JOSÉ ALBERTO CORRÊA LEITE

**PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS POR
FERMENTAÇÃO ACIDOGÊNICA EM REATOR ANAERÓBIO DE LEITO
FIXO E EXTRAÇÃO EM RESINA DE TROCA IÔNICA E COM SOLVENTE
ORGÂNICO**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo,
como parte dos pré-requisitos necessários
para obtenção do título de Doutor em
Hidráulica e Saneamento.

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO ZAIAT

CO-ORIENTADOR: MARLEI BARBOZA PASOTTO

São Carlos, SP
2005

**À minha esposa Regina, grande amiga e companheira,
à filha Regininha, a primeira e muito esperada, já está com a vida encaminhada,
aos filhos Eduardo e Otávio, o segundo e o terceiro, não causaram menos
ansiedade, são estudantes e companheiros de república em São Carlos.
A todos eles, não será a obra escrita, mas tudo que me moveu na direção, no
empenho e na satisfação de realizá-la;
deixo disponibilizada.
Ofereço como minha obrigação de vida,
em agradecimento e retribuição.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat, competente, dedicado e acima de tudo, um amigo paciente.

Aos Profs. Drs., Eugênio Foresti e Fazal Hussain Chaudhry, meus primeiros contatos, pela confiança depositada na minha empreitada e, ao Prof. Dr. José Roberto Campos, todos, pela competência de mestres, amizade e consideração que merecem.

Ao Prof. Dr. Marlei Barboza Pasotto, pela amizade e colaboração na orientação.

Às secretarias da pós-graduação, a Pavi e a Sá, pela atenção e presteza no desempenho profissional e merecedoras do meu carinho. Ao André da informática, o meu reconhecimento pela atenção. Ao Valdecir Arruda, pela reformulação das vias metabólicas no computador e, a colega Sonia Vale, pelo desenho do reator. Ao Wagner, o profissional e amigo, pelo atendimento com a parte elétrica dos equipamentos. Ao Bergamo, pela parte da montagem dos sistemas. A todos, a minha profunda consideração.

À Prof^a. Elizabeth de Mattos Moraes, a Química Maria Ângela Talarico Adorno e a Microbiologista Eloiza Pozzi Gianotti, pela colaboração no laboratório e, principalmente, pela amizade desenvolvida e merecedora de continuidade. Prof^ª. Dra. Bernadete Varesche Silva, responsável pelo LPB, pelo apoio e consideração. À Química Ana Paula Paim, pela presteza e atenção.

Uma especial deferência aos colegas amigos, Neyson, Romeu, Wagner, Bergamo, Ronan, Giovana Tommaso, A.P. Miqueleto, Tininha, Bruna, Ari, Marcelinho, Douglas, André, Sonia Vale, Edson e Selma, Valmir, Flavinha, Valquíria, Dirlane, Andréa Buzzini, Catony, Estelinha, Larissa, Isabel, Fábio, Dalva, Luiz Ricardo, Márcia Damianovic, Luana, Leonídia, André Campos e Luciana, Daní, Coelho, Fernandão, Katt e Luiz Hamilton, Júlia, Mércia, Karina, Rogers e Samanta, Ana Flavia, Elo, Savinha, Arnaldo, Cristina, Kelly, Lara, Caca e Jeanete, Chico Vela, Cristiano, Fábio, Ivete, Monique, Magdalena, Sandra, Dna Terezinha, Sidnei e Tati. Nos momentos importantes das nossas vidas, desde as adversidades pessoais, detalhes de estudos, descontrações, esse grupo se fez participativo e, em eventos especiais, até outros grupos

se juntavam. Todos, de um modo geral, contribuíram de uma maneira ou de outra, para que a reciclagem do “velhinho” acontecesse da forma a mais agradável.

Destacados e eternos agradecimentos aos colegas e amigos que me auxiliaram com os trabalhos de laboratório nos finais de semana. Sem essa ajuda, o desenvolvimento do projeto no laboratório seria muito mais difícil: Savinha, Elô, Arnaldo, Ana Fátia.

Ao meu filho Eduardo que, no momento em que a nossa família se encontrou abatida por acontecimentos de vida, doou a mãe o carinho e apoio necessário e, assumiu de corpo e alma, a condução de afazeres familiares importantes. Facilitou-me, decisivamente, para que eu pudesse terminar a redação dessa tese. Essa foi uma das portas que Deus nos abriu.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS	i
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Bioquímica da digestão anaeróbia	4
3.2 Produção de AGVs em reatores anaeróbios	10
3.3 Extração dos AGVs por resina de troca iônica e por solventes orgânicos	15
3.3.1 Aspectos gerais sobre extração de AGVs	15
3.3.2 Extração dos AGVs por solventes orgânicos	19
3.3.3 Extração dos AGVs por resina de troca iônica	21
3.4 Considerações finais	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 Concepção geral do projeto	25
4.2 Descrição geral dos experimentos	26
4.3 Sistema experimental da biodigestão	26
4.4 Reator anaeróbio horizontal de leito fixo	27
4.5 Material suporte	28
4.6 Inóculo	28
4.7 Água residuária sintética	29
4.8 Sistema de extração	30
4.8.1 Coluna contendo resina de troca iônica	31
4.8.2 Aparato para extração por solvente	31
4.9 Métodos analíticos e exames	32
4.9.1 Acompanhamento da operação do reator	32
4.9.2 Acompanhamento das operações de extração	33
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
5.1 Operação do RAHLF	34
5.2 Preparo da solução de alimentação do sistema de extração	35
5.3 Extração com resina	37
5.4 Extração com solventes orgânicos	39
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
6.1 Estudos de produção dos AGVs em RAHLF	44

6.1.1 Etapa de adaptação	45
6.1.2 Etapa preliminar	46
6.1.3 Etapa inicial	48
6.1.4 Etapa 4.0	50
6.1.5 Etapa 2.0	51
6.1.6 Etapa 2.1	52
6.1.7 Etapa 2.2	52
6.1.8 Análise comparativa das etapas operacionais	53
6.1.9 Operação do reator para produção de matéria prima para extração	57
6.1.10 Preparo da solução para os testes de extração	58
6.2 Extração dos AGVs com resina de troca iônica	60
6.2.1 Ensaio C1	60
6.2.2 Ensaio C2	61
6.2.3 Ensaio C3	63
6.2.4 Comparação dos resultados obtidos nos ensaios C2 e C3	66
6.3 Extração dos AGVs com solvente orgânico	74
6.3.1 Comentário sobre as séries de testes com melhor resultado	85
6.4 Sugestão de aplicabilidade real dos resultados do projeto	88
7. CONCLUSÕES	91
8. SUGESTÕES	94
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

LISTA DE SIMBOLOS

AF_e - afluente na entrada do reator
 AF_g - afluente no recipiente de substrato
 AF_{prep} - afluente preparado (substrato preparado)
 E_f - solução de alimentação (aquoso) da extração
 EF - efluente do reator
 P - substrato preparado
 Q - diluente (querosene)
 Q/S - relação diluente / solvente orgânico
 S – solvente orgânico
 S_d - solvente orgânico diluído
 S_d/E_f - relação solvente diluído / solução de alimentação (aquoso)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADP - adenosina difosfato
AGVs - ácidos graxos voláteis
ATP - adenosina trifosfato
AV_{alim} - ácidos voláteis da alimentação
AV_{frs} - ácidos voláteis da fração
AV_s - ácidos voláteis
AVTs - ácidos voláteis totais
BAPH - bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio
BFA - bactérias formadoras de ácidos
BRN - bactérias redutoras de nitrogênio
BRS - bactérias redutoras de sulfato
DQO - demanda química de oxigênio

EPR - etilene-propilene ruber
 Frs - frações
 MEV - microscopia eletrônica de varredura
 NAD -nicotinamide adenine dinucleotide
 NADH - nicotinamide adenine dinucleotide (reduzido)
 RAHLF - reator anaeróbio horizontal de leito fixo
 Rpm - rotação por minuto
 SF - sólido fixo
 SLP - substrate level phosforilation
 SST - sólido suspenso total
 SSV - sólido suspenso volátil
 TDH - tempo detenção hidráulica
 TOPO - tri-n-octilphosphine oxide
 UASB - upflow anaerobic sludge blanket reactor
 TMA - trimetilamina

LISTAS DE FIGURAS

Figura 3.1 : Via da glicólise com a formação do composto de importância estratégica, o Piruvato	7
Figura 3.2: Fermentação homoláctica da Glicose via Embden-Meyerhof	9
Figura 3.3: Diferentes ramificações que o piruvato possibilita, na fermentação da glicose por várias bactérias	10
Figura 4.1: Esquema da concepção do projeto	25
Figura 4.2: Fluxograma das etapas experimentais do trabalho de doutorado	26
Figura 4.3: Representação esquemática do sistema experimental com reator anaeróbio horizontal de leito fixo	27
Figura 4.4: Câmara onde foram realizados os experimentos de extrações	30
Figura 6.1: Teores dos ácidos acético, propiônico e butírico, no decorrer do período	44
Figura 6.2: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico e AVTs na etapa de	45

adaptação	
Figura 6.3: Comportamento da vazão, TDH e pH na etapa da adaptação	46
Figura 6.4: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico e AVTs na etapa preliminar	47
Figura 6.5: Valores dos parâmetros analisados na etapa preliminar; Glicose, DQO e Sólidos (esquerda) e pH, Vazão e TDH (direita)	48
Figura 6.6: Comportamento dos ácidos, acético, propiônico e butírico na etapa inicial	49
Figura 6.7: Valores dos parâmetros analisados na etapa inicial: Glicose, DQO e Sólidos (esquerda) e pH, Vazão e TDH (direita)	50
Figura 6.8: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico, capróico e AVTs na etapa 4.0	50
Figura 6.9: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico, capróico e AVTs na etapa 2.0	51
Figura 6.10: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico, capróico e AVTs na etapa 2.1	52
Figura 6.11: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico, capróico e AVTs na etapa 2.2	52
Figura 6.12: Variação temporal de glicose, no afluente do reator e no efluente	55
Figura 6.13: Comportamento dos AVTs, AV individuais, DQO analisada e teórica e sulfato, no percolado da eluição do ensaio C2	72
Figura 6.14: Comportamento dos AVTs, AV individuais, DQO analisada e teórica e sulfato, no percolado da fixação do ensaio C3.	72
Figura 6.15: Comportamento dos AVTs, AV individuais, DQO analisada e teórica e sulfato, no percolado da eluição do ensaio C3	73
Figura 6.16: Rendimento de extração dos AVTs e Sulfatos e DQO relativa ao Refinado Aquoso, para rodos os testes da sequência (A a S)	75
Figura 6.17: Rendimento de recuperação de AVTs e AV individuais – Extrações de todos os testes da sequência (A a S)	76
Figura 6.18: Rendimentos de recuperações de AVTs e AV individuais, na re-extração com solução de NaOH, para os testes da sequência (A a L)	78
Figura 6.19: Rendimento de recuperação de AVTs, Sulfato e DQO (%) relativa, no extrato aquoso (solução de NaOH) para os testes da sequência (A a M)	80
Figura 6.20: Rendimentos de recuperações de Sulfato, DQO, AVTs e AV individuais na série	82
Figura 6.21: Rendimentos de recuperações dos AVTs nas re-extrações da série	83
Figura 6.22: Comparação para os rendimentos de recuperação de Sulfato, AVTs, AV individuais nas extrações das duas séries de testes comparativos	87
Figura 6.23: Fluxograma ilustrativo do tratamento da vinhaça	90

LISTAS DE TABELA

Tabela 3.1: Algumas características físicas da argila expandida (cinasita)	15
Tabela 4.1: Faixa de porcentagens dos elementos da composição de algumas partículas de cinasita analisadas por EDX	28
Tabela 4.2: Composição de água residuária sintética a ser utilizada	29
Tabela 4.3: Número de dias de análises e frequência das análises no acompanhamento da operação do reator, em todas as etapas	33
Tabela 5.1: Protocolo experimental adotado na operação do reator de leito fixo	35
Tabela 5.2: Protocolo experimental adotado para os sistemas de extrações – série (A a M)	40
Tabela 5.3: Protocolo experimental adotado para o sistema de extração–série (O, N e P)	41
Tabela 5.4: Protocolo experimental dos testes (R e S)	42

Tabela 6.1: Valores médios obtidos para cada variável na etapa preliminar	47
Tabela 6.2: Teores médios de produção dos AVs nas etapas de adaptação, preliminar e inicial	54
Tabela 6.3: Influência da alcalinidade na produção de AVT no reator anaeróbio	54
Tabela 6.4: Porcentagens dos valores médios da degradação natural da glicose	55
Tabela 6.5: Porcentagens dos valores médios da DQO na degradação natural da glicose	57
Tabela 6.6: Porcentagem relativa dos Ácidos Voláteis retidos no Carvão Ativo	59
Tabela 6.7: Teores de Ácidos Voláteis nas Frações da Eluição - Ensaio C1	60
Tabela 6.8: Teores dos AVs, volumes e porcentagens, das frações no total eluído – Ensaio C2	62
Tabela 6.9: Aspectos quantitativos da eluição, recuperações e rendimentos – Ensaio C2	62
Tabela 6.10: Teores de AVs nas frações, volumes e participação no volume total – Fixação C3	63
Tabela 6.11: Valores de recuperações de AVs e rendimento da recuperação – Fixação C3	64
Tabela 6.12: Teores de AVs nas frações, volumes e participações no volume total – Eluição C3	65
Tabela 6.13: Recuperações e rendimento de recuperações da fixação e da eluição – Ensaio C3	65
Tabela 6.14: Fatores de concentração dos AVs na fixação e eluição – Ensaios C2 e C3	66
Tabela 6.15: Participação do AVT da fração no AVT do percolado e, participação do AV individual da fração no AVT da fração, para as eluições C2 e C3 e a fixação C3	67
Tabela 6.16: Condições de extração, recuperações, teor e massa de sulfato nos testes com o extratante Alamina 304-1	76
Tabela 6.17: Condições de extração, recuperações, teor e massa de sulfato nos testes com o extratante Alamina 336	77
Tabela 6.18: Recuperações de AVTs, Sulfato, DQO e AV individuais nas extrações da série	81
Tabela 6.19: Recuperações de AVTs e AV individuais nas extrações da série e os valores da DQO e Sulfato no refinado aquoso das extrações dos dois testes.	84

