7	239	101	340	37	314
	22	126,2	274,3	87,1	71,9	-	-	-	-	-	-
	28	91,3	225,6	90,6	76,9	7,2	256	89	344	18	332
	31	66,6	128,5	93,2	86,8	7,1	270	78	348	19	335
	34	47,6	104,3	95,1	89,3	-	-	-	-	-	-
	37	33,2	96,0	96,6	90,2	-	-	-	-	-	-
	38	-	-	-	-	6,7	283	81	365	21	349
	43	55,9	112,9	94,3	88,4	6,7	248	121	369	28	349
	45	34,4	198,0	96,5	79,7	6,9	311	115	426	35	401
III	48	33,4	137,5	96,6	85,9	6,8	293	102	395	36	370
	57	42,6	148,8	95,6	84,8	-	-	-	-	-	-
	58	-	-	-	-	6,8	214	119	333	24	316
	60	53,7	133,4	94,5	86,3	6,6	225	108	333	35	308
	63	38,7	131,9	96,0	86,5	7,1	227	100	327	23	310
	66	-	-	-	-	7,1	195	125	321	29	300
IV	67	69,5	192,0	92,9	80,3	-	-	-	-	-	-
	69	78,3	195,3	92,0	80,0	6,7	219	110	329	44	298

(continua)

Tabela B.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, em amostras filtradas (C_{SF}) e em amostras não filtradas (C_{ST}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios de $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) (*continuação*).

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO.l^{-1})	C_{ST} (mgDQO.l^{-1})	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AI ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AT ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AVT (mgHAc.l^{-1})	AB ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)
IV	78	103,6	198,0	89,4	79,7	6,8	207	120	327	69	278
	81	87,8	184,0	91,0	81,2	-	-	-	-	-	-
	82	-	-	-	-	6,6	194	146	340	88	277
	84	100,1	188,0	89,7	80,7	6,5	205	155	360	69	311
	85	-	-	-	-	6,7	211	131	342	53	304
	87	70,7	193,1	92,8	80,2	-	-	-	-	-	-

Tabela B.3 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	CH ₄ (mMol.l ⁻¹)	CO ₂ (mMol.l ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	519,9	48,0	6,9	216	106	321	53	284	0,00726	0,13367	94,8	0,05
20	388,5	61,2	6,7	205	102	307	87	246	0,52380	2,82329	84,4	0,19
40	326,3	67,4	6,5	157	141	298	103	225	1,01684	4,49807	81,6	0,23
60	277,2	72,3	6,5	137	164	300	120	216	2,53926	5,50566	68,4	0,46
90	244	75,6	6,4	169	152	320	117	237	5,01873	6,16755	55,1	0,81
120	204,9	79,5	6,6	183	144	326	110	249	7,16433	6,49087	47,5	1,10
150	195,7	80,4	6,6	204	132	337	99	267	9,23618	6,82854	42,5	1,35
180	143,8	85,6	6,6	188	149	337	87	275	11,07584	7,01644	38,8	1,58
240	102,8	89,7	6,7	216	132	348	62	304	12,28906	7,00340	36,3	1,75
300	61,8	93,8	6,7	231	120	351	40	322	15,02765	7,21901	32,4	2,08
360	39,1	96,1	6,7	238	121	359	27	340	16,01307	7,14435	30,9	2,24
420	38,7	96,1	6,7	275	87	363	20	349	17,16515	7,19908	29,5	2,38
480	38,1	96,2	6,7	283	81	365	21	349	17,89466	7,22300	28,8	2,48

^a Considerando $C_{AF} = 1000 \text{ mgDQO.l}^{-1}$.

Tabela B.4 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 2 horas.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	CH ₄ (mMol.l ⁻¹)	CO ₂ (mMol.l ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	38,7	96,1	6,8	253	86	339	26	321	0,000000	0,019367	0,0	100,0
20	161,7	83,8	7,0	205	109	313	53	276	0,193028	1,559580	11,0	89,0
40	193	80,7	6,9	189	107	296	71	245	0,473638	2,463650	16,1	83,9
60	250,9	74,9	6,7	142	141	284	91	219	0,807810	3,019260	21,1	78,9
90	304,8	69,5	6,6	120	158	278	107	202	1,896440	3,967850	32,3	67,7
120	338,2	66,2	6,5	103	162	265	115	183	3,403480	4,915340	40,9	59,1
150	299,5	70,1	6,4	94	181	275	123	187	5,445750	5,651850	49,1	50,9
180	255,4	74,5	6,5	113	174	288	112	208	7,461640	5,937070	55,7	44,3
240	196,8	80,3	6,6	144	163	307	90	243	10,568680	6,091240	63,4	36,6
300	129,1	87,1	6,6	169	150	319	66	272	12,774390	6,025950	67,9	32,1
360	85,8	91,4	6,7	187	141	328	48	294	14,157650	5,750760	71,1	28,9
420	54,7	94,5	6,7	219	113	332	31	310	14,797190	5,613770	72,5	27,5
480	38,1	96,2	6,8	214	119	333	24	316	15,499300	5,772420	72,9	27,1

^a Considerando $C_{AF} = 1000 \text{ mgDQO.l}^{-1}$.

Tabela B.5 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de $COV = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 4 horas.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	CH ₄ (mMol.l ⁻¹)	CO ₂ (mMol.l ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	103,6	89,6	6,5	205	155	360	69	311	0,000000	0,006884	0,0	100,0
20	154,9	84,5	6,7	199	140	339	74	286	0,224204	1,054640	17,5	82,5
40	158,1	84,2	6,7	182	138	320	86	259	0,575075	2,062610	21,8	78,2
60	166,2	83,4	6,7	153	163	316	90	252	0,929730	2,605720	26,3	73,7
90	173,5	82,7	6,6	156	153	309	89	245	1,300570	3,126800	29,4	70,6
120	195,9	80,4	6,6	123	166	289	106	214	2,363910	3,976930	37,3	62,7
150	213,9	78,6	6,5	115	175	290	118	206	2,799520	4,230160	39,8	60,2
180	235,2	76,5	6,4	104	178	282	127	192	3,672420	4,655640	44,1	55,9
240	249,9	75,0	6,4	86	198	284	139	185	6,229230	5,591690	52,7	47,3
300	199,8	80,0	6,5	105	197	302	108	225	8,923560	5,671490	61,1	38,9
360	151,3	84,9	6,6	162	157	319	88	256	11,583200	5,758900	66,8	33,2
420	112	88,8	6,6	176	154	330	68	281	13,200160	5,771540	69,6	30,4
480	82,2	91,8	6,7	211	131	342	53	304	14,056800	5,673350	71,2	28,8

^a Considerando $C_{AF} = 1000 \text{ mgDQO.l}^{-1}$.