RESUMO

LEITE, J.A.C. (2005). Produção de ácidos graxos voláteis por fermentação acidogênica em reator anaeróbio de leito fixo e extração em resina de troca iônica e com solvente orgânico. 103 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Nesse trabalho utilizou-se o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para produção de ácidos graxos voláteis (AGVs). O reator, com volume total de 2,38 litros, foi preenchido com partículas de argila expandida e alimentado com substrato sintético à base de glicose. Com concentração de glicose de 2000 mg.l⁻¹, sem adição de alcalinizante e com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 2 horas, houve produção de ácidos acético, butírico e propiônico. Com a variação do (TDH) de 2 horas para 0,5 hora, em condições idênticas, houve redução da produção do ácido butírico. Na segunda

condição testada, em que a concentração da glicose foi 4000 mg.l⁻¹, a concentração dos três ácidos aumentou, além de ser produzido o ácido capróico. Nas três últimas experimentações, com a glicose a 2000 mg.l⁻¹ e alcalinizada com bicarbonato de sódio, nas concentrações de 0, 1000 e 2000 mg.l⁻¹ e TDH em 0,5 hora, as produções do ácido acético e propiônico aumentaram, enquanto que houve diminuição da produção dos ácidos butírico e capróico. A extração dos AGVs foi realizada em coluna de 320 mL de leite, com resina de troca iônica Dowex Marathon A – tipo aniônica base forte de amina quaternária em gel de divinil benzeno-estireno como matriz. O primeiro sistema extratante testado, foi com a resina condicionada na forma Cl⁻ e a eluição foi feita com solução de NaCl em várias concentrações. Os percolados apresentaram alto teor de cloreto, inconveniente para as recuperações dos AGVs ou para o seu descarte no ambiente. O sistema testado com a resina condicionada na forma OH⁻ e a eluição com solução de NaOH, em pH 13,5, demonstrou ser viável para a extração e concentração dos AGVs, com os fatores de concentração acima de 25, além de 80% do volume do percolado da fixação ser adequado para a devolução ao ambiente. No último teste o sistema utilizado foi o mesmo, com a alimentação apresentando a relação AVTs : sulfato de 1:1,27 e procurou-se fixar a máxima quantidade de AVTs. A eluição foi com solução de NaOH em três diferentes valores de pH: 12, 12,5 e 13. A presença do sulfato, nessa relação, dificultou a fixação dos AVs e, na eluição, competiu com os AVs, resultando em baixos fatores de concentração entre 2 e 3. Um volume de 47% do percolado da fixação e outro, de 29 % da eluição, apresentou qualidade para o descarte. Na extração com solvente foram testados dois extratantes, a Alamina 336 (tri-octil/decil amina) e a Alamina 304-1 (tri-n-dodecilamina). O melhor sistema extratante, de solução de AVs impurificada com alto teor de sulfato, foi com a Alamina 336 condicionada com ácido nítrico. Entretanto, o consumo do ácido é alto o suficiente para inviabilizar economicamente a extração. Extração em sistema com baixo teor em sulfato e pH igual a 4,0 demonstrou ser tecnicamente viável. Todavia, os valores da DQO residual nos refinados aquosos de todos os sistemas impossibilitam a devolução direta ao ambiente.

Palavras-Chave: Fermentação ácida, AGVS, Reator anaeróbio, Suporte argila expandida, Extração, Resina troca iônica, Solvente orgânico, Aplicação do projeto, Título.

ABSTRACT

LEITE, J.A.C. (2005). Volatile fatty acids production by Acidogenic fermentation in an anaerobic immobilized biomass reactor and extraction with ionic change resin and organic solvent 103 p. Thesis (PhD) –School of Engineering of Sao Carlos, University of Sao Paulo.

This work used the horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactor in order to produce volatile fatty acids (VFAs). The reactor, filled up with expanded clay particles, had a total volume of 2,38 liters and was fed with glucose based synthetic substrate. Production of acetic, butyric, and propionic acids occurred at an influent glucose concentration of 2000 mg.l⁻¹ without any addition of buffer agent and at a hydraulic retention time (HRT) of 2 hours. A reduction in butyric acid production occurred with the decrease of the HRT from 2 to 0,5 hours, with the reactor operating in identical conditions. In a second test condition, where the influent glucose concentration was increased to 4000 mg.l⁻¹, the production of the three acids increased, beside the production of caproic acid. In the last three experiments, with influent glucose concentration at 2000 mg.l⁻¹ and buffered with sodium bicarbonate at concentrations of 0, 1000 e 2000 mg.l⁻¹ and HRT of 0,5 hours, the production of acetic and propionic acids increased, whereas the production of butyric and caproic acids decreased. VFA extraction was accomplished in a 320 mL bed containing the ionic exchange resin Dowex Marathon A – strong base anionic type of quaternary amine in gel of benzene-styrene divinyl as matrix. The first extractant system was tested with the resin conditioned as Cl⁻ and the elution was done with a solution of NaCl at different concentrations. The percolates presented high chloride concentration, which is inconvenient for the recovery of VFA or their release to the environment. On the other hand, the system with resin conditioned as OH⁻ and the elution with a solution of NaOH at pH 13,5 showed to be a viable option for the extraction and concentration of VFA with concentration factors above 25. In addition, the 80% of the volume of the fixation percolate is suitable for the devolution into the environment. The same system was used in the last test, however with the feeding at total volatile acids (TVA):sulfate ratios of 1:1,27 trying to fix the maximal amount of TVAs. The elution was done with NaOH at three different pH values: 12, 12,5 and 13. The presence of sulfate at this ration hampered the fixation of the volatile acids (VA) and during the elution competed with the VA, resulting in low concentration factors between 2 and 3. The volume of 47% of the fixation percolate and the volume of 29% of the elution presented good quality for discharge. Two extractants were tested in the extraction tests with solvents: Alamine 336 (tri-octyl/decyl amine) and the Alamine 304-1 (tri-n-dodecylamine). The best extractant system for the VA contaminated with high concentrations of sulfate was the Alamine 336 conditioned with nitric acid. The consumption of acid, however, was high enough to make the extraction economically unfeasible. On the other hand, extractions in systems with low sulfate concentrations and pH of 4 showed to be technically feasible, even though the residual chemical oxygen demand (COD) in the aqueous refined of all systems was too high for their direct devolution to the environment.

Key-words: Acidogênica fermentação, AGVS, Anaeróbica reator, Expandida argila suporte, Extração, Iônico troca resina, Orgânico solvente, Projeto aplicação, Título.

1. INTRODUÇÃO

O enfrentamento do problema da poluição ambiental e a degradação dos recursos naturais exigiram alternativas técnicas menos onerosas para o controle da poluição. Atualmente é ponto passivo o tratamento de efluentes pelo processo anaeróbico em variados sistemas e configurações, apesar de não haver total convergência à sua

aplicabilidade. A crise do petróleo dos anos setenta estimulou o desenvolvimento deste processo e creditou-lhe, além de capacidade como instrumento de despoluição, um produtor de combustível, o metano. A possibilidade de recuperação de um efluente combustível era estimulante. Mas a utilização do metano em larga escala não se concretizou. Em suma, não houve a esperada aplicação generalizada do metano. O destino principal desse gás combustível é a queima, principalmente para a geração de vapor ou para os processos de secagem. Outros destinos para o gás metano demandariam mudanças radicais e onerosas, como em atividade automotiva, produção de eletricidade, etc..

Embora o grande estímulo para a utilização do processo anaeróbio para tratamento de águas residuárias seja o baixo custo e baixa geração de lodo biológico, a aplicação pode ser ampliada se o produto final obtido do tratamento contiver um valor agregado que, comercialmente, estimule ou, pelo menos, minimize o investimento inicial. A solução deste problema pode estar contida no próprio processo anaeróbio, especificamente na fase ácida, onde há condições de acúmulo dos ácidos graxos voláteis (AGVs) para posterior recuperação. Essa proposição encontra, também, respaldo no desenvolvimento sustentado. A carência de recursos não renováveis leva ao aproveitamento de subprodutos ou produtos para produção de compostos químicos, através de processos microbianos de transformação de recursos renováveis. Têm-se exemplos, como o do glicerol, que é um subproduto da indústria do sabão e detergente (Solomon *et col.* 1994); da glicose, produzindo ácidos hexanóico, butírico e acético, do lactato transformado em ácido propiônico e valérico (Roddik e Britz, 1997); da dextrose, subproduto do milho, em alta produção de acetato (Shah *et al.*, 1997). No entanto, o sucesso na produção dos AGVs, a partir de águas residuárias requer custos de produção e preços de comercialização competitivos com os mesmos produtos obtidos do petróleo para que tal proposta seja efetivamente viável.

Nas informações sobre produções de ácidos graxos voláteis, predominam aquelas com o uso de cepas puras do microrganismo em que são obtidos um ou dois ácidos específicos, em concentrações acima de 15 g.l⁻¹, no efluente. Assim, na literatura são relatadas obtenções de alguns ácidos como: acético (Wang e Wang, 1984), propiônico (Quesada-Santo *et al.*, 1994), acético e propiônico (Ozadali *et al.*, 1996), hexanóico (Roddick e Britz, 1997). Usando como inóculo o líquido de rumem, Mustafá (1999)

obteve ácidos graxos totais em grande concentração, sem, contudo, informar a quantificação dos ácidos individuais.

Pode-se dizer que quase todos os estudos de produção de algum dos Ácidos Graxos Voláteis foram realizados em reatores em batelada, agitados ou não, ou em reatores de mistura contínuos. Os resultados obtidos ou os que se inferem, são próprios das limitações naturais inerentes a essas configurações. A utilização de reatores com escoamento mais próximo ao pistonado (*plug-flow*) pode apresentar maior flexibilidade para obtenção de informações. Dentre esses, há o reator horizontal de leito fixo, contendo originalmente espuma de poliuretano como suporte para imobilização da biomassa, estudado por Zaiat (1996) e (Foresti *et al.*, 1995). Esse suporte, embora demonstre alta capacidade de retenção de biomassa anaeróbia, pode causar diversos problemas hidrodinâmicos devido, principalmente, a excreção de polímeros extracelulares pelos microrganismos que dificultam ou impedem o escoamento do meio líquido no leito. Na fermentação ácida a produção de biomassa é maior e os crescimentos mais rápidos, aumentando o problema verificado com este suporte. Estudo comparativo sobre alguns materiais (Ortega *et al.*, 2001), demonstrou que a argila expandida apresenta baixos níveis de colonização e não favorece a adesão de arqueas metanogênicas podendo, então, não ocorrer àqueles problemas e ao mesmo tempo favorecer o enriquecimento em organismos acidogênicos.

Dois desafios devem ser encarados quando o objetivo for a busca de produtos intermediários do processo anaeróbio: a otimização da produção dos intermediários de interesse e a extração desses intermediários do efluente final. Nesse sentido, esse trabalho de pesquisa objetivou a maximização da produção de ácidos graxos voláteis em reator anaeróbio horizontal de leito fixo para posterior extração e concentração, comparando-se os processos com resina de troca iônica e extração com solventes orgânicos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O trabalho de pesquisa teve como principal objetivo o estudo da produção e extração de ácidos graxos voláteis, a partir de água residuária de fácil degradação e com baixo teor de matéria orgânica (glicose como principal fonte de carbono), tratada em reator acidogênico horizontal de leito fixo, seguido de extração com resina de troca iônica e com solventes orgânicos.

2.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar o potencial do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) na conversão de um substrato sintético, operando principalmente sobre a fase de fermentação ácida e visando a produção de ácidos graxos voláteis (AGVs), através das seguintes verificações:
 - Avaliação da influência do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) na produção dos AGVs.
 - Avaliação de influência de concentração de matéria orgânica na produção dos AGVs.
 - Verificação do efeito do aumento da alcalinidade do substrato sobre o processo de produção de AGVs.
- b) Avaliar um método de extração para AGV contido no efluente da fermentação ácida e a sua recuperação da fase extratante. Avaliar as características do produto final obtido.
 - Avaliar a técnica de extração com colunas recheadas com resinas de troca iônica, para se obter o melhor nível de extração e concentração dos AGVs.
 - Avaliar a técnica de extração com solventes orgânicos, para se

obter o melhor nível de extração e concentração dos AGVs.

c) Sugerir a aplicação do estudo para uma água residuária específica.

- Desenvolver um fluxograma de produção com a aplicação dos resultados viáveis

obtidos no estudo do projeto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Bioquímica da digestão anaeróbia

A revisão sobre os estudos de tratamentos anaeróbios de águas residuárias feita por Harper e Pohland (1986), focalizando a cinética microbiana, energia envolvida e especificidade do substrato, manteve-se como referência suficiente e atualizada para o atual trabalho. Essa referência foi adotada como base de referência das conversões anaeróbias em geral e, quando necessário, das transformações bioquímicas que serviram de suporte para justificativas e discussões.

A população microbiana no processo de conversão anaeróbia é muito complexa. A afinidade de grupos dessa população por um substrato em especial e a geração de produtos específicos envolve direta e indiretamente uma associação simbiótica. Os autores reconhecem nove estágios nos quais interagem grupos específicos de microrganismos:

- a) Hidrólise de polímeros orgânicos a monômeros, como açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos;
- b) Conversão de monômeros orgânicos a hidrogênio, bicarbonato, ácidos acético, propiônico e butírico e outros produtos orgânicos como etanol e ácido láctico;
- c) Oxidação de produtos orgânicos reduzidos a hidrogênio, bicarbonato e ácido acético pelas bactérias acetogênicas produtora de hidrogênio (BAPH);
- d) Respiração homoacetogênica do bicarbonato pelas bactérias homoacetogênicas;
- e) Oxidação de produtos orgânicos reduzidos a acetato pelas bactérias redutoras de nitrato (BRN) e pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS);
- f) Oxidação de acetato a bicarbonato pelas BRN e BRS;
- g) Oxidação de hidrogênio pelas BRN e BRS;

- h) Fermentação metanogênica acetoclástica;
- i) Respiração metanogênica do hidrogênio.

Cada um desses estágios se mantém em equilíbrio para que as reações metanogênicas continuem no máximo de rendimento. O papel do hidrogênio nesse equilíbrio é de suma importância, aliado à natureza da alimentação e à elevação repentina (sobrecarga) do substrato no sistema. A acidogênese é a fase de maior importância do hidrogênio e localiza-se em b, c e d. O ponto mais sensível ao efeito do hidrogênio inicia-se em c, com a ação das bactérias produtoras de hidrogênio (acidogênicas) e estendendo-se sobre as bactérias consumidoras de hidrogênio (metanogênicas, BRN e BRS). Esse ponto é interessante e particularmente importante. Um dado destino do hidrogênio pode ou não resultar em acúmulo dos ácidos em b, especialmente o propiônico e o butírico.

O comportamento do sistema, quanto ao pH e alcalinidade, depende mais desses fatores internos. A manutenção do equilíbrio do sistema depende da remoção contínua do hidrogênio, assegurando assim, a produção de ácido acético que alimenta o grupo das metanogênicas acetoclásticas. Essa fase terminal (metanogênese), ainda contribui com o estrangulamento do sistema. Segundo Mosey (1982), isso ocorre quando das sobrecargas de ácidos ou outros desarranjos do processo, podendo levar o reator ao colapso. Visto que as metanogênicas trabalham em simbiose com as produtoras de ácido, elas são insuficientes para converter uma sobrecarga desses ácidos. Isso é devido ao tempo de geração (2 a 3 dias, a 35°C), comparado ao das formadoras de ácidos (BFA) (2 a 3 horas, a 35°C).

Sobre a conversão da glicose, Mosey (1983) sugere uma possível via catabólica para a regulação do hidrogênio, com produção dos ácidos acético, butírico e propiônico. Harper e Pohland (1986), a respeito, dizem que o prosseguimento do catabolismo com reservas constantes de NAD pressupõe a regeneração do NADH que é acompanhada pela redução do próton a gás hidrogênio, que em seguida é removido pelas bactérias hydrogenotróficas. Quando há distúrbio no processo e conseqüente acúmulo de hidrogênio, uma via alternativa de disposição de elétron é ativada. Então, o piruvato é transformado em propionato, lactato e etanol. Ainda, o acetil-CoA pode ser transformado em ácido butírico, ao invés de, em condição normal, acetil-CoA a ácido acético. O papel do hidrogênio é vital em sistemas de conversão anaeróbia e o monitoramento do biogás é de suma importância.

A influência da pressão parcial do hidrogênio sobre as reações de oxidação do propionato e do hidrogênio, a descarboxilação do acetato e a estabilidade dos processos de digestões anaeróbias são citadas por Harper e Pohland (1986) e Gujer e Zehnder (1983). As diferenças no substrato (tipo e teor), na configuração e operação de um reator, segundo Harper e Pohland (1986), alteram o efeito do hidrogênio, além das variações já esperadas, devido às conseqüências na seleção da população de microrganismos. O efeito regulatório do hidrogênio sobre as bactérias acetogênicas e arqueas metanogênicas é interpretado através de cálculos termodinâmicos que indicam as pressões parciais do hidrogênio favoráveis à oxidação dos ácidos propiônico a acético abaixo de 10^{-4} atm. Para a conversão de butírico a acético a pressão parcial deve ser de 10^{-3} atm ou menor.

Os resultados de vários experimentos com diferentes pressões de hidrogênio, encontram-se relacionados como tabela, em Harper e Pohland (1986) com a indicação dos respectivos pesquisadores. Eles são coerentes e, em geral, observa-se acúmulo para os ácidos propiônico, butírico e outros compostos, quando a pressão parcial do hidrogênio está acima da favorável.

Sykes (1970)¹, apud Harper e Pohland (1986), estudou a produção de hidrogênio, utilizando como substrato a glicose ou outros carboidratos, em adição rápida (estímulo pulso). Em concentração de glicose de $4,4 \text{ g.l}^{-1}$ e pressão de $0,001 \text{ atm.}$, foi obtido acúmulo de ácido propiônico de $0,3 \text{ g.l}^{-1}$ e o pH reduzido para 6,6. Quando a alimentação de glicose foi de $8,8 \text{ g.l}^{-1}$ e a pressão $0,02 \text{ atm.}$, o acúmulo deste ácido foi de $1,2 \text{ g.l}^{-1}$ e o pH 6,1. Em outro ensaio, a alimentação de glicose foi de $13,3 \text{ g.l}^{-1}$ e pressão de $0,50 \text{ atm.}$, o ácido acumulado, desta feita, foi o butírico, em concentração de $1,8 \text{ g.l}^{-1}$ com o pH 5,0. A produção de hidrogênio correspondente aos teores de glicose alimentada, na seqüência dos ensaios, foi respectivamente, 0,11 %, 2,6 % e 50 % do volume de gás produzido. No último ensaio com produção e acúmulo de ácido butírico e a redução do pH para 5,0, ocorreu a falência do reator. O autor destacou como interessante o contraste entre os ensaios em baixa carga e maior produção de ácido propiônico, com a maior produção do ácido butírico nos ensaios com mais altas cargas.

Kaspar e Wuhrmann (1978a)², apud Harper e Pohland (1986), relataram um aumento na produção de ácidos voláteis quando a pressão parcial do hidrogênio foi

¹Sykes, R. M. (1970) Hydrogen production in the Anaerobic Digestion of Sewage Sludge. Ph D. Thesis, Purdue Univ. Lafayette USA.

²Kaspar, H. F. and Wuhrmann, K. (1978a) Kinetics Parameters and Relative Turnovers of Some Important Catabolic Reactions in Digesting Sludge. Appl. Environ. Microbiol., 36, 1.

alterada de 0,0001 atm. para 0,001 atm.. Utilizando ácido acético como substrato e reduzindo a pressão de 0,0001 atm. para 0,015 atm., os autores relatam o aumento linear na produção de ácido propiônico. Os autores estimam que a taxa de remoção de hidrogênio em uma boa digestão de lodo, seja somente 1 % do seu valor máximo. Os mesmos autores, Kaspar e Wuhrmann (1978b)³, apud Harper e Pohland (1986), em outro estudo utilizando o ácido propiônico como substrato, verificaram a inibição da degradação desse ácido, para pressão igual a 0,005 atm..

Ao processo anaeróbio que seguem até a metanogênese, acrescenta-se ainda, que o requerimento nutricional além de servir como fonte de energia e de carbono, serve de aceptores para elétrons liberados nas reações de produção de energia.

³Kaspar, H. F. and Wuhrmann, K. (1978b) Product Inhibition in Sludge Digestion. Microbiol. Ecol. 4, 241.

Figura 3.1 : Via da glicólise com a formação do composto de importância estratégica, o Piruvato. Em (6), oxidação e fosforilação com participação do fósforo inorgânico. Em (7) e (10), primeira e segunda reação de formação de ATP por fosforilação em nível de substrato

Esses aceptores são compostos inorgânicos e oxigênio inorgânico combinado (NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-}). A forma como é obtida a energia, com os aceptores inorgânicos de elétrons, caracteriza o mecanismo como Respiração Anaeróbia. De forma geral, o processo anaeróbio não oxidando completamente a matéria orgânica, apresenta rendimento energético baixo. Conseqüentemente há menor reprodução celular, portanto menos lodo. Esse fato é importante nos tratamentos de efluentes.

Outra forma de recuperação de energia liberada no catabolismo sem a intervenção deceptor final e cadeia de transporte de elétrons nas reações de oxidação, é a utilizada nas reações endotérmicas da fosforilação de ADP a ATP. Portanto, a

energia é estocada na forma de fosfato e é chamada de Fosforilação em Nível de Substrato (do inglês SLP) (Figura 3.1). Essa forma de obtenção de energia, nos microrganismos, caracteriza o mecanismo como Fermentação Anaeróbia, sendo o composto Piruvato o pivô do metabolismo.

De acordo com Morris (1985), dos ATPs formados uma parte é aproveitada para a formação de biomassa e a maior parte, se acumulam nos chamados produtos finais da fermentação. Esses produtos finais são formados pela redução de vários metabólitos que fazem o papel de aceptores orgânicos terminais do elétron. Em resumo, no curso da transformação metabólica, um dado metabólito será produzido se for o mais adequado depositário de elétrons. A fermentação homoláctica da glicose, realizada pela maioria das espécies *Streptococcus* e *Lactobacillus*, é um exemplo. Para essa fermentação, focando os estágios da Figura 3.1, cada molécula de glicose é convertida para duas moléculas de piruvato. Entre os metabólitos formados estão dois substratos formados pela reação SLP. A reação de geração de ATP, catalisada por enzimas, é a chave da reação de conservação da energia livre, dessa fermentação. Ela produz 4 mols de ATP; resultando em produção líquida de 2 mols de ATP, dado o consumo de 2 mols no início, com a glicose. É importantíssimo o estágio da desidrogenação do gliceraldeído 3-fosfato, com o suprimento de fosfato inorgânico para produzir o primeiro dos substratos da fosforilação em nível de substrato (SLP). Essa reação utiliza o NAD^+ comoceptor de elétrons e, a manutenção da fermentação, depende do NADH^+ produzido para a constante regeneração do NAD^+ . Na sequência, na parte específica da fermentação homoláctica, ocorre a redução de duas moléculas de piruvato para duas de lactato. A Figura 3.2 demonstra a inflexibilidade da dependência de NAD^+ , na fermentação homoláctica da glicose.

Figura 3.2: Fermentação homoláctica da Glicose via Embden-Meyerhof, destacando a junção do doador primário de elétron (Triose fosfato) e o aceptor terminal (Piruvato), (Morris, 1985).

Com relação indireta à produção de AGVs, o autor ainda contrapõe a rígida rota metabólica homoláctica à flexível fermentação com ramificações de rotas, levando a diferentes produtos. Cada ramo, pode ou não ser associado com a produção de um determinado substrato (substrato, como tal, por ser utilizado em reações intermediárias) pela reação de fosforilação em nível de substrato ou aceptor de elétron. Uma fermentação com essas características fornecerá uma mistura de produtos finais em proporções variadas, dependendo das condições ambientais e das culturas. Em vista disso, deve haver um autocontrole ditado pelas populações ativas, em competições. Dessa competição, a população que sobrepor, regula a destinação da rota para uma dada ramificação. Acrescentando ainda que, ocorrendo dessa forma, a conservação da energia livre (produção de ATP / mol substrato), pode ser ajustada à necessidade das condições do crescimento prevaiente. A Figura 3.3 oferece mais claramente a posição de pivô, do piruvato, cujo destino possibilita as diferentes ramificações que ocorrem em fermentação de bactérias, com glicose.

Figura 3.3: Diferentes ramificações que o piruvato possibilita, na fermentação da glicose por várias bactérias (Morris, 1985).

A simplificação dos nove estágios do processo anaeróbio completo, reconhecidos por Harper e Pohland (1986), para somente os dois primeiros, com grupos específicos de microrganismos trabalhando para a transformação em produtos que são de interesse, como a série dos ácidos graxos voláteis (AGV_s), são suficientes. A produção desses ácidos caracteriza o meio fermentativo, sendo, portanto, comumente chamada de fermentação ácida.

3.2 Produção de AGV_s em reatores anaeróbios

As informações obtidas na literatura sobre produção de AGV_s, são realizadas em reatores com diferentes configurações. Na maior parte desses estudos são utilizado meios de cultura com altas concentrações de matéria orgânica. Isso é justificado pelo objetivo de se obter combustível (CH₄ ou H₂) ou um produto químico (ácidos graxos, por exemplo) a partir de uma nova fonte, em condição economicamente competitiva com o existente no mercado e proveniente da fonte tradicional. No entanto, são raros os trabalhos que enfocam a obtenção desses subprodutos a partir realmente de águas residuárias ou com meios sintéticos que simulem pelo menos as cargas orgânicas comumente encontradas em águas industriais.