Tabela B.6 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $\text{COV} = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	0	5,3	0	0	0	0	0	5,3
20	23,4	19,8	0	0	0	0	0	43,2
40	36,7	35,3	0	0	0	0	0	72
60	43,4	45,3	0	1	1,2	0	0	90,9
90	45,9	55,2	0	0	1,6	0	0	102,7
120	46,1	54,9	0,9	0	2	0	0	103,9
150	38,4	45,1	1	0	2	0	0	86,5
180	31,5	39,2	1	0	2	0	0	73,7
240	17	23,4	0	0	1,6	0	0	42
300	0	9,8	0	0	0	0	0	9,8
360	0	0	0	0	0	0	0	0
420	0	0	0	0	0	0	0	0
480	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela B.7 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $\text{COV} = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 2 horas.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	19,9	6	0	0	0	0	0	25,9
40	32,9	11,2	0	0	0	0	0	44,1
60	48	18,7	0	0	0	0	0	66,7
90	64,3	26,6	0	0	1	0	0	91,9
120	73,4	31	0	0	1,2	0	0	105,6
150	102,8	37,9	0	0	1,4	0	0	142,1
180	86,4	40,8	0	1,2	1,7	0	0	130,1
240	72,1	32,1	0	1,1	2	0	0	107,3
300	43,2	19,2	0	0	1,7	0	0	64,1
360	25,2	9,1	0	0	1,2	0	0	35,5
420	0	2,2	0	0	0	0	0	2,2
480	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela B.8 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $\text{COV} = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 4 horas.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	35,5	10,7	0	0	1,6	0	0	47,8
20	35,4	11,1	0	0	1,2	0	0	47,7
40	47,6	13	0	0	1,1	0	0	61,7
60	47,3	12,2	0	0	1,1	0	0	60,6
90	55,2	12,3	0	0	1,1	0	0	68,6
120	62,9	16,3	0,9	0	1,2	0	0	81,3
150	71,7	19,6	0,9	0	1,3	0	0	93,5
180	73,5	21,8	1	0	1,5	0	0	97,8
240	93,9	25,4	1,1	0	1,7	0	0	122,1
300	84,5	24,5	1,2	1,3	2,1	0	0	113,6
360	66,9	17,2	1,2	1,1	2,1	0	0	88,5
420	50,7	10,8	1,2	0	1,9	0	0	64,6
480	37,4	6	0,9	0	1,5	0	0	45,8

Tabela B.9 – Resultados experimentais da concentração de sólidos em amostras do afluente e do efluente nos ensaios de $\text{COV} = 2 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	Afluente				Efluente			
		ST (mg.l^{-1})	SVT (mg.l^{-1})	SST (mg.l^{-1})	SSV (mg.l^{-1})	ST (mg.l^{-1})	SVT (mg.l^{-1})	SST (mg.l^{-1})	SSV (mg.l^{-1})
II	22	-	-	-	-	822	502	110	104
	23	1230	906	42	40	-	-	-	-
	34	-	-	-	-	738	426	62	56
	35	1324	1056	56	52	-	-	-	-
	40	-	-	-	-	722	362	58	34
	41	1378	1048	60	36	-	-	-	-
III	45	-	-	-	-	722	428	136	130
	47	1230	982	50	50	-	-	-	-
	57	-	-	-	-	660	318	70	70
	58	1202	906	44	44	-	-	-	-
	63	-	-	-	-	698	370	78	72
	64	1346	1048	22	22	-	-	-	-
IV	66	-	-	-	-	528	278	90	90
	67	1212	932	38	38	-	-	-	-
	78	-	-	-	-	732	392	84	80
	79	1192	882	44	36	-	-	-	-
	84	-	-	-	-	606	268	74	56
	85	1332	1008	48	40	-	-	-	-

C. COV = 4 gDQO.l⁻¹.d⁻¹ – VALORES EXPERIMENTAIS

Tabela C.1 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO (C_{AF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do afluente nos ensaios de COV = 4 gDQO.l⁻¹.d⁻¹ durante a operação do reator em batelada (I (100% gNaHCO₃/DQO) e II (50% gNaHCO₃/DQO)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	C _{AF} (mgDQO.l ⁻¹)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)
I	1	-	8,7	886	329	1215	74	1163
	3	1988,2	-	-	-	-	-	-
	4	-	8,8	874	323	1197	73	1145
	6	1969,8	-	-	-	-	-	-
	9	-	8,5	912	297	1210	77	1155
II	10	1945,8	8,7	484	130	614	69	565
	15	2020,1	-	-	-	-	-	-
	16	-	8,6	484	130	614	70	565
	21	1930,3	-	-	-	-	-	-
	24	-	8,5	458	162	619	72	568
	27	1885,3	7,9	421	185	606	92	540
III	30	1998,9	8,4	424	188	611	84	552
	39	1989,4	-	-	-	-	-	-
	45	2030,7	8,4	430	173	602	106	527
	48	2096,6	-	-	-	-	-	-
	51	-	8,6	416	191	607	74	555
IV	60	2015,2	8,5	429	187	616	83	558
	63	2116,4	-	-	-	-	-	-
	66	2007,3	8,3	412	202	614	95	546
	69	2078,7	-	-	-	-	-	-
	71	-	8,4	432	190	622	89	559

Tabela C.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, em amostras filtradas (C_{SF}) e em amostras não filtradas (C_{ST}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios de $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO.l^{-1})	C_{ST} (mgDQO.l^{-1})	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AI ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AT ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AVT (mgHAc.l^{-1})	AB ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)
I	2	194	391,6	90,3	80,5	7,4	937	306	1243	96	1175
	3	-	-	-	-	7,4	920	313	1233	90	1169
	5	90,8	238,7	95,5	88,1	7,4	971	275	1246	50	1210
	9	77	177,6	96,2	91,1	7,8	953	181	1134	28	1114
II	14	73,6	212,9	96,3	89,4	7,5	567	127	694	32	671
	17	100,3	246,6	95,0	87,7	-	-	-	-	-	-
	18	-	-	-	-	7,5	549	143	692	37	666
	20	107,5	250,6	94,6	87,5	-	-	-	-	-	-
	21	-	-	-	-	7,7	531	149	681	47	647
	23	99,2	276,0	95,1	86,2	7,6	547	147	695	43	665
	26	174	324,0	91,3	83,8	7,5	473	197	670	77	616
III	29	186,4	288,5	90,7	85,6	6,7	433	248	681	111	603
	38	155,1	232,9	92,3	88,4	6,7	444	240	684	131	591
	41	212,2	326,8	89,4	83,7	6,8	431	252	683	124	595
	44	43,1	80,8	97,9	96,0	6,9	519	181	700	24	683
	47	54,9	85,4	97,3	95,7	6,9	520	186	706	37	680
	50	78,5	145,1	96,1	92,8	6,8	496	214	711	70	661
	51	-	-	-	-	6,8	435	265	701	54	662
IV	59	116,9	180,4	94,2	91,0	6,8	460	215	675	66	628
	62	123,5	230,2	93,8	88,5	6,8	457	232	688	89	625

(continua)

Tabela C.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, em amostras filtradas (C_{SF}) e em amostras não filtradas (C_{ST}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios de $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) (*continuação*).