Com o mesmo objetivo, grande parte dos trabalhos de pesquisa já realizada utilizam como inóculo prioritariamente o microrganismo de linhagem pura ou, em poucos casos, o inóculo é uma população mista de microrganismos. Entretanto, alguns dos ácidos voláteis ou seus próprios metabólitos, em determinados teores, causam inibição da atividade celular pelo efeito de toxicidade ao microrganismo. Nesses casos, as pesquisas se dirigiram para a solução com as denominadas fermentações extrativas. A técnica se verifica com o uso de um extratante adequado, que pode ser um solvente orgânico aderido em suportes apropriados e diretamente em contato com o meio fermentativo (fermentação extrativa *in situ*). A *ex situ*, o sistema extratante se localiza em linha, em operação contínua, podendo ou não retornar com a totalidade ou parte do refinado da extração para o biorreator. O retorno do refinado semi ou totalmente esgotado nos AGV_s para o biorreator, além do reaproveitamento de parte do substrato, exerce efeito de diluição dos níveis tóxicos dos ácidos dentro do fermentador.

Na década de setenta surgiu o conceito de reator de duas fases para os tratamentos anaeróbios, consistindo num reator acidogênico e o seguinte metanogênico. Os estudos de Lettinga *et al.*, (1980), com reator UASB inoculado com lodo e operando somente no estágio da fermentação ácida e em alta carga, obteve significativos resultados na produção de AGV_s os quais reforçavam o conceito de fases.

Ao estudar o processo de digestão anaeróbia de fase única, utilizando proporções conhecidas de bactérias acidogênicas e arqueas metanogênicas, previamente imobilizadas separadamente em gel agar, Del Nery (1993) produziu o lodo acidogênico e metanogênico necessário para esse estudo em sistema de digestão de duas fases. Com base em contagens, no lodo acidogênico, estimou-se a presença de 10⁴ bactérias / ml

formadoras dos ácidos propiônico, butírico e valérico e 10^8 bactérias / ml, formadoras do ácido acético. Ao contrário do sistema em fase única, o reator acidogênico suportou maiores concentrações de glicose (2 a 8 g/l), produzindo maiores concentrações de AGVs nas maiores concentrações de glicose. O mesmo autor, em outra série de experimentos, aumentou a concentração do lodo acidogênico imobilizado. Como resultado, o substrato e o pH apresentaram valores bem abaixo que os outros ensaios, no decorrer do tempo de digestão. A concentração do ácido propiônico, ao contrário, aumentou.

Nas citações que seguem, os AGVs foram obtidos em teores relativamente elevados, os quais compreendiam valores entre 3 a 5 % de ácidos voláteis totais (AVTs), no efluente. Inoculando os meios que continham resíduo da moagem do trigo, hidrolisado ou, em outro estudo o soro de leite, com líquido de rumem de boi, Mustafa (1999), produziu os AGVs que foram extraídos descontinuamente do caldo fermentado. Em fermentações com cultura pura e em diferentes sistemas, foram produzidos os seguintes ácidos voláteis: ácido propiônico (Lewis e Yang, 1992), em reator vertical com fluxo ascendente e utilizando como suporte da biomassa tiras retorcidas de toalha de algodão; ácido acético (Busch *et al.*, 1982), em fermentador contínuo com biomassa suspensa; ácidos propiônico e acético (Ozadili *et al.*, 1996), em batelada alimentada; ácido hexanóico (Roddick e Britz, 1997), em reator em batelada com agitação. A produção de acetato (Parekh e Cheryan, 1994) foi obtida em fermentador operado em batelada, agitado e com reciclo da biomassa favorecido por sistema de membrana filtrante, externo ao reator.

Outras informações são de trabalhos com diferentes objetivos, fornecendo aspectos de interesse. Barboza (2002), estudou o efeito da temperatura (15°C, 20°C e 25°C) na digestão anaeróbia de esgoto sintético, em reatores horizontais, incluindo um reator sem suporte para a biomassa e operando na fase ácida. Obteve resultados da eficiência de remoção de DQO, para as três temperaturas, ao redor de 50 %. A eficiência das reações de hidrólise, sobre o material particulado da alimentação, à temperatura de 15°C foi de 79 %, à 20°C e 25°C ficou entre 65 e 70 %. Os AGVs, dado o baixo teor de material carbonáceo na alimentação e menor em carboidratos, apresentou o melhor teor em AVTs, à temperatura de 20°C, com 81 mg.l⁻¹. Negri *et al.*, (1993), propôs um modelo matemático para um reator *plug-flow* simulando a produção de AGVs, com alternativa para a reação hidrolítica e considerando o efeito da metanização. O reator em escala industrial, sem suporte de biomassa, foi operado com

resíduo de frutas e vegetais nas concentrações de SSV e SV insolúveis de 17 g.l^{-1} para cada um e reciclando o efluente inicial com relação adequada até o esgotamento dos SSV. Concluiu-se que o pH e o tempo de retenção de sólidos (TRS) são os parâmetros mais importantes. O reciclo foi negligenciável para a produção dos AGV_s. Considerou o arranjo do sistema, como um comportamento de reator *plug-flow*, ótimo para aquela alimentação.

Os recentes estudos de obtenção do gás hidrogênio de fontes renováveis, oferecem as informações mais relevantes para a produção dos AGV_s. A produção do hidrogênio está intimamente relacionada à concentração de ácidos voláteis e, segundo essas pesquisas, a maior produção H_2 coincide com os maiores teores de ácido butírico no efluente.

Nesses estudos foi verificado o comportamento de diferentes configurações de reatores e diferentes alternativas para o sistema. Usando glicose como substrato ($7,0 \text{ g.l}^{-1}$) em fermentador agitado e cultura mista, Fang e Liu (2002) estudaram o efeito do pH na faixa de 4,0 a 7,0, obtendo concentração de AGV_s na faixa de 1600 mg.l^{-1} com os maiores teores dos ácidos butírico e capróico na faixa de pH 4,0 a 5,0 e, acético e propiônico na faixa 6,0 e 7,0.

Nas referências que seguem, o substrato utilizado nos estudos foi sacarose na concentração de $17,8 \text{ g.l}^{-1}$. No estudo da produção de H_2 em reator UASB, Chang e Lin (2004) usaram lodo bruto adaptado como inóculo e os principais AGV_s obtidos foram o butírico e o acético. Lin e Lay (2004a), estudando o efeito da concentração de carbonatos e fosfatos em reator de mistura, inocularam-no com lodo adaptado no qual havia predominância da espécie *Clostridia*. Obtiveram teores de AGV_s totais entre 7 e 8 g.l^{-1} , predominando ácido butírico com 4 a 5 g.l^{-1} . Os mesmos autores, Lin e Lay (2004b), estudaram a influência da relação carbono/nitrogênio (C/N) na alimentação de um reator agitado e operado em batelada, utilizando lodo bruto adaptado com predominância de *Clostridium pateurianum* como inóculo. Os autores observaram a influência dessa relação nos teores dos ácidos acético e butírico. Nesse estudo, o pico de produção do H_2 ocorreu quando da maior produção de ácido acético e propiônico. Em outro trabalho, usando o lodo bruto com o predomínio de *Clostridium pateurianum*, Chang *et al.* (2002) estudaram três tipos de suportes: bucha (esponja), argila expandida e carvão ativado. O reator vertical de leito fixo com fluxo ascensional e argila expandida demonstrou, com a diminuição do tempo de retenção hidráulica (TRH) de 2 para 0,5 hora, elevação do teor de ácido propiônico e gás CO_2 e os teores dos ácidos,

acético e butírico, permaneceram inalterados. O suporte de carvão ativado, nas mesmas condições e nessa faixa de TRH, apresentou a maior produção de H_2 e de ácido butírico.

Em 1994, no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP, Zaiat *et al.*, (1994), baseado em diferentes configurações de reatores e seus desempenhos, propuseram uma nova configuração de reator para tratamento de águas residuárias, visando o aumento da relação do volume útil sobre o volume total, reduzindo o volume da separação dos gases. Essa configuração apresenta fluxo horizontal do líquido e espuma de poliuretano para imobilização da biomassa, com o gás escoando no sentido radial enquanto o líquido escoava no longitudinal. O novo projeto incorporou características hidrodinâmicas para que o fluxo fosse aproximado ao padrão de um plug-flow. Atualmente esse novo conceito é denominado Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo – RAHLF (Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Biomass -HAIB-Reactor). O desempenho desse reator foi testado, em escala de bancada, no tratamento de água residuária da indústria de papel reciclado (Foresti *et al.*, 1995), em condições similares ao UASB que operava naquela indústria. Os resultados dos dois reatores foram similares na eficiência de remoção da DQO, entretanto, é destacada a alta estabilidade operacional do RAHLF e a adequação da espuma de poliuretano para a imobilização da biomassa. Após o estudo de desempenho, o projeto foi analisado em bases racionais (Zaiat *et al.*, 1997), com os estudos da caracterização hidrodinâmica, lavagem de células da matriz de poliuretano, transferências de massa da fase líquida e intrapartícula e a estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos.

Há muito tempo a imobilização da biomassa nos reatores adquiriu sua importância. Desde então, diferentes tipos de materiais foram utilizados na imobilização (Bryers e Hame, 1988), entretanto, o desenvolvimento das células não depende somente do material e do tipo do suporte. Os suportes porosos são preferíveis para maior e melhor retenção (Yee *et al.*, 1992), considerando-se a área superficial total e o volume total dos poros. A argila expandida tem sido utilizada em alguns estudos de imobilização, em comparação com outros materiais. Recentes estudos comparam esse material com outros suportes. Chang *et al.*, (2002), em seus estudos concluíram que a melhor aderência de biomassa foi obtida para o carvão ativado e argila expandida. Entre os dois o carvão ativado demonstrou melhor quantidade e aderência de biomassa e maior produção de H_2 . Entretanto, o carvão ativado tem seu custo relativamente elevado.

Em outro estudo (Ortega *et al.*, 2001), o direcionamento foi para a avaliação dos

tipos de microrganismos anaeróbios que aderiam preferencialmente sobre variados suportes. Espumas cerâmicas foram produzidas a partir de alumina e caulinita, materiais em que predominam cargas positivas e negativas, respectivamente, na faixa de pH 7 e foram comparadas a outros dois materiais, a argila expandida e a borracha de etileno-propileno (EPR). Todos os materiais foram submetidos a ciclos de testes similares em reator diferencial e comparados quando da alimentação com esgoto sanitário sintético. O estudo e as conclusões levaram em consideração as características físicas de cada material, quanto aos tipos de densidades, porosidade aparente, tamanho médio dos poros, a permeabilidade e o potencial zeta. Os autores concluíram que a quantidade de biomassa imobilizada foi maior nos suportes mais porosos e com maior tamanho de poros. Desse modo e seguindo a seqüência de poros das matrizes, a maior retenção celular ocorreu para a espuma cerâmica de alumina, seguida pela espuma cerâmica de caulim, pela de EPR, e por último pela argila expandida. O tipo do poro também afetou a colonização, visto que, materiais com poros fechados foram colonizados apenas na superfície, enquanto que os materiais com poros abertos e interconectados o fizeram também no seu interior. Ainda mais, para a argila expandida, foi a menos eficaz na retenção celular da maioria das espécies de bactérias envolvidas na degradação do esgoto (metanogênicas), pois houve predominância de bactérias filamentosas (provavelmente acidogênicas) neste material, comprovando elevado potencial zeta. Algumas das características físicas e o potencial zeta da argila expandida foram determinados pelos autores. O resultado é apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Algumas características físicas da argila expandida (cinasita), Ortega *et al.*, (2001)

Característica	Valor
Densidade real (g/cm ⁻³)	1,74
Densidade aparente (g/cm ⁻³)	1,06
Porosidade aparente (%)	22,86
Diâmetro médio do poro (µm)	0,19
Potencial Zeta em água deionizada (mV)	26,0 ± 0,5

Não obstante as conclusões obtidas com a utilização da argila expandida, deve ser considerado que o sistema estudado continha população mista de microrganismo com a presença indispensável das metanogênicas e com alimentação contendo variedade

de fontes de carbono. A aplicação desse material poderá atingir níveis satisfatórios em outros sistemas que não exige os mesmos requerimentos. Soma-se ao fato de ser um material de alto consumo na construção civil e, portanto, de custo não muito elevado.

3.3 Extração dos AGVs por resina de troca iônica e por solventes orgânicos

3.3.1 Aspectos gerais sobre extração de AGVs

As mais variadas fontes de informações indicam como aspecto comum, as diferentes dificuldades na separação de compostos orgânicos de caldos de fermentações. A publicação de Playne (1985), apesar de não ser tão recente, permanece como básica nesses aspectos, especificamente para recuperação e purificação de ácidos. O autor observa que a necessidade de energia e as análises econômicas têm indicado que a separação dos produtos é o estágio mais oneroso do processo de produção de compostos químicos e combustíveis líquidos. Para obtenção de produtos como etanol, acetona e butanol, a destilação pode ser usada devida a suficiente diferença na volatilidade entre esses produtos e a água. Esse não é o caso dos ácidos acético, propiônico e butírico, os quais se encontram ionizados em pH próximo do neutro, sendo, portanto, não voláteis. Outro problema enfrentado para separação de ácidos graxos voláteis é a complexidade do caldo da fermentação, o qual pode conter biomassa, sais inorgânicos, colóides, compostos orgânicos não eletrólitos.

Playne (1985) refere-se às técnicas físicas e físico-químicas, propostas há muitos anos para separação dos AGVs, tais como: separação dos sais dos ácidos pela evaporação do caldo da fermentação e subsequente transformação para ácido livre, seguindo-se com destilação com acompanhantes como o butanol, acetona, etilacetato e, em seguida, extraíndo com solventes orgânicos e finalizando com a destilação; precipitação de sais dos AGVs; uso de um “salting out” para a separação dos ácidos propiônico e butírico do ácido acético. É importante ressaltar que a precipitação de sais dos AGVs não é praticada porque a maioria deles é solúvel, exceto os sais de prata e butirato cúprico e que o método “salting out” envolve um grande volume de evaporação, acidificação e por fim o uso do “salting out” como o sulfato de sódio ou o benzeno, para expulsar o ácido butírico e a esterificação dos AGVs e posterior destilação.

As técnicas mais modernas, segundo o mesmo autor, envolvem a extração com solventes orgânicos e a técnica com membranas. É feita referência aos últimos

extratantes orgânicos desenvolvidos, nos quais a reação química com os ácidos são mais fortes e complexos associados são formados. Os solventes orgânicos mais modernos citados são aminas de cadeia longa e aos fosforados, tributil fosfato e o óxido de trioctil fosfina.

Sanderson *et al.* (1978)⁴ e Levy *et al.* (1981)⁵ apud Playne, (1985), trabalhando no grupo de pesquisa para produção de combustível líquido, em projeto da empresa Dynatech R/D Company, utilizaram o querosene para extrair os AGV_s, indicando-o como eficiente para extração do ácido butírico ou outro de cadeia mais longa. No entanto, as concentrações do ácido no caldo fermentado, nessa referência, situam-se entre 10 a 20 g.l⁻¹, portanto, passível de se utilizar o querosene.

Sobre a técnica com membranas, Playne (1985) destaca a ultrafiltração para contornar imprevistos e problemas de emulsificações quando da extração dos ácidos com solventes orgânicos. Nessa época, estavam sendo desenvolvidas membranas seletivas para ácidos de cadeia curta, com diversas funções: separadora de água; membranas de eletrodiálises ou como as do tipo contendo um meio de transporte (suporte para extratante ou transporte acoplado) e ainda as hidrofóbicas. As vantagens da eletrodiálise é que há geração de NaOH que pode ser reutilizado no controle do pH da fermentação. Além disso, se o sistema de eletrodiálise for essencialmente com membranas de troca iônica, a alimentação pode conter os sais de sódio dos ácidos. Mas a desvantagem do sistema é que os cátions e ânions do meio são separados e reciclados ao fermentador e o sistema de membranas requer considerável consumo de energia elétrica.

As membranas do tipo que contém um meio de transporte (suporte para extratante ou transporte acoplado) têm seu princípio de operação análogo ao da extração com solvente. As membranas de micro-poros não são duráveis e estavam, na época, sendo substituídas por membranas homogêneas, as quais possuem uma estrutura semi-sólida, resultando em baixos coeficientes de permeabilidade quando comparadas com as anteriores. Esse problema pôde ser resolvido com a fabricação de membranas delgadas (semi-sólidas e a trama polimérica mais aberta) e, quando necessário, impregná-las como um suporte poroso. O exemplo é a membrana de cloreto de polivinil, no qual são incorporados transportadores seletivos para ácidos como o TOPO (Óxido de Trioctil

⁴Sanderson, J. E., D. L. Wise and D. C. Augestein (1978) Organic chemical and liquid fuel from algal biomass. Biotechnol. Bioeng. Symp. Ser., 8, 131 – 151.

⁵Levy, P. F., J. E. Sanderson, R. G. Kispert and D. L. Wise (1981) Biorefining of biomass to liquid fuel and organic chemical. Enzyme Microb. Technol., 3, 207 – 215.

Fosfina) ou aminas de cadeias longas. Essa técnica, atualmente com algumas referências na literatura, é citada neste projeto eventualmente como “suporte embebido com solvente orgânico”. Sobre membranas de eletrodialise e sobre os sistemas de membranas portadoras de meio de transportes, são poucas as informações sobre avaliações práticas até aquela época.

Quanto aos processos de produção industrial, corrente na época, ainda segundo Playne (1985), os ácidos propiônico e butírico eram produzidos pelo processo oxo e o de oxidação em fase líquida, a partir de propano e butano. O processo oxo foi racionalizado por meio de novos catalisadores e abaixamento da pressão do sistema, propiciando a produção anual de 67 mil toneladas de ácido propiônico, a partir do etileno e através do aldeído propiônico. O ácido butírico é produzido por processo similar, a partir do propileno e através do aldeído isobutírico. Através do processo de oxidação em fase líquida de hidrocarbonetos parafínicos de cadeia curta, em alta temperatura e pressão, obtém-se, principalmente, ácido acético e uma pequena porcentagem de ácido propiônico. Entretanto, naquela época, ao redor de 30% do ácido propiônico era produzido por esse último processo.

Por outro lado, há informações interessantes e mais recentes na literatura sobre a separação industrial de ácidos carboxílicos e aminoácidos, em termos genéricos e sem citação de algum AGV, por dois conhecidos métodos industriais; a extração líquido-líquido e a separação por membranas. Os autores Eyal e Bressler, (1993), incluem, entre esses dois métodos o das membranas líquidas pelas várias vantagens apresentadas na recuperação de classes de compostos, como os ácidos carboxílicos e os aminoácidos. Os autores informam que as membranas líquidas apresentam seletividade mais alta do que a conseguida pelos outros métodos de separação, economia sobre o custo de energia para obter o produto final, altas produções, instalações compactas e baixo capital e custo de operação. Ainda, dentre as vantagens da membrana líquida sobre a extração líquido-líquido, pode-se citar a simplicidade operacional em etapa única, em contraste com a extração líquido-líquido que necessita de alcalinização/acidificação, separação de fases e as quebras das formações de hidrólises e emulsões. Os mesmos autores, Eyal e Bressler, (1993), informam que em determinadas técnicas com membranas líquidas é muito grande a taxa de transferência de massa, devido a grande superfície útil. Por exemplo, para o ácido cítrico conseguiu-se uma velocidade de produção de aproximadamente $1 \text{ g.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$. Esses autores também informam que a concentração típica dos produtos no caldo da fermentação, encontra na faixa de 15 a 150 g.l^{-1} .

As informações objetivas sobre produção de AGVs e, especificamente, as suas extrações e concentrações, constam de uma série na literatura, nas quais, os autores consideram a viabilidade e economicidade do processo através da obtenção das mais altas concentrações dos AGVs no efluente. Conseqüentemente, ao visar esse objetivo, concorrem com o problema natural no desenvolvimento microbiológico do sistema, provocado pela toxicidade dos altos teores dos ácidos voláteis às bactérias específicas que os produzem. Contornar essa barreira é tarefa obrigatória e natural nesses processos. A solução imediata para contorná-lo, é retirar determinada quantidade do ácido volátil produzido, mantendo o sistema fermentativo em concentração do ácido abaixo do nível de toxicidade. Isso é obtido, geralmente, pelos métodos de extração com solventes orgânicos e o de membranas, aplicados ao sistema fermentativo nas técnicas, *in situ* ou *ex situ*. Os sistemas fermentativos assim estabelecidos são denominados de fermentação extrativa.

3.3.2 Extração dos AGVs por solventes orgânicos

Resíduo da moagem de trigo, sólido ou hidrolisado, e em outro o soro de leite, foram utilizados em fermentações para a obtenção de AGVs por Mustafá (1999). Na extração dos ácidos ficou evidenciado o melhor sistema para a extração, quando se utilizou o composto orgânico fosforado, Óxido de Tri-n-Octil-Fosfina (“TOPO”) a 20% em diluente querosene, na relação solvente orgânico diluído / Efluente (do reator) (S/E_f) 1:1 a 30°C, em 120 rpm por 2 horas. Foi investigada, também, a capacidade de extração do diluente puro (querosene), sobre o refinado aquoso da primeira extração com o sistema extratante anterior. Foi observada uma contribuição de cerca de 22% de extração dos AGVs com o querosene, a ser somado ao bom resultado obtido com o sistema do “TOPO” diluído. O autor atribuiu aos ácidos de maior cadeia a recuperação dos AGVs com o querosene.

Um processo de fermentação extrativa foi desenvolvido para produzir propionato, de lactose (Lewis e Yang, 1992). Dois sistemas foram utilizados, *in situ* e *ex*

situ, ambos utilizaram Alamina 336 (tri-octil/decilamina), 40% em peso, em 2-octanol. A toxicidade exercida pelo solvente/diluyente sobre a bactéria foi verificada. Com o sistema de extração *in situ*, a produtividade do reator foi baixa. Com o sistema *ex situ* ficaram demonstradas as vantagens da fermentação extrativa sobre o sistema fermentativo convencional. O ácido propiônico foi re-extraído com pequena quantidade de uma solução alcalina. Os autores não fazem nenhum relato de prévia eliminação da biomassa para ser contactado com o solvente.

A produção dos ácidos propiônico e acético foi comparada em dois sistemas de fermentação, a convencional com a extrativa *ex situ* (Ozadali *et al.*, 1996). Na fermentação extrativa *ex situ* foram estudados dois sistemas de membranas, membrana líquida em suporte plano embebida em óxido de tri-n octilfosfina (“TOPO”) 10%, dissolvida em n-decano e a extração por membrana de fibra oca, também embebida em “TOPO” 20%, dissolvida em querosene. A re-extração dos ácidos foi efetuada com NaOH.

Na produção de ácido propiônico por fermentação extrativa foi estudada a seleção do diluyente para o solvente orgânico Alamina 304-1 (trilauriamina) (Gu *et al.*, 1998). Os diluentes testados foram: 2-octanol, 1-dodecanol e witcohol 85 NF (oleyl alcohol). O sistema extratante Alamina 304-1, 30 a 40% em 2-octanol demonstrou o maior coeficiente de partição, mas foi o sistema mais tóxico para as bactérias. O diluyente foi satisfatoriamente substituído pelo witcohol 85 NF. A recuperação do ácido propiônico do solvente orgânico foi realizada por destilação a vácuo, obtendo-se como resíduo o solvente orgânico adequado para novamente ser o extratante.

Outras fontes de informações sobre extração líquido-líquido foram importantes por fornecer embasamentos genéricos, conforme as referências seguintes. Marcus (1962) apresenta considerações gerais e sistemas de extração de íons por solventes. Yang *et al.* (1991) avaliaram o efeito do pH na extração de ácidos carboxílicos com Alamina 336. Li *et al.* (2002) estudaram o equilíbrio líquido-líquido da série dos ácidos graxos voláteis com o extratante tri-octilamina em vários diluentes. San-Martin *et al.* (1992), estudaram a extração de ácido láctico (40 g.l⁻¹) de solução sintética impurificada com lactose (9 g.l⁻¹) e cloreto de sódio (3,5 e 5,0 g.l⁻¹), com solvente orgânico Alamina 336 com várias diluições em Tolueno. Os autores concluíram que a extração do ácido láctico não foi influenciada pela lactose, mas o conteúdo de cloreto de sódio influiu, diminuindo a extração desse ácido. As re-extrações do ácido láctico foram efetuadas com solução de NaOH.

Yabannavar e Wang,(1991) apresentam um processo de fermentação extrativa *ex situ*, para produção contínua de ácido láctico com Alamina 336 diluída em oleyl álcool. No sistema apresentado, ao fermentador é acoplado, em linha, um misturador para o solvente orgânico e o caldo, seguido de um decantador de fase. O refinado aquoso retorna ao fermentador. Ocorre a formação de emulsão no sistema orgânico-aquoso, que é contornada pela exata proporção dos volumes da entrada (orgânico) e saída (retorno do refinado) no extrator. Dessa forma pôde-se favorecer o controle do melhor pH no fermentador e no extrator, em concentrações adequadas de ácido láctico não tóxico e ainda, perto de 30% do ácido permaneceu não dissociado. Nesse sistema, a biomassa da fermentação foi imobilizada em k-carragena, obtendo-se o caldo da fermentação para a extração na forma de gel. O caldo com a biomassa na forma de gel, tem seu crescimento irrelevante desde que se trabalhe estritamente dentro das condições adequadas. Desta forma, evita-se os problemas maiores de emulsão, na etapa da extração. As re-extrações do ácido láctico foram praticadas tanto por solução alcalina de NaOH, como por solução ácida de HCl.

As referências seguintes são sobre o vasto trabalho com o extratante amina terciária, Alamina 336, na extração de ácidos carboxílicos, em diferentes linhas de estudo: Poole e King (1991) avaliaram a re-extração de ácido carboxílico com amina terciária volátil, a trimetilamina (TMA). Tamada e King (1990a) estudaram a extração de ácidos carboxílicos considerando o efeito da temperatura, do processo e, estudo específico da co-extração de água (pela solvatação) pelo solvente orgânico com diferentes tipos de diluentes. Tamada e King (1990b) abordaram a interação química que ocorre quando da extração de ácidos carboxílicos com aminas, enquanto que Tamada *et al.* (1990) analisaram o equilíbrio e lei da ação das massas quando da extração de ácidos carboxílicos com aminas.