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO.l^{-1})	C_{ST} (mgDQO.l^{-1})	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AI ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AT ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AVT (mgHAc.l^{-1})	AB ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)
IV	65	120,8	267,3	94,0	86,7	6,9	494	210	705	87	643
	68	180	287,9	91,0	85,6	6,8	472	232	704	102	632
	69	-	-	-	-	6,7	446	242	688	99	618
	71	191,6	363,0	90,4	81,9	6,8	442	235	677	96	609

Tabela C.3 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	CH ₄ (mMol.l ⁻¹)	CO ₂ (mMol.l ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	1075,6	46,2	7,4	452	157	609	110	531	0,062188	0,251210	19,8	80,2
20	984,9	50,8	7,0	397	176	573	155	463	1,060420	4,304370	19,8	80,2
40	848,3	57,6	6,9	303	237	541	197	401	4,198130	7,102460	37,1	62,9
60	723,8	63,8	6,8	287	266	553	226	392	6,519700	8,249490	44,1	55,9
90	633,7	68,3	6,9	315	262	577	225	417	10,016040	9,727790	50,7	49,3
120	546,1	72,7	6,9	355	241	596	217	442	12,605260	10,189690	55,3	44,7
150	488,4	75,6	7,0	406	208	614	206	468	14,607290	10,581410	58,0	42,0
180	438,1	78,1	7,1	390	247	636	188	503	16,257810	10,840980	60,0	40,0
240	324,9	83,8	7,3	420	231	652	146	548	18,503480	10,560660	63,7	36,3
300	248,5	87,6	7,4	483	189	672	102	600	19,233420	10,135710	65,5	34,5
360	172,6	91,4	7,5	508	179	687	74	635	19,921000	10,117590	66,3	33,7
420	127,6	93,6	7,6	535	152	687	48	653	20,747840	10,145420	67,2	32,8
480	94,9	95,3	7,5	549	143	692	37	666	20,579870	9,761840	67,8	32,2

^a Considerando $C_{AF} = 2000 \text{ mgDQO.l}^{-1}$.

Tabela C.4 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 2 horas.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	CH ₄ (mMol.l ⁻¹)	CO ₂ (mMol.l ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	55,6	97,2	6,8	496	214	711	70	661	0,000000	0,056934	0,0	100,0
20	257	87,2	7,0	456	206	662	99	592	0,581125	2,588850	18,3	81,7
40	367,6	81,6	6,8	372	259	631	142	530	1,331140	4,234850	23,9	76,1
60	436	78,2	6,7	339	270	609	176	484	2,395260	5,219210	31,5	68,5
90	518,6	74,1	6,6	275	304	579	205	434	4,780300	6,473300	42,5	57,5
120	570	71,5	6,5	261	311	571	227	410	8,271280	7,640230	52,0	48,0
150	478,4	76,1	6,5	231	351	582	238	414	11,757090	8,332010	58,5	41,5
180	403,7	79,8	6,5	264	343	607	221	450	14,821810	8,735080	62,9	37,1
240	279,4	86,0	6,6	347	300	647	174	523	17,512410	8,568770	67,1	32,9
300	188,4	90,6	6,7	372	295	668	131	574	20,080360	8,661640	69,9	30,1
360	128,8	93,6	6,7	407	254	661	95	593	20,453220	8,154790	71,5	28,5
420	75,1	96,2	6,7	397	300	696	74	644	21,582730	8,641710	71,4	28,6
480	54,2	97,3	6,8	435	265	701	54	662	21,232010	8,358850	71,8	28,2

^a Considerando $C_{AF} = 2000 \text{ mgDQO.l}^{-1}$.

Tabela C.5 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 4 horas.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	CH ₄ (mMol.l ⁻¹)	CO ₂ (mMol.l ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	121,9	93,9	6,8	472	232	704	102	632	0,000000	0,145988	0,0	100,0
20	186,1	90,7	7,0	446	219	665	105	591	0,492713	1,611390	23,4	76,6
40	245,5	87,7	7,0	430	224	653	133	559	1,180070	3,603880	24,7	75,3
60	281,4	85,9	6,9	379	261	640	151	533	1,808960	4,339620	29,4	70,6
90	306	84,7	6,8	370	261	632	163	516	3,331230	5,419590	38,1	61,9
120	367,2	81,6	6,7	349	278	626	180	499	4,588280	5,879330	43,8	56,2
150	375,1	81,2	6,7	343	288	632	186	499	6,616638	6,793040	49,3	50,7
180	399,2	80,0	6,6	320	297	617	198	476	8,211450	7,635370	51,8	48,2
240	435,9	78,2	6,6	286	319	605	227	444	12,190870	8,592220	58,7	41,3
300	343,9	82,8	6,6	285	350	635	205	489	16,494130	9,055240	64,6	35,4
360	240,5	88,0	6,6	369	292	661	157	549	18,712570	8,907720	67,7	32,3
420	180,2	91,0	6,6	378	291	669	125	580	20,153160	8,336830	70,7	29,3
480	141,4	92,9	6,7	446	242	688	99	618	19,932430	8,341490	70,5	29,5

^a Considerando $C_{AF} = 2000 \text{ mgDQO.l}^{-1}$.

Tabela C.6 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	20,9	10	0	0	0	0	0	30,9
20	46,4	23,5	0	1,4	0	0	0	71,3
40	68,8	37,9	0	1,9	1,5	0	0	110,1
60	83,5	50,6	1	2,3	2	0,8	0	140,2
90	108,3	70,4	1,2	2,8	2,8	1,1	0	186,6
120	106,2	80,3	1,6	3,1	3,5	1,4	0	196,1
150	124,2	89,7	1,7	3,1	3,8	1,4	0	223,9
180	111,9	91	1,9	3,2	4,4	1,6	0	214,0
240	84,6	74,3	2,15	2,6	4,6	1,3	0	169,6
300	56	49,6	1,9	1,7	3,8	0,9	0	113,9
360	34,6	29,8	1,6	1	2,8	0	0	69,8
420	24,8	13	1,2	0	1,7	0	0	40,7
480	18,3	6,3	1	0	1,2	0	0	26,8