Inúmeras são as patentes requeridas sobre produção, extração e concentração de ácidos carboxílicos, com extratantes orgânicos, nas quais, incluem-se também para os ácidos graxos voláteis.

Qualquer que seja a técnica usada na extração líquido-líquido com solventes orgânicos, a efetiva seleção do solvente é controlada por alguns fatores. De acordo com Thornton, (1992), ele deve ser quimicamente estável, ter baixa toxicidade, não ser corrosivo, apresentar baixo custo e ser facilmente recuperável. Acrescentam-se outros fatores de importância como, seletividade favorável e uma alta capacidade solvente (ou poder solvente). Alta seletividade não implica em poder solvente e vice-versa. O último requisito para o solvente, é a quantidade perdida na fase refinada que deve ser tão

pequena quanto possível.

São escassas as informações sobre o preparo da solução efluente das fermentações, com a finalidade de eliminar a biomassa, para sua utilização como alimentação nos processos de extração dos ácidos, especialmente a extração líquido-líquido. Na literatura revisada, as poucas citações sobre essa etapa foram com utilização de centrifugação e, nesses casos, os volumes tratados foram de alguns mililitros. Referência sobre membranas ultrafiltrantes para essa finalidade foi citada, no entanto, exemplos práticos não estão relatados. Chen e Lee (1997) utilizaram, *in situ*, membrana de fibra tubular, micro-porosa e hidrofóbica, auxiliada por Alamina 336, para separar a biomassa e extrair o ácido láctico.

3.3.3 Extração dos AGVs por resina de troca iônica

O método com resinas de troca iônica para a extração, ou concentração ou purificação dos AGVs não está extensivamente relatado na literatura. Em um dos poucos trabalhos encontrados, Roddick e Britz (1997) encontraram uma lacuna nos estudos de fermentações extrativas, com a utilização desses polímeros para troca de cátions e ânions, rebaixando o teor e a toxicidade do principal constituinte de interesse; o ácido hexanóico. Bu'lock e Kristiaansen (1987) indicam a troca iônica ou extração por solvente para a recuperação de ácido láctico de fermentações em que o substrato é muito impuro, dando como exemplo, a vinhaça de beterraba. Playne (1985) sugere o ajuste da fermentação para pH ácido com o uso, *in situ*, de resina de troca iônica – catiônica (H^+). Por outro lado, a acidez podia ser diminuída pela remoção dos ácidos com uma resina apropriada. Infelizmente, nos dois casos a capacidade de troca da resina foi rapidamente diminuída pela presença de colóides e, também, pelos outros íon (ânions inorgânicos) que competem com os ácidos orgânicos. Kawabata *et al.* (1981)⁶ apud Playne, (1985) reportam o uso de alguns adsorventes para os ácidos, acético, propiônico e butírico, comparando-os às resinas IRA 400 e IRA 45. Na mesma referência, é dito que a utilização de membranas homogêneas de troca aniônica é um modo possível para contornar problemas com a interferência de colóides, mas requer consideráveis pesquisas e desenvolvimentos.

O método da resina de troca iônica apresenta alta capacidade de separação entre compostos químicos vizinhos, em uma série de espécies de características e comportamentos semelhantes. Demonstra essa capacidade de separação muitas vezes aumentada quando se trata de espécies química diferentes. Em todos os casos, a troca iônica se verifica levando em consideração a valência do íon e o tamanho do raio iônico hidratado. Devido a essas propriedades, o método tem sido utilizado para o chamado polimento de compostos químicos, quando se encontram altamente concentrados, especialmente para a eliminação de impurezas presentes em baixíssimos teores (traços), dotando o produto com a qualidade de alta pureza. A propriedade de extrair compostos presentes em baixos teores faz da resina de troca iônica um extratante eficiente, contudo, pode deixar dúvidas quanto a produtividade. A aplicação como polidor de compostos verifica-se após a obtenção de um produto, em que a concentração e pureza, foram conseguidas com o processo anterior na sua máxima eficiência. Todavia, a exemplificação dessas propriedades do método, para com os AGVs, também não foi encontrada na literatura.

Como referência genérica à adoção dos estudos, teóricos e práticos, para a extração dos ácidos voláteis com resina de troca iônica, o embasamento foi com (Kunin, R., 1964), (Kunin, R., 1966), os conhecimentos acadêmicos com base em (Abrão, A., 1972), os conhecimentos práticos (Leite, 1976), as instruções de operação (Hohm and Haas, 1995), dados sobre resina (Dowex - Product Information, 2003) e as informações verbais de fornecedores.

3.4 Considerações finais

Ficou claro, na revisão bibliográfica, o predomínio de fermentações, para a obtenção dos AGVs, com biomassa suspensa em configurações de reatores em batelada. Outras poucas configurações também foram adotadas e, eventualmente, com suporte para imobilização da biomassa. A utilização do suporte justificava-se mais pelo aumento da biomassa ativa, já que o

⁶Kawabata, N., J. I. Yoshida and Y. Tanigawa (1981) Removal and recovery of organic pollutants from aquatic environments. 4. Separation of carboxylic acids from aqueous solution using crosslinked poly (4-vinilpyridine). Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. , 20, 386 – 390.

microrganismo era de linhagem específica para a produção de determinado ácido volátil, portanto, com atividade característica na fermentação ácida. Quando não, o inóculo era proveniente de fermentações semelhantes anteriores e eram adaptados para a utilização no estudo. Qualquer que fosse o sistema escolhido, o ponto comum era o de proporcionar um meio fermentativo com capacidade de degradar substrato em altas concentrações para a produção de caldos com teores elevados em AGVs.

A fermentação extrativa *in situ*, utilizando membrana somente ou associada a um extratante orgânico, requer estritamente uma fermentação suspensa. A fermentação *ex situ*, em sistema de extração idêntico, pode admitir tanto o leito fixo ou a biomassa suspensa.

O contorno geral do atual estudo fica situado em escolhas opostas a essas informações. Ele tem como finalidade tratar águas residuárias industriais em geral, que invariavelmente apresentam ânion de algum dos principais ácidos comumente utilizados em processos químicos; daí a presença artificial do ânion sulfato na alimentação das soluções utilizadas nas extrações, em verificação de interferências. Quanto a água residuária urbana, em geral se apresentam com baixos teores de matéria orgânica e, conseqüentemente, produzem baixos teores de AGVs. Dessa forma, justifica-se adotar um suporte com a biomassa aderida em leito fixo. A escolha do suporte que demonstra habilidade para o desenvolvimento de culturas de microrganismos acidogênicos ou, o contrário, que não seja favorável ao desenvolvimento de culturas metanogênicas, é preferível. Com esses fatores, fica-se livre para a escolha da configuração do reator.

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo foi concebido, estudado as suas características operacionais e testado no tratamento de diferentes águas residuárias. Tem-se, então, conhecimento dos estudos em que foi submetido: a concepção, Zaiat (1996); caracterizações e/ou desempenhos, Cabral (1995), Cabral *et al.* (1998), Lima (2001), Sarti (1998), Barbosa *et al.* (2001); testado no tratamento de águas residuárias complexas Foresti *et al.* (1995) e compostos recalcitrantes, Rojas, (2001), Damianovic, (1997). A sua configuração dotada de várias saídas de gases na parte superior e com vários pontos de amostragens na lateral, com escoamento aproximado ao regime “*plug-flow*” cria expectativas de maior flexibilidade no estudo da fermentação ácida, com a possibilidade de obtenção de maiores informações. É indiferente a recuperação dos AGVs realizadas descontinuamente no efluente. Mas com o processo em linha, contínuo, a posição horizontal do reator poderá contribuir no projeto do equipamento. O sistema operacional adotado para o atual projeto, além de apresentar todas as variáveis intrínsecas ao metabolismo de produção de AGVs, contém outras, como as inerentes à qualidade do inóculo, ao suporte, ao reator e a característica da operação de controle adotada para o sistema em geral. Diante de tantos fatores de influência em um sistema inédito, a escolha de uma água residuária sintética oferece mais segurança quando da análise desse sistema complexo. São escassas as referências encontradas na literatura sobre o preparo do líquido efluente do reator. A referência citada, Chen e Lee (1997), usando membrana de fibra tubular, micro-porosa, hidrofóbica, foi aplicada em sistema de fermentação extrativa. Este projeto propõe um tratamento com técnicas convencionais, de baixo custo tecnológico para viabilização econômica e volumes relativamente grandes, visando a ampliação de escala.

As recuperações dos AGVs, pela característica do baixo teor nutricional das águas residuárias a que se destina o estudo, a escolha da técnica de extração por resina de troca iônica é o mais indicado para, com as primeiras operações, extrair e concentrar os ácidos. O método de extração com solvente orgânico pode ser associado, na medida da possibilidade da sua utilização, sobre solução com determinado teor de AGV. As avaliações técnicas esclarecem a viabilidade da operação parcial ou do projeto completo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Concepção geral do projeto

O contorno das operações do projeto está inserido numa aplicação mais abrangente. A Figura 4.1, demonstra um dos direcionamentos possíveis. Nesse contexto técnico, correspondem ao atual projeto de estudo, o tratamento da água residuária em reator acidogênico, posteriormente o tratamento de coagulação com hidróxido de alumínio e as subseqüentes operações de recuperação dos AGVs com resina de troca iônica e com solvente orgânico. O aproveitamentos de outros subprodutos da fermentação ácida, como os gases, compostos químicos e metabólitos, juntamente com os produtos obtidos, como os AGVs, em utilização direta ou reprocessados, comporiam um complexo químico em atendimento às necessidade de reaproveitamento de produtos renováveis e ao desenvolvimento sustentado.

Figura 4.1: Esquema da concepção do projeto

4.2 Descrição geral dos experimentos

O trabalho de doutorado constou de três etapas experimentais básicas, conforme a Figura 4.2. A etapa 1 teve como objetivo a produção dos AGVs em reator horizontal de leito fixo, com a observação do desempenho operacional do sistema. Adicionalmente, subetapas foram realizadas, consistindo na operação do reator para produzir suficiente efluente e, em seguida, seu adequado preparo para eliminação da biomassa, com a finalidade de testá-lo na etapa de extração. A etapa 2 teve como objetivo a extração dos AGVs, por meio de coluna contendo resina de troca iônica e extração com solventes orgânicos. A etapa 3 consta uma sugestão de aplicação do estudo.

Figura 4.2: Fluxograma das etapas experimentais do trabalho de doutorado.

4.3 Sistema experimental da biodigestão

O sistema experimental está representado na Figura 4.3 . A temperatura interna da câmara foi mantida a $30 \pm 1^\circ\text{C}$, por aquecedor termostatizado. A alimentação do substrato foi efetuada por bomba dosadora de deslocamento positivo por diafragma.

Figura 4.3: Representação esquemática do reator anaeróbico horizontal de leito fixo

4.4 Reator anaeróbico horizontal de leito fixo

O reator anaeróbico horizontal de leito fixo (Figura 4.3) foi constituído por um tubo de acrílico com 1 m de comprimento (L) por 0,05 m de diâmetro (D), relação L/D igual a 20, e volume total de 2380 ml, conforme proposto por Foresti *et al.*, (1995). Na lateral, o reator apresenta quatro pontos de amostragens ao longo de seu comprimento, correspondendo aos L/D de 4, 8, 12 e 16 e na parte superior, pontos de escape e amostragem do gás. O volume de gás produzido foi tomado, indiretamente, por um sistema selo hídrico. O volume útil do reator foi de 850 ml, resultando em porosidade de

leito de 36 %, com base em ensaios prévios. O volume destinado à fase gasosa foi de, aproximadamente, 50 ml.

4.5 Material suporte

O reator foi preenchido com partículas não uniformes de argila expandida (cinasita), num total de 1195 gramas, na faixa granulométrica entre 6,3 a 4,8 mm. Algumas características físicas desse material contam na Tabela 3.1 (subitem 3.2), da REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

A análise do material suporte (cinasita) foi realizada por EDX, retirando-se aleatoriamente algumas partículas dos pontos de amostragem lateral do reator. A composição em elementos químicos, em cada local da incidência no volume da esfera (superior, inferior, esquerda, direita e meio), em todas as partículas analisadas, variam em toda a extensão do reator. A Tabela 4.1, indica a faixa de porcentagem em que os elementos químicos se encontram, em ordem decrescente da frequência de detecção e dos seus teores.

Tabela 4.1: Faixa de porcentagens dos elementos da composição de algumas partículas de cinasita analisadas por EDX – Ordem decrescente da frequência e dos teores.

Elemento Químico	Faixa de Frequência
Si (%)	20 a 51
K (%)	5 a 15
Al (%)	7 a 23
Mg (%)	3 a 11
Ca (%)	0,8 a 4
Ti (%)	0,7 a 3
Na (%)	0 a 7
P (%)	0 a 16
S (%)	0 a 7

4.6 Inóculo

O reator não foi inoculado. Inicialmente, foi realizada uma operação intermitente para desenvolvimento natural da biomassa acidogênica, durante uma semana. Procedeu-

se diariamente, uma ou duas vezes, retiradas de 300 ml de efluente pela introdução de igual volume de substrato. Quando o efluente apresentou ligeira turbidez, foi alternado esse retorno, isto é, ora o substrato era o efluente, ora era substrato puro. No final de sete dias o reator apresentou uma turvação de biomassa mais consistente. O ponto de referência essencial para a alimentação contínua foi quando a corrente efluente não apresentou arraste visível de biomassa.