Tabela C.7 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $COV = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 2 horas.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	0	0	0	0	0	0	0	0,0
20	28,9	15,3	0	0	0	0	0	44,2
40	49,8	31,1	0	0	0	0	0	80,9
60	53,8	39,3	0	0	1,1	0	0	94,2
90	81,9	57,1	0	0	1,5	0	0	140,5
120	90,4	68,7	0	1,1	1,8	0	0	162,0
150	112,7	91,6	1,1	1,5	2,5	0	0	209,4
180	106,5	93,5	1,3	1,4	2,8	0	0	205,5
240	78,4	72,9	1,5	1,3	3	0	0	157,1
300	48	45,6	1,3	0	2,4	0	0	97,3
360	28,7	26,1	0	0	1,5	0	0	56,3
420	15,2	11,9	0	0	0	0	0	27,1
480	0	5,7	0	0	0	0	0	5,7

Tabela C.8 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $\text{COV} = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 4 horas.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	29,6	18,4	1,2	0	2	0	0	51,2
20	36,6	19,6	0	0	1,3	0	0	57,5
40	56,6	29,4	0,9	0	1,5	0	0	88,4
60	74	37,5	1,1	0	1,9	0	0	114,5
90	82,6	42,1	1,2	1	2	0	0	128,9
120	105,7	50,3	1,3	1,3	2,3	0	0	160,9
150	107,6	54,5	1,4	1,6	2,5	0	0	167,6
180	120,5	62,5	1,5	2,1	2,8	0	0	189,4
240	131	67,1	1,5	2,4	3	1	0	206,0
300	112,7	65,8	1,8	2,6	3,7	1,2	0	187,8
360	86,6	49,1	1,8	2,3	3,5	1	0	144,3
420	60	33,5	1,6	1,7	2,8	0	0	99,6
480	40,5	22	1,2	1,2	2	0	0	66,9

Tabela C.9 – Resultados experimentais da concentração de sólidos em amostras do afluente e do efluente nos ensaios de $\text{COV} = 4 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	Afluente				Efluente			
		ST (mg.l^{-1})	SVT (mg.l^{-1})	SST (mg.l^{-1})	SSV (mg.l^{-1})	ST (mg.l^{-1})	SVT (mg.l^{-1})	SST (mg.l^{-1})	SSV (mg.l^{-1})
II	10	-	-	-	-	1396	274	70	61
	11	2086	1582	64	52	-	-	-	-
	18	-	-	-	-	1170	524	120	106
	19	2534	1914	88	78	-	-	-	-
	23	-	-	-	-	1058	454	52	52
	24	2118	1472	66	56	-	-	-	-
	26	-	-	-	-	1374	654	40	40
	27	1642	990	128	122	-	-	-	-
III	29	-	-	-	-	1074	468	90	86
	41	-	-	-	-	1160	536	106	100
	42	2440	1864	80	80	-	-	-	-
	47	-	-	-	-	1056	414	46	38
	48	2760	2110	84	78	-	-	-	-
IV	62	-	-	-	-	1110	478	106	90
	63	2614	1994	92	90	-	-	-	-
	68	-	-	-	-	1122	388	96	76
	69	2566	1880	20	20	-	-	-	-

D. COV = 8 gDQO.l⁻¹.d⁻¹ – VALORES EXPERIMENTAIS

Tabela D.1 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO (C_{AF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do afluente nos ensaios de COV = 8 gDQO.l⁻¹.d⁻¹ durante a operação do reator em batelada (I (100% gNaHCO₃/DQO) e II (50% gNaHCO₃/DQO)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	C _{AF} (mgDQO.l ⁻¹)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)
I	1	4110,9	-	-	-	-	-	-
	4	-	8,4	1503	814	2317	164	2200
	5	3988	-	-	-	-	-	-
	13	3882,8	-	-	-	-	-	-
	15	-	8,4	1535	766	2301	155	2191
II	16	4152,7	8,4	764	452	1215	126	1126
	19	3896	-	-	-	-	-	-
	22	-	8,2	789	399	1188	130	1095
	25	3951,1	-	-	-	-	-	-
	37	3993	8,9	903	263	1166	120	1081
	40	4122,8	-	-	-	-	-	-
	43	4092,4	8,2	850	329	1178	123	1091
	46	3909,2	-	-	-	-	-	-
	55	3930,8	-	-	-	-	-	-
III	64	3950,7	8,8	929	352	1282	132	1188
	67	4047	-	-	-	-	-	-
	76	3976	8,4	889	322	1211	146	1107
	79	4260,6	-	-	-	-	-	-
	82	3987,6	8,2	764	431	1194	137	1097
	85	3903,5	-	-	-	-	-	-
	88	3994,4	8,6	800	363	1163	155	1053
IV	97	4185,8	8,2	878	367	1246	129	1154
	100	4072,3	-	-	-	-	-	-
	103	3937	8,0	794	361	1155	137	1058
	106	4145,4	-	-	-	-	-	-
	109	4015,2	8,2	794	373	1167	144	1065
	121	4093,8	-	-	-	-	-	-
	124	3813,1	-	-	-	-	-	-
	127	4105,2	8,5	809	409	1218	133	1123

Tabela D.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, em amostras filtradas (C_{SF}) e em amostras não filtradas (C_{ST}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios de $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	C_{ST} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)
I	1	-	-	-	-	6,9	751	609	1360	278	1163
	3	-	-	-	-	6,7	969	869	1838	458	1513
	12	504,4	735,7	87,5	81,7	7,1	1548	853	2402	408	2112
	15	571,5	813,4	85,8	79,8	7,0	1556	870	2426	293	2218
II	18	568,6	907,4	85,9	77,4	6,8	963	570	1532	278	1335
	21	586,8	783,7	85,4	80,5	6,8	790	563	1353	250	1175
	24	699,4	896,2	82,6	77,7	6,8	765	535	1301	268	1110
	33	578,2	793,4	85,6	80,3	6,8	758	527	1285	255	1104
	36	757,5	963	81,2	76,0	6,8	783	453	1236	320	1009
	39	579,9	861,8	85,6	78,6	7,2	850	396	1247	267	1057
	42	590,9	702,1	85,3	82,5	7,0	834	428	1262	260	1077
	54	800,2	1087,4	80,1	72,9	6,8	685	653	1338	414	1045
	57	580	850	85,6	78,9	6,9	822	534	1355	267	1166
	63	980	1156	75,6	71,2	6,6	549	735	1284	471	949
III	66	446	738,6	88,9	81,6	6,8	646	536	1183	224	1024
	75	759,8	1074,8	81,1	73,3	6,8	732	549	1280	365	1021
	78	495,7	852,1	87,7	78,8	7,3	930	383	1313	228	1151
	81	652,7	977,4	83,8	75,7	7,0	831	498	1329	329	1095
	84	789	1124,8	80,4	72,0	6,9	804	532	1336	358	1082
	85	-	-	-	-	6,8	709	602	1312	362	1055

(continua)

Tabela D.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, em amostras filtradas (C_{SF}) e em amostras não filtradas (C_{ST}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios de $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) (*continuação*).

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	C_{ST} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)
III	87	546,3	1013,1	86,4	74,8	6,9	800	528	1328	238	1159
	96	834,3	1241,7	79,2	69,1	7,0	866	487	1353	372	1088
	99	973,9	1219,1	75,8	69,7	6,8	746	516	1262	386	988
	102	949,4	1294,8	76,4	67,8	6,8	679	583	1262	445	946
	105	455	830,2	88,7	79,3	7,0	818	397	1215	215	1062
IV	108	515,9	838,1	87,2	79,2	6,9	814	441	1254	282	1054
	120	297,6	667,2	92,6	83,4	7,1	943	371	1314	153	1205
	123	380,5	657,6	90,5	83,6	7,2	876	449	1325	200	1183
	126	496,1	824,8	87,7	79,5	6,9	885	489	1374	259	1190
	127	-	-	-	-	6,9	749	581	1329	255	1148
	129	192,5	561,7	95,2	86,0	-	-	-	-	-	-

Tabela D.3 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	CH ₄ (mMol.l ⁻¹)	CO ₂ (mMol.l ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	2499,9	37,5	7,0	696	476	1171	272	978	0,044533	0,191457	18,9	81,1
20	2345,2	41,4	6,6	538	525	1063	363	806	3,360820	5,054060	39,9	60,1
40	1964,5	50,9	6,4	382	594	976	428	673	7,294300	8,437750	46,4	53,6
60	1855,5	53,6	6,3	258	644	901	511	539	10,393220	10,980650	48,6	51,4
90	1623,5	59,4	6,1	150	729	879	580	467	13,434520	13,962000	49,0	51,0
120	1520,1	62,0	6,2	241	702	943	597	519	15,209840	14,876120	50,6	49,4
150	1417,8	64,6	6,2	295	719	1014	606	583	15,863680	14,465750	52,3	47,7
180	1256,5	68,6	6,3	372	723	1095	568	691	17,061320	15,024540	53,2	46,8
240	1143,3	71,4	6,5	471	717	1188	567	785	18,594980	14,041330	57,0	43,0
300	1004,5	74,9	6,6	567	681	1248	492	899	19,679930	13,618040	59,1	40,9
360	839,2	79,0	6,6	596	687	1284	472	948	20,382010	12,834430	61,4	38,6
420	720,6	82,0	6,7	648	615	1263	392	984	21,359720	12,528320	63,0	37,0
480	646,4	83,8	6,8	681	650	1331	408	1041	21,551700	12,292950	63,7	36,3

^a Considerando $C_{AF} = 4000 \text{ mgDQO.l}^{-1}$.

Tabela D.4 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de COV = 8 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 2 horas.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO. l^{-1})	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AI (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AT (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AVT (mgHAc. l^{-1})	AB (mgCaCO ₃ . l^{-1})	CH ₄ (mMol. l^{-1})	CO ₂ (mMol. l^{-1})	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	652,7	83,7	6,9	804	532	1336	358	1082	0,044217	0,043981	50,1	49,9
20	1105,8	72,4	7,1	749	472	1221	348	974	1,000286	2,924820	25,5	74,5
40	1361,1	66,0	6,9	604	530	1134	383	862	2,246040	4,991990	31,0	69,0
60	1561,5	61,0	6,8	530	542	1072	417	776	3,474510	6,452090	35,0	65,0
90	1757,6	56,1	6,6	454	571	1025	462	697	6,135070	8,489200	42,0	58,0
120	1815	54,6	6,5	379	592	971	513	607	9,480420	10,794310	46,8	53,2
150	1588,5	60,3	6,4	311	662	973	548	584	12,335430	12,521100	49,6	50,4
180	1435	64,1	6,4	375	639	1015	542	629	14,957680	13,887720	51,9	48,1
240	1323,1	66,9	6,5	431	693	1124	551	733	17,712120	13,415420	56,9	43,1
300	1120,7	72,0	6,6	501	701	1202	493	852	19,527860	13,022750	60,0	40,0
360	1041,1	74,0	6,6	582	670	1252	446	935	20,103680	12,306310	62,0	38,0
420	827,3	79,3	6,7	627	656	1283	399	999	21,366470	11,994880	64,0	36,0
480	716	82,1	6,8	709	602	1312	362	1055	22,006560	11,587220	65,5	34,5

^a Considerando $C_{AF} = 4000$ mgDQO. l^{-1} .

Tabela D.5 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 4 horas.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	CH ₄ (mMol.l ⁻¹)	CO ₂ (mMol.l ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	393,9	90,2	6,9	884	489	1373	261	1188	0,037232	0,040985	47,6	52,4
20	439,9	89,0	7,1	783	518	1301	271	1109	0,689122	1,276470	35,1	64,9
40	728,2	81,8	7,1	765	520	1285	328	1052	1,950530	4,621170	29,7	70,3
60	749,1	81,3	7,0	668	584	1252	358	998	3,508230	6,577940	34,8	65,2
90	781,6	80,5	6,8	664	588	1252	389	976	5,340710	7,855690	40,5	59,5
120	868,6	78,3	6,7	586	645	1231	440	918	7,376260	8,882650	45,4	54,6
150	923,5	76,9	6,6	592	639	1231	455	908	9,362200	10,091410	48,1	51,9
180	962	76,0	6,6	561	658	1219	473	883	13,367540	12,798030	51,1	48,9
240	1157,9	71,1	6,5	543	678	1221	497	868	16,111690	13,434640	54,5	45,5
300	927,6	76,8	6,6	604	651	1254	455	931	21,057530	14,322180	59,5	40,5
360	770,9	80,7	6,7	643	676	1319	370	1056	25,007430	13,991900	64,1	35,9
420	544,1	86,4	6,8	723	612	1334	316	1110	22,934180	11,903090	65,8	34,2
480	425,7	89,4	6,9	748	580	1328	257	1146	26,281180	12,461660	67,8	32,2

^a Considerando $C_{AF} = 4000 \text{ mgDQO.l}^{-1}$.