4.7 Água residuária sintética

Por segurança, optou-se por água residuária sintética com concentração relativamente baixa de matéria orgânica. Acima da concentração da maioria das águas residuárias industriais, mas muitíssimo abaixo de outras poucas e das utilizadas na produção de AGVs, referenciadas na literatura.

O biorreator foi alimentado com água residuária composta por glicose como principal fonte de carbono, preparado de acordo com Del Nery (1987). Para melhor manutenção das características do substrato ao longo da operação, alguns procedimentos foram adotados: inicialmente (após 37 dias de operação) o recipiente de água residuária e as mangueiras foram diariamente autoclavadas e, após 126 dias de operação, o procedimento de esterilização foi substituído por lavagens diárias dos recipientes e conexões de vidro com solução

Tabela 4.2: Composição de água residuária sintética a ser utilizada.

Composto	Concentração (mg.l ⁻¹)
Glicose*	2000,0
Uréia	125,0
Sulfato de níquel	1,0
Sulfato ferroso	5,0
Cloreto férrico	0,5
Cloreto de cálcio	47,0
Cloreto de cobalto	0,08
Óxido de selênio	0,07
Fosfato de potássio monobásico	85,0

Fosfato de potássio dibásico	21,7
Fosfato de sódio dibásico	33,4
Bicarbonato de sódio**	0 - 2000,0

*Em um dos experimentos a concentração foi elevada a 4000 mg.l^{-1}

**Concentração variou de 0 a 2 g.l^{-1} ao longo dos experimentos

sulfocrômica. As características da água residuária sintética estão apresentadas na Tabela 4.2.

A facilidade de degradação da glicose impôs a monitoração em mais de um ponto do sistema de alimentação. Assim, as determinações de glicose e DQO, foram efetuadas na água residuária, como: afluente recém preparado, afluente no recipiente de alimentação, afluente na entrada do reator (AF_e) e no efluente do reator (EF). A conversão verificada entre o AF_e e o EF corresponde à real eficiência do reator.

4.8 Sistema de extração

Figura 4.4: Câmara onde foram realizados os experimentos de extrações.

O sistema usado nos testes com a coluna de resina e com os funis de extrações com solventes foi mantido em uma câmara de madeira, conforme Figura 4.4. O interior da câmara foi mantido na temperatura $27,5 \pm 0,5$ °C, por duas lâmpadas de 220 W e um ventilador que mantinha a câmara termicamente homogênea. A alimentação contínua da coluna com resina foi mantida por um depósito de solução, disposto na parte superior da câmara e conectado à coluna. A extração em funis de separação recebia a agitação através de um motor, cuja rotação era controlada através de sistema resistivo.

4.8.1 Coluna contendo resina de troca iônica

O estudo foi realizado em coluna preenchida com resina Dowex Marathon A (Dow Química S/A – Liquid Separation), tipo aniônica, base forte de amina quaternária em gel de divinil benzeno-estireno como matriz. A coluna de vidro, confeccionadas pela Art Glass (São Carlos-SP.), apresentava altura de 800 mm e diâmetro de 25 mm. O leito recheado foi tratado com solução de NaCl 1,0 M e lavagem até ausência de cloreto, ficando, assim, preparada para ser operado na forma (Cl^-) - ensaio C1.

Em outro procedimento semelhante, com 1,5 litro de solução de NaOH - 0,8 M e após, foi percolado suficiente volume de água para lavagem. Essa operação preparou a resina para ser operada na forma (OH^-) na qual se realizou os ensaios C2 e C3. Após as lavagens e nos ensaios, o leito de resina permaneceu com o volume de 300 ml nos ensaios C1 e, 320 ml nos ensaios C2 e C3. A capacidade de troca dessa resina é de 1g de íon por litro de resina. Portanto, nos respectivos volumes verifica-se 0,30 e 0,32 gramas de íons (300 e 320 miliequivalentes). Na superfície do leito de resina havia uma placa de vidro poroso para facilitar o esgotamento máximo de eluentes de diferentes concentrações e evitar a remoção da resina. A alimentação foi feita pelo topo e pela ação da gravidade de forma contínua. Foram monitorados pH e condutância ao longo da operação.

4.8.2 Aparato para extração por solvente

Funis de vidro com agitação mecânica foram utilizados para extração líquido-líquido. Os funis de vidro de 80 mm de diâmetro, 120 mm de altura, torneira de teflon e volume de 500 ml, foram confeccionados pela Art Glass (São Carlos-SP.). Hastes e impelidores foram confeccionadas também em vidro. A temperatura da câmara, onde se localizava o sistema de extração, foi mantida entre $27,5 \pm 0,5$ °C. Dois extratantes foram testados e pertencem ao grupo das aminas terciárias alifáticas. Eles foram escolhidos pela frequência e antiga utilização em extrações de ânions, inclusive a série dos AGVs, conforme as referencias (Gu et al., 1998) e (Li et al., 2002). A Alamina 336 (tri-octil/decil amina) ou (tricaprililamina) e a Alamina 304-1 (tri-n-dodecilamina) ou (trilaurilamina), cedidas pela Cognis do Brasil (Henkel). O diluente testado foi o querosene de aviação,

cedido pela TAM – Linhas Aéreas S/A e sua escolha foi pelo baixo custo relativo a outros diluentes.

4.9 Métodos analíticos e exames

4.9.1 Acompanhamento da operação do reator

As determinações analíticas como, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), foram realizados de acordo com o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998). Ácidos Graxos Voláteis (AGVs) totais e alcalinidade foram analisados de acordo com metodologia descrita por Dillalo e Albertson (1961). O gás metano foi avaliado por cromatografia, utilizando-se um cromatógrafo Gow-Mac com detector de condutividade térmica e coluna “Porapak Q”(2m x 1/4” – 80 a 100 mesh). O gás de arraste, o hidrogênio, a 1 ml/s.

As determinações de glicose na solução do substrato afluente e no efluente do reator foram efetuadas pelo método da reação enzimática com glicose oxidase e leitura espectrofotométrica em aparelho Hach, modelo DR 2010. Os reativos foram adquiridos da LABORLAB. Por praticidade, efetuou-se curva de várias concentrações de glicose preparadas nas mesmas condições do afluente.

As determinações dos AGVs individualizados, no afluente e efluente do biorreator, foram feitas por Cromatografia Gasosa de acordo com metodologia proposta por Moraes *et al.*, (2000). Utilizou-se o cromatógrafo HP 6890 com detector de ionização de chama. Foi utilizada coluna HP INNOWAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura de filme). O gás de arraste foi o H₂ com fluxo de 2,0 ml.min.⁻¹, temperatura de injeção de 250 °C; Split 20. A temperatura do forno foi de 100 °C por 3 min. Utilizou-se uma rampa de elevação de temperatura (5 °C por min.) até 180 °C, que foi mantida durante 5 min. A seguir aplicou-se um “*post-run*” de 200 °C durante 3 minutos. A temperatura do Detector foi mantida em 300 °C, fluxo de ar sintético de 300 ml.min.⁻¹. Fluxo de N₂ (gás auxiliar, “*make-up*”) de 35 ml.min.⁻¹. Fluxo de H₂: 30 ml.min.⁻¹. Volume de Injeção: 1,0 µL.

As determinações de álcool etílico, acetona, 1-butanol e 2-butanol, foram feitas

por Cromatografia Gasosa, em cromatógrafo HP 6890/FID. Os ácidos láctico e fórmico, foram determinados por Cromatografia Líquida de Alta Pressão (HPLC).

Os exames microbiológicos das culturas foram efetuados por microscopia óptica. As amostras foram examinadas em lâminas de vidro recobertas com filmes de Agar 2% e, em algumas amostras, também foram efetuados exames utilizando-se da técnica da coloração de Gram. Os exames de microscopia óptica foram realizados em microscópio Leica DMLB com sistema de câmara digital Optronics, com a aquisição de imagens obtidas pelo software Image Pro-Plus versão 4.5.0. As características do biofilme e da biomassa aderida no suporte foram observadas através de exame com microscopia eletrônica de varredura (MEV), em aparelho Zeiss DSM 960, sendo que o preparo prévio das amostras foi efetuado de acordo com Araújo (1994), adaptado de Nation (1983). A determinação dos elementos químicos participantes da composição do suporte (cinasita) foi realizada pelo método EDX, também em aparelho Zeiss DSM 960. Os dois últimos exames foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Física de São Carlos-USP.

O acompanhamento da operação do reator foi realizado pelas análises e exames, na frequência conforme o protocolo apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Número de dias de análises e frequência das análises no acompanhamento da operação do reator, em todas as etapas – Frequência semanal ou indicada

Etapas operação reator 2.2 ^a	Adaptação	Preliminar	Inicial	4.0 ^a	2.0 ^a	2.1 ^a
Nº de dias de análises	17	18	31	18	9	17
11						
SST, SSV e SF	3	3	1	2	—	2
—						
DQO, Bruta e Filtrada	3	2 a 3	—	2	2	2
2 □ Alcalinidade e Acidez	3	3	*3	2	—	2
—						
Glicose	—	**6	*6	4	2	2
2						
AGVs – Cromatografia	3	3	***3	5	diária	6
4						
Exames						
Microbilógicos	1	—	1	1	1	1

(*) (***) Realizado durante os 14 e 22 dias, iniciais ao período de análise. (**) Realizado nos 9 dias, finais ao período de análise - essas análises nos dias restantes da respectiva etapa foram realizados conforme a necessidade. ^(a) Etapas da operação do reator – vide Tabela 5.1.

4.9.2 Acompanhamento das operações de extração

As determinações analíticas como Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitratos, Nitritos, Amônia e sulfato (modificado para o uso em tubo Hach), foram de acordo com o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998). As determinações de glicose na solução foram efetuadas pelo método da reação enzimática com glicose oxidase.

Todas as determinações dos ácidos graxos voláteis (AGVs) foram feitas por Cromatografia Gasosa, conforme descrito no item anterior. Os ácidos láctico e fórmico, foram conforme item anterior. O querosene, qualidade comercial, foi verificado a composição qualitativa por uma operação de varredura por Cromatografia Gasosa em cromatógrafo HP 6890/FID.

As determinações de pH e condutância, nas frações das operações em coluna foram efetuadas em aparelhos Digimed.

O acompanhamento das operações de extração foi realizado com análises dos ácidos voláteis (cromatográfica), sulfato, amônio, nitrato e DQO, nas seguintes amostras: Nas Operações de fixação, com Resina de Troca Iônica, os ácidos voláteis foram analisados nas frações individuais ou tomando-as alternadas; as demais análises foram efetuadas em frações juntadas. Nas frações da operação de eluição, os AGVs foram analisados nas frações individuais, exceto no ensaio C3 que, dado os valores de pH e condutância, as frações foram juntadas e analisadas; as demais análises foram efetuadas em frações juntadas. Nas operações de Extração com Solventes, os ácidos voláteis, sulfato e a DQO foram determinados no refinado aquoso das extrações e nos extratos aquosos das re-extrações.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Operação do RAHLF

Para preenchimento do reator a cinasita foi previamente lavada e, em seguida,

hidratada por, pelo menos, três dias. Após a hidratação o reator foi preenchido e, em seguida, completado com água. A temperatura do líquido efluente ficou estabilizada entre 27 ± 1 °C.

O reator foi operado por 366 dias, sem inoculação prévia e sem troca do meio suporte no período. Iniciou-se a operação do reator com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 2 horas, parâmetro definido para o estudo, juntamente com substrato a 2000 mg glicose. l^{-1} e ausência de bicarbonato de sódio. Nessas condições, o período de operação foi de 244 dias, com intenso monitoramento operacional e, principalmente, interpretações dos efeitos da diminuição do volume útil do reator. A partir do 247º dia iniciou-se uma nova série de estudo, em que a alimentação do reator foi efetuada diretamente da bomba. Portanto, não mais por gravidade. Esse período de 120 dias demonstrou muita regularidade operacional. Então, foram realizados ensaios com concentração mais alta; 4000 mg glicose. l^{-1} . Finalmente, retornou-se ao estudo com a concentração de 2000 mg glicose. l^{-1} e, continuando com essa concentração, estudou-se o efeito do aumento da alcalinidade sobre o processo de produção de ácidos graxos, com adições de 0, 1000 e 2000 mg $NaHCO_3$. l^{-1} . O protocolo experimental adotado está sumarizado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Protocolo experimental adotado na operação do reator de leito fixo				
Denominação da etapa	TDH (h)	Glicose (mg. l^{-1})	$NaHCO_3$ (mg. l^{-1})	Período (dias)
Adaptação	2	2000	0	0 – 64
Preliminar	2	2000	0	65 – 107
Inicial	2 – 0,5	2000	0	108 – 246
4.0	0,5	4000	0	247 – 289
2.0	0,5	2000	0	290 – 302
2.1	0,5	2000	1000	303 – 340
2.2	0,5	2000	2000	350* - 366

*Houve interrupção de 10 dias na operação do sistema antes de mudar de etapa experimental.

Considerando o término da Etapa 1, o reator foi desativado e permaneceu sem alimentação por 115 dias. Após esse período, a operação do reator foi reativada por 45 dias para obtenção de efluentes para ensaios de extração com resina. O reator foi, então, desativado novamente por mesmo período que a interrupção anterior, retornando a

operar por 23 dias, desta vez para produção de efluentes para ensaios de extração com solventes orgânicos. Nos dois períodos de operação para produção de ácidos para extração, as condições de trabalho do reator foram às mesmas da etapa 2.2 (Tabela 5.1).