Tabela D.6 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	75,1	36,5	2,3	7,9	3,8	6	0	131,6
20	119	55,4	2,6	22,6	4,4	13,7	0	217,7
40	158,8	75,1	2,8	37,3	5	21,3	0	300,3
60	180,7	95,5	3,3	52,6	6	30,3	0,8	369,2
90	239,7	126,7	3,8	71,3	7,4	42,4	1,1	492,4
120	284,1	157,2	4,6	85,1	9	51,6	1,4	593,0
150	289,1	176,1	5,3	89,5	10,8	57,9	1,8	630,5
180	318,5	197,6	6,3	86,6	12,9	58,4	2	682,3
240	304	182,7	7,6	67,9	15,6	49,8	2,1	629,7
300	275,7	159,5	7,8	49,2	15,4	38,4	1,9	547,9
360	247,1	142,7	8	37,8	15,4	32	1,8	484,8
420	208,9	123,5	8	28,6	14,6	26	1,6	411,2
480	180	108,2	7,5	22,6	13,1	21,4	1,4	354,2

Tabela D.7 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 2 horas.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	164,5	112,4	7,8	33	14,6	30	1,7	364,0
20	143,6	79,4	5,7	23,6	10,1	20,9	0	283,3
40	153,1	72,8	4,9	29,3	8,6	22,4	0,9	292,0
60	161,1	70,9	4	35,8	7,5	23,8	0	303,1
90	175,3	73,2	3,9	46,6	7,3	27,7	0	334,0
120	204,2	82,1	4,1	57,8	7,8	32,7	1	389,7
150	220,2	91,9	4,4	69	8,6	38,2	1,2	433,5
180	254,4	115,5	5,4	89,3	10,9	50,1	1,6	527,2
240	263,2	136,8	6,6	101,7	13,7	60,8	2,2	585,0
300	260,5	152,2	7,9	96,6	16,2	62,2	2,6	598,2
360	228,3	139,8	8,5	74,8	16,9	51,7	2,6	522,6
420	206,6	122	8,5	56,4	16,1	42,3	2,4	454,3
480	187,2	108,4	8,4	44,7	15,2	35,6	2,1	401,6

Tabela D.8 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $\text{COV} = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 4 horas.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	141,5	52,9	5,5	14,1	8	4,8	0	226,8
20	120,1	45,1	4	22,4	5,1	3,2	0	199,9
40	227,6	53,8	3,2	32,5	4,5	5,4	0	327,0
60	184,7	67,3	3,7	46,6	5,1	8,3	0	315,7
90	217,5	77,8	3,8	54,1	6,4	10,2	0	369,8
120	232	92	4,3	75,8	7,5	12,3	0,8	424,7
150	253	102	4,7	88,2	8,6	13,4	1,1	471,0
180	264,5	108,7	5,1	96,3	9,5	14	1,3	499,4
240	294	120,9	5,9	108,7	11,3	14,2	1,6	556,6
300	267,3	112,4	6,7	76,1	13	12,5	1,9	489,9
360	221,2	91,7	6,8	46	12,7	10	1,8	390,2
420	180,1	71,9	6,2	25,1	10,5	6,9	1,4	302,1
480	146	55,9	5,4	13,9	8,3	4,5	0,9	234,9

Tabela D.9 – Resultados experimentais da concentração de sólidos em amostras do afluente e do efluente nos ensaios de $\text{COV} = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	Afluente				Efluente			
		ST (mg.l^{-1})	SVT (mg.l^{-1})	SST (mg.l^{-1})	SSV (mg.l^{-1})	ST (mg.l^{-1})	SVT (mg.l^{-1})	SST (mg.l^{-1})	SSV (mg.l^{-1})
I	15	-	-	-	-	3676	1042	238	204
	16	5002	3592	158	126	-	-	-	-
	21	-	-	-	-	2416	928	196	162
	22	5018	3610	156	138	-	-	-	-
	36	-	-	-	-	2386	988	196	164
II	37	4934	3572	182	150	-	-	-	-
	42	-	-	-	-	2354	930	106	110
	43	4672	3318	174	172	-	-	-	-
	63	-	-	-	-	2574	1200	198	188
	64	4842	3464	184	166	-	-	-	-
III	78	-	-	-	-	2242	780	176	142
	79	4808	3316	170	150	-	-	-	-
	84	-	-	-	-	2562	1076	276	248
	85	5036	3540	180	156	-	-	-	-
	99	-	-	-	-	1796	866	246	226
IV	100	4326	2998	190	170	-	-	-	-
	105	-	-	-	-	2376	1024	244	218

(continua)

Tabela D.9 – Resultados experimentais da concentração de sólidos em amostras do afluente e do efluente nos ensaios de $COV = 8 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) (*continuação*).

Ensaio	Ciclo	Afluente				Efluente			
		ST (mg.l^{-1})	SVT (mg.l^{-1})	SST (mg.l^{-1})	SSV (mg.l^{-1})	ST (mg.l^{-1})	SVT (mg.l^{-1})	SST (mg.l^{-1})	SSV (mg.l^{-1})
IV	106	4838	3368	166	138	-	-	-	-
	120	-	-	-	-	2396	962	260	234
	121	4858	3374	188	168	-	-	-	-
	126	-	-	-	-	2560	1060	258	226
	127	5106	3574	176	152	-	-	-	-

E. COV = 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹ – VALORES EXPERIMENTAIS

Tabela E.1 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO (C_{AF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do afluente nos ensaios de COV = 12 gDQO.l⁻¹.d⁻¹ durante a operação do reator em batelada (I (100% gNaHCO₃/DQO) e II (50% gNaHCO₃/DQO)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	C _{AF} (mgDQO.l ⁻¹)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)
I	1	6054,4	8,2	2401	996	3397	184	3267
	4	-	8,3	2493	1013	3506	201	3363
	10	5834,5	-	-	-	-	-	-
II	13	6029,4	-	-	-	-	-	-
	16	6040,8	8,8	1419	431	1850	180	1722
	19	6069	-	-	-	-	-	-
	22	6498,3	8,4	1407	418	1825	204	1680
	31	5841,5	-	-	-	-	-	-
	34	6128,6	-	-	-	-	-	-
	37	5822,4	8,6	1298	635	1933	188	1799
	40	5966,5	-	-	-	-	-	-
III	52	-	8,8	1387	505	1892	180	1764
	55	5943,5	-	-	-	-	-	-
	58	6076,5	8,5	1350	535	1885	210	1736
	61	5789,6	-	-	-	-	-	-
	64	5985,5	8,1	1202	541	1743	202	1599
IV	73	5882,6	8,6	1306	501	1807	194	1669
	76	5883,2	-	-	-	-	-	-
	79	5883	8,1	1292	529	1821	201	1679
	82	5861,5	-	-	-	-	-	-
	85	5823,7	8,1	1222	526	1748	272	1554