5.2 Preparo da solução de alimentação do sistema de extração

Os efluentes do reator, contendo os ácidos graxos voláteis, foram submetidos a tratamento antes dos ensaios de extração. Este tratamento foi realizado com a finalidade de remover microrganismos e matéria coloidal presentes no efluente, preparando-o para ser utilizado como solução de alimentação nos ensaios de extração dos AGVs. A presença de sulfato originada com o tratamento com o coagulante hidróxido de alumínio, foi proposital. Prestou-se a verificação da interferência de um ânion (sulfato), dentre aqueles dos ácidos mais comuns utilizados em processos industriais, quando das extrações dos AGVs com as técnicas de separação com resina e solvente.

Preparo da solução para os ensaios com resina:

Ensaio C1 - O efluente, previamente submetido a autoclave, a 120 °C, 1 atmosfera por 80 minutos, foi filtrado em carvão ativado. O carvão ativado original foi submetido a uma cominuição em liquidificador doméstico obtendo-se um mínimo de fração fina. Em funil de buchner e sobre papel de filtro comum, o carvão foi lavado, a vácuo, com água. Em seguida o efluente foi filtrado e, apresentando ligeira turbidez, foi refiltrado em papel faixa azul (2,5 µm). Obteve-se, então, a solução que, depois de analisada, foi utilizada como alimentação da coluna de resina para o ensaio C1.

Ensaio C2 – Nesse ensaio utilizou-se parte do efluente original, do ensaio C1; portanto, já tinha sido previamente esterilizado, nas condições anteriormente citadas. A filtração dessa solução efluente foi por gravidade, em carvão, que também foi cominuído. Em seguida, a solução foi submetida novamente à autoclave, a 120°C e 1 atmosfera por 40 minutos, junto com todo o equipamento a ser utilizado na filtração,

inclusive o papel de filtro. Filtrou-se em papeis de filtro faixa azul e o filtrado, depois de analisado, foi utilizado como solução do ensaio C2.

Ensaio C3 – Nesse ensaio o tratamento do efluente foi com coagulante químico. Foi utilizada uma suspensão de hidróxido de alumínio recém preparada, na proporção de 20 ml por litro de efluente. A solução, contendo a biomassa coagulada, foi filtrada duas vezes por gravidade, em papel faixa branca. O filtrado turvo foi percolado em leito de areia previamente tratada com hipoclorito de sódio por 2 horas e depois lavado com água. O leito de areia ocupava $\frac{1}{3}$ de um recipiente de dois litros. O filtrado foi esterilizado em autoclave a 120°C e 1 atm. por 90 minutos. Após 3 dias de repouso, o líquido sobrenadante foi analisado e utilizado como alimentação do ensaio C3.

Esta solução contém sulfato, proveniente do tratamento com suspensão de hidróxido de alumínio, preparada conforme descrito no item seguinte.

Preparo da solução para os ensaios de extração com solventes orgânicos:

Em todos os ensaios de extração com solventes orgânicos, o efluente foi tratado com o coagulante hidróxido de alumínio recém preparado. À solução efluente foi adicionada essa suspensão coagulante na proporção de 43 ml.l⁻¹. Após a total coagulação da biomassa, a solução foi mantida em geladeira em repouso por 13 dias. O sobrenadante foi submetido à autoclave a 120°C e 1 atm por 2 horas. Os recipientes esterilizados e fechados permaneceram em geladeira até a ocasião da sua utilização. Assim, conseguiram-se desprezíveis diferenças na composição dos ácidos voláteis e o sobrenadante limpo e analisado, foi utilizado para os testes de extração.

A suspensão do hidróxido de alumínio foi obtida por quantidades estequiométricas de sulfato de alumínio (85,7 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, por litro) e hidróxido de amônio, a 60°C, e adição de pequeno excesso de amônio para a completa precipitação. Com a suspensão fria e o sólido sedimentado, o líquido sobrenadante foi decantado. Foram efetuadas duas lavagens, alternando-se sedimentação e decantação, e na última, o líquido sobrenadante foi decantado. A suspensão continha sulfato residual, sendo assim utilizada conforme propósito já citado em parágrafos anteriores.

5.3 Extração com resina

Ensaio C1

Neste ensaio foi testado o tipo e a concentração da solução do composto químico eluente, utilizando-se uma solução de alimentação para a fixação, contendo $\leq 100 \text{ mg.l}^{-1}$ em sulfato e a concentração em Ácidos Voláteis Totais (AVTs), 5,14 vezes maior que o ensaio C2. A coluna de resina foi operada na forma de íons (Cl^{-1}). A alimentação foi realizada de forma contínua pelo topo da coluna. O volume de solução de alimentação utilizado foi 620 ml, para um leito de resina de 300 mL. A solução de alimentação apresentava a composição em Ácidos Voláteis Totais (AVTs) de $1002,2 \text{ mg.l}^{-1}$ e pH de 8,41. A vazão média de trabalho, obtido na percolação da solução de alimentação para a fixação dos AVTs, foi de 182 ml.h^{-1} e o efluente da coluna, recolhidos em frações de 50 ml. Após a operação de fixação, foi realizada a lavagem da resina com suficiente água destilada.

A eluição dos AVTs foi realizada por degraus, com solução de cloreto de sódio nas concentrações de, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 5,0 e 10,0 % A vazão média de trabalho, obtida na eluição dos Ácidos Voláteis Totais (AVTs), foi de 162 ml.h^{-1} e o efluente da coluna, recolhidos em frações de 50 ml. O acompanhamento da fixação e da eluição, foi realizado por medidas de pH e condutância (ms/cm) sobre as frações.

Ensaio C2

Neste ensaio foi testado outro tipo e outra concentração (pH) da solução do composto químico eluente, utilizando-se uma solução de alimentação para a fixação, contendo teor de sulfato igual ao teste anterior ($\leq 100 \text{ mg.l}^{-1}$) e a concentração em Ácidos Voláteis Totais (AVTs) 5,14 vezes menor. A coluna empacotada com resina foi operada no ciclo hidroxila (OH^{-}). A alimentação da solução foi realizada de forma contínua pelo topo da coluna. O volume de solução de alimentação utilizado foi de 4,6 litros, para um leito de resina de 320 ml. A solução de alimentação apresentava a composição em Ácidos Voláteis Totais (AVTs) de 195 mg.l^{-1} , concentração de sulfato de $\leq 100 \text{ mg.l}^{-1}$ e pH de 7,65. A vazão média de trabalho, obtido na percolação da solução de alimentação para a fixação dos

AVTs, foi de 405 ml.h^{-1} e o efluente da coluna recolhidos em frações de 100 ml. Após a operação de fixação, foi realizada a lavagem da resina com água destilada.

A eluição dos AVTs foi realizada com solução de NaOH em pH 13,5. A vazão média de trabalho, obtida na eluição dos AVTs, foi de 390 ml.h^{-1} e o efluente da coluna, recolhidos em frações de 100 ml. O acompanhamento da fixação e eluição foram, também, realizado por medida de pH e condutância sobre as frações. Em seguida a eluição, a resina foi lavada com água destilada. Com a finalidade de verificar a total retirada dos Ácidos Voláteis Totais (AVTs), foi percolado 100 ml de solução de NaOH 0,5 M.

Ensaio C3

Neste ensaio foi testado o mesmo tipo e três outros valores de pH da solução do composto químico eluente do teste C2, utilizando-se uma solução de alimentação para a fixação, contendo 10,5 vezes mais sulfato que os dois testes anteriores e a concentração em AVTs, 4,24 vezes maior que o teste C2. A coluna com resina foi operada na forma de íons (OH^-). A alimentação da solução foi realizada de forma contínua pelo topo da coluna. O volume de solução de alimentação utilizado foi de 10,45 litros, para um leito de resina de 320 ml. A solução de alimentação apresentava a composição, em AVTs de $826,1 \text{ mg.l}^{-1}$, em sulfato de 1046 mg.l^{-1} , em amônio de $68,7 \text{ mg.l}^{-1}$, traços de nitrato e pH igual a 7,20. A vazão média de trabalho, obtido na percolação da solução de alimentação para a fixação dos AVTs foi de 408 ml.h^{-1} até o volume de 6 litros e daí até o final da fixação foi ajustada para 300 ml.h^{-1} . As frações foram recolhidas em volumes de 100 ml e, pela orientação do valor do pH e da condutância, juntadas em volumes de 1000 ml ou 500 ml. Foi adotada a prática de repassar parte do volume percolado da operação de fixação na coluna. O

volume repassado foi de 1,5 litro do percolado, escolhida as frações com os mais altos teores de AVTs, que variavam entre 1100 a 2000 mg.l⁻¹. Após a operação de fixação, foi realizadas a lavagem da resina com água destilada.

A eluição dos AVTs foi realizada com solução de hidróxido de sódio em diferentes pH e volumes: pH 12,0 - 1,0 litro, pH 12,5 - 1,5 litro, pH 13,0 - 0,5 litro. A vazão média de trabalho, obtida na eluição, foi de 217 ml.h⁻¹ e o efluente da coluna foi recolhido em frações de 100 ml. Em seguida, a resina foi lavada com água destilada. O volume de 170 ml de solução de NaOH 1,0 M foi percolado na coluna para retirar o sulfato não deslocado na eluição pela solução com pH igual a 13,0.

5.4 Extração com solventes orgânicos

Generalidades

Toda a série de ensaio de extração líquido-líquido, com solventes orgânicos, foi denominada por letras na seqüência do alfabeto, de A a S. A temperatura ambiente da câmara, onde se encontrava o sistema de extração, permaneceu na temperatura entre 27 e 28 °C. A prática adotada para todos os ensaios da série (A a S), nas operações de extração e re-extração, foi à adição da solução aquosa de alimentação (E_f) sobre a solução do solvente orgânico já diluído no querosene (S_d), com agitação a 266 rotações por minutos (rpm). O solvente orgânico (S) original (concentração do fornecedor) foi diluído com o querosene (Q), antes de cada ensaio. Essa foi à relação de mistura (Q/S) considerada em todos os ensaios, mesmo quando foi efetuados ensaios de extrações ou re-extrações em seqüência, isto é, utilizando-se o mesmo orgânico. Em todas as primeiras contactação (S_d / E_f), na série de ensaios de (A a Q), foi mantido o tempo de 60 minutos de agitação. Os ensaios (R) e (S), tiveram tempos diferentes.

Diferentes condições do sistema de extração

Série de ensaios (A a M) - Dois extratantes orgânicos foram utilizados, a Alamina 304-1 para os testes (A,C,F,G e J) e a Alamina 336, para os demais testes da série. Os resultados dos ensaios, em toda a seqüência dos estudos de extração dos AVs, foram obtidos através de pares de testes comparativos

Os acertos da acidez da solução da alimentação, até o teste (M), foram efetuados com ácido sulfúrico. O protocolo experimental adotado para os sistemas de extrações para a série de testes (A a M), está sumarizado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Protocolo experimental adotado para os sistemas de extrações – série (A a M).

Testes				Condições	
Extração*				1ª Re-extração*	2ª
Re-extração*					
Relação		pH		Relação/Tempo/ pH	
Relação/Tempo/ pH					
(Q/S)	(S _d /E _f)	Alim.		(S _d /E _f)/(min.)/(NaOH)	
(S _d /E _f)/(min.)/(NaOH)					
A	1:1	1:1	2,7	1:1 / 30 / pH 10	1:1 / 30 /
0,5 M					
B	1:1	1:1	2,7	1:1 / 30 / pH 10	1:1 / 49 /
0,5 M					
C	1:1	2:1	2,7	1:1 / 30 / pH 10	1:1 / 30 /
0,5 M					

D	1:1	2:1	2,7	1:1 / 30 / pH 10	1:1 / 30 / 0,5 M
E	1:1	2:1	4,0	1:1 / 30 / pH 10	1:1 / 30 / 0,5 M
F	1:1	2:1	4,0	1:1 / 30 / pH 10	1:1 / 30 / 0,5 M
G	1:5	2:1	4,0	- - -	1:1 / 30 / 0,5 M
H	1:5	2:1	4,0	1:1 / 39 / pH 10	1:1 / 30 / 0,5 M
I	1:2	3:1	4,0	1:1 / 30 / 0,5 M	2:1 / 30 / 0,5 M
J	1:2	3:1	4,0	- - -	- - -
K	1:2	4,5:1	4,0	1:1 / 39 / 0,5 M	1,8:1 / 30 / 1,0 M
L	1:2	4,5:1	4,0	3,7:1 / 30 / 1,0 M	3,7:1 / 30 / 1,0 M
M	1:2	4,5:1	4,0	3,6:1 / 32 / 1,0 M	3,5:1 / 30 / 1,0 M
(-): Não realizado (*) Condições da contactação					

Série de ensaios (K, L e M) - Eventualmente, o estudo foi realizado com uma composição de três testes. Esses ensaios tiveram a finalidade de verificar a eficiência da extração, em contactações seqüenciadas utilizando o mesmo extratante orgânico diluído somente para a primeira contactação. A solução de alimentação, em todas as contactações foi original. O protocolo experimental adotado para essa série de testes está sumarizado na Tabela 5.2.

[illegible]

Ensaio (R e S) - Nesses ensaios foi verificado o comportamento do sistema de extração para solução de alimentação de efluentes que não contém sulfato ou que contém em baixo teor