Tabela E.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, em amostras filtradas (C_{SF}) e em amostras não filtradas (C_{ST}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios de $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	C_{ST} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)
I	9	1549,5	1878,1	74,0	68,5	7,4	2325	1180	3506	856	2898
	12	1831,9	2039,2	69,3	65,8	7,3	1204	887	2091	712	1586
	15	1456	1739,6	75,6	70,9	7,2	1318	836	2154	693	1662
	18	1609,5	1957,3	73,0	67,2	7,2	1128	792	1920	702	-
	21	1822,8	2542,8	69,5	57,4	6,9	1090	767	1857	754	1321
II	30	665,5	1609,6	88,9	73,0	7,2	1115	602	1717	334	1480
	33	769,2	1282,5	87,1	78,5	7,2	1293	653	1945	380	1676
	37	-	-	-	-	7,1	1236	802	2037	387	1763
	39	-	-	-	-	7,2	1341	721	2062	442	1748
	40	904	1392,3	84,9	76,7	-	-	-	-	-	-
	42	1281,3	1689,4	78,5	71,7	-	-	-	-	-	-
	51	1841,2	2227,4	69,2	62,7	7,0	1079	890	1968	884	1341
III	54	1571,3	2015,3	73,7	66,2	7,0	1019	881	1900	785	1343
	57	1620,5	2001,3	72,9	66,5	7,4	1141	861	2002	750	1469
	60	1647	2097,3	72,4	64,9	6,9	1057	906	1963	745	1434
	61	-	-	-	-	7,1	1039	931	1971	647	1511
	63	1452,1	1932,2	75,7	67,6	7,1	1127	839	1966	689	1477
IV	72	1354,2	2012,9	77,3	66,3	7,1	1147	885	2032	743	1505
	75	945	1625,5	84,2	72,8	7,1	1180	754	1934	512	1570
	78	926,8	1362,3	84,5	77,2	7,2	1236	759	1995	484	1651

(continua)

Tabela E.2 – Resultados experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, em amostras filtradas (C_{SF}) e em amostras não filtradas (C_{ST}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras do efluente nos ensaios de $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV) (*continuação*).

Ensaio	Ciclo	C_{SF} (mgDQO.l^{-1})	C_{ST} (mgDQO.l^{-1})	ε_F (%)	ε_T (%)	pH	AP ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AI ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AT ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)	AVT (mgHAc.l^{-1})	AB ($\text{mgCaCO}_3.\text{l}^{-1}$)
IV	81	1168,4	1658,6	80,4	72,2	7,1	1193	798	1990	608	1559
	84	1195,4	1775,6	80,0	70,3	7,1	1233	814	2047	636	1595
	85	-	-	-	-	7,2	1138	857	1994	628	1549

Tabela E.3 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de COV = 12 gDQO. $l^{-1}.d^{-1}$ durante a operação do reator em batelada.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO. l^{-1})	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AI (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AT (mgCaCO ₃ . l^{-1})	AVT (mgHAc. l^{-1})	AB (mgCaCO ₃ . l^{-1})	CH ₄ (mMol. l^{-1})	CO ₂ (mMol. l^{-1})	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	3639	39,4	7,4	1312	602	1914	320	1686	0,315689	0,745251	29,8	70,2
20	3101	48,3	6,9	1138	647	1785	454	1463	7,077970	7,881910	47,3	52,7
40	2850	52,5	6,7	886	760	1646	595	1223	10,666930	11,791430	47,5	52,5
60	2576	57,1	6,6	799	815	1614	706	1113	13,412160	15,552420	46,3	53,7
90	2303	61,6	6,6	705	891	1596	741	1070	15,886770	18,675120	46,0	54,0
120	2130	64,5	6,7	786	923	1709	769	1163	17,810110	19,327080	48,0	52,0
150	-	-	6,7	857	917	1774	750	1242	17,269270	17,357220	49,9	50,1
180	1905	68,3	6,7	923	933	1856	741	1330	17,992800	16,272520	52,5	47,5
240	1554	74,1	6,8	949	946	1895	676	1415	20,741680	15,921730	56,6	43,4
300	1379	77,0	7,0	1086	831	1916	565	1515	22,706030	14,949450	60,3	39,7
360	1188	80,2	7,0	1157	857	2014	508	1653	22,175130	13,096780	62,9	37,1
420	996	83,4	7,0	1217	810	2027	439	1715	22,422460	11,610000	65,9	34,1
480	904	84,9		1236	802	2037	387	1763	25,603670	12,940550	66,4	33,6

^a Considerando $C_{AF} = 6000$ mgDQO. l^{-1} .

Tabela E.4 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 2 horas.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	CH ₄ (mMol.l ⁻¹)	CO ₂ (mMol.l ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	1452	75,8	6,9	1057	906	1963	745	1434	0,070551	0,035606	66,5	33,5
20	2009	66,5	7,0	977	831	1808	688	1319	2,202580	2,023040	52,1	47,9
40	2160	64,0	6,9	844	864	1708	688	1219	4,392450	5,259420	45,5	54,5
60	2322	61,3	6,8	746	894	1640	749	1108	9,734950	10,973010	47,0	53,0
90	2910	51,5	6,6	651	919	1570	800	1002	11,736250	12,882780	47,7	52,3
120	2843	52,6	6,5	571	936	1507	853	901	18,697440	20,852890	47,3	52,7
150	2631	56,2	6,4	501	1012	1512	918	860	19,731300	23,962970	45,2	54,8
180	2504	58,3	6,5	561	1024	1585	925	928	22,892560	28,354050	44,7	55,3
240	2220	63,0	6,7	744	1039	1783	892	1150	22,984120	22,308900	50,7	49,3
300	1999	66,7	6,9	874	989	1863	851	1259	22,419530	17,816090	55,7	44,3
360	1740	71,0	6,9	919	984	1903	773	1354	21,835590	15,270200	58,8	41,2
420	1712	71,5	7,0	1032	931	1963	721	1451	20,473400	12,580140	61,9	38,1
480	1748	70,9	7,1	1039	931	1971	647	1511	23,790300	13,605930	63,6	36,4

^a Considerando $C_{AF} = 6000 \text{ mgDQO.l}^{-1}$.

Tabela E.5 – Perfis experimentais da concentração de matéria orgânica, em termos de DQO, de amostras filtradas (C_{SF}), pH, alcalinidade parcial (AP), alcalinidade intermediária (AI), alcalinidade total (AT), ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade a bicarbonato (AB), concentração de metano, concentração de gás carbônico, porcentagem da fração molar de metano e gás carbônico no ensaio de $COV = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 4 horas.

Tempo (minutos)	C_{SF} (mgDQO.l ⁻¹)	ε_F^a (%)	pH	AP (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AI (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AT (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	AVT (mgHAc.l ⁻¹)	AB (mgCaCO ₃ .l ⁻¹)	CH ₄ (mMol.l ⁻¹)	CO ₂ (mMol.l ⁻¹)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
0	1163,1	80,6	7,1	1233	814	2047	636	1595	0,074686	0,061028	55,0	45,0
20	1210,8	79,8	7,1	1140	839	1979	619	1540	1,461900	1,027450	58,7	41,3
40	1585,1	73,6	7,1	997	867	1864	682	1380	3,136090	4,444520	41,4	58,6
60	1738	71,0	7,0	950	872	1822	729	1304	4,571650	7,095050	39,2	60,8
90	1849,6	69,2	6,9	920	882	1802	765	1258	6,401080	8,883530	41,9	58,1
120	2013,5	66,4	6,9	849	950	1799	807	1226	8,557020	10,705310	44,4	55,6
150	2040,9	66,0	6,8	772	990	1761	843	1163	9,984590	11,764760	45,9	54,1
180	2129,9	64,5	6,8	782	982	1764	870	1146	11,857850	13,416560	46,9	53,1
240	2116,1	64,7	6,6	689	1047	1736	918	1084	14,397690	15,258210	48,5	51,5
300	1896	68,4	6,8	847	1035	1882	886	1253	16,899140	15,157810	52,7	47,3
360	1624	72,9	6,9	945	990	1934	768	1389	18,686080	13,598080	57,9	42,1
420	1398,3	76,7	7,0	1015	962	1977	681	1493	19,646970	12,449540	61,2	38,8
480	1211,9	79,8	7,2	1138	857	1994	628	1549	20,697090	11,680480	63,9	36,1

^a Considerando $C_{AF} = 6000 \text{ mgDQO.l}^{-1}$.

Tabela E.6 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $\text{COV} = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	97,5	47,4	3,1	11,2	5	7,9	0	172,1
20	152,5	65	3,5	30,4	6	16,7	0	274,1
40	222	90,9	4,3	57,6	7,8	29,5	1	413,1
60	271,5	112,3	4,8	82,3	9,4	41,6	1,4	523,3
90	317	141,7	5,8	118,6	12,5	61,9	2,1	659,6
120	379,8	174,5	6,9	146,5	15,4	77,6	2,7	803,4
150	377,9	181,5	7,2	148,3	16,6	81,5	3	816,0
180	407,7	208,9	8,5	158,3	20,1	91	3,6	898,1
240	412,3	220,5	10	127,5	23,4	78	3,7	875,4
300	400,6	214,2	10,8	98	24	63,6	3,6	814,8
360	360,8	193,9	10,8	70,9	22,5	49,5	3,1	711,5
420	320,1	166,5	10,1	48,7	19,9	37,1	2,5	604,9
480	294,4	154,2	10	39,6	18,7	31,8	2,3	551,0

Tabela E.7 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $\text{COV} = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 2 horas.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	419,3	210,3	12,4	101	24,7	70,2	4	841,9
20	346	157,9	9,1	68,2	17,3	46,5	2,5	647,5
40	363,4	160,8	8,4	82,4	15,8	53,4	2,3	686,5
60	360,5	155,9	7,5	92,8	14,1	58,3	2,2	691,3
90	337,5	150,7	6,7	112,3	13	67,5	2,4	690,1
120	363,1	157,9	6,6	133,2	12,9	77,4	2,6	753,7
150	425	184,2	7,4	169,2	14,5	96,2	3,3	899,8
180	454,5	204,3	8,3	197,1	16,3	112,1	3,9	996,5
240	493,2	234,5	10,2	225,2	20,7	130,4	5,1	1119,3
300	501,7	239,3	11,6	200,8	23,4	118,1	5,3	1100,2
360	495,3	234,9	12,5	168,3	25,5	101,9	5,2	1043,6
420	494,5	232,3	13,2	140,4	26,5	88,7	5	1000,6
480	478,1	220,8	13,3	116,3	26,1	76	4,6	935,2

Tabela E.8 – Perfis experimentais da concentração de ácidos voláteis por cromatografia no ensaio de $\text{COV} = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada alimentada de 4 horas.

Tempo (minutos)	Concentração de ácidos (mg.l^{-1})							Total
	Acético	Propiônico	Iso-butírico	Butírico	Iso-valérico	Valérico	Capróico	
0	349,4	221,3	10,4	43,1	21,8	36,5	1,9	684,4
20	335,1	196	9,8	30,4	18,7	25,4	1,3	616,7
40	337,1	200,2	8,7	42,8	16,1	31,7	1,2	637,8
60	355,3	216,6	8,1	51,9	15	37,9	1,1	685,9
90	378,8	235,2	7,8	62	14,7	45,3	1,3	745,1
120	415,5	254,5	7,7	72,4	15	52,1	1,4	818,6
150	426,9	268	7,8	83	15,4	59	1,6	861,7
180	447,4	280,6	8	91,5	16,2	64,5	1,7	909,9
240	494,5	308,1	8,2	107,1	18	74,6	2	1012,5
300	498,3	330,1	10,1	108,9	22,6	76,1	2,4	1048,5
360	486,7	311,1	11,3	84,9	25,3	61,2	2,4	982,9
420	438,1	277,8	11,6	60,2	25	46,6	2	861,3
480	407,3	257,9	11,8	45,2	24,3	37,2	1,9	785,6

Tabela E.9 – Resultados experimentais da concentração de sólidos em amostras do afluente e do efluente nos ensaios de $\text{COV} = 12 \text{ gDQO.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ durante a operação do reator em batelada (I (100% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$) e II (50% $\text{gNaHCO}_3/\text{DQO}$)), batelada alimentada de 2 horas (III) e batelada alimentada de 4 h (IV).

Ensaio	Ciclo	Afluente				Efluente			
		ST (mg.l^{-1})	SVT (mg.l^{-1})	SST (mg.l^{-1})	SSV (mg.l^{-1})	ST (mg.l^{-1})	SVT (mg.l^{-1})	SST (mg.l^{-1})	SSV (mg.l^{-1})
II	12	-	-	-	-	3746	1806	214	172
	13	7002	4826	242	216	-	-	-	-
	18	-	-	-	-	3920	1708	312	272
	19	7328	5146	282	242	-	-	-	-
	33	-	-	-	-	3300	1148	336	270
	34	6926	4694	186	134	-	-	-	-
	39	-	-	-	-	3182	1060	316	276
	40	7188	5038	300	258	-	-	-	-
III	54	-	-	-	-	3760	1626	292	270
	55	7226	5078	312	282	-	-	-	-
	60	-	-	-	-	3840	1578	344	282
	61	7264	5072	308	282	-	-	-	-
IV	75	-	-	-	-	3334	1218	457	417
	76	6940	4796	380	343	-	-	-	-
	81	-	-	-	-	3670	1418	427	390
	82	7182	5028	410	367	-	-	-	-

F. INFLUÊNCIA DO BICARBONATO DE SÓDIO NA SÉRIE DE SÓLIDOS (ST, SVT, SST E SSV)

Tabela F.1 – Concentração de sólidos para amostras de soro de queijo com e sem bicarbonato de sódio.

Parâmetro	Soro sem bicarbonato (1 gDQO. l^{-1})	Soro com bicarbonato (1 gDQO. l^{-1} e 1 gNaHCO ₃ . l^{-1})
DQO (mg. l^{-1})	995	1004
ST (mg. l^{-1})	946	1698
SVT (mg. l^{-1})	898	1096
SST (mg. l^{-1})	68	56
SSV (mg. l^{-1})	52	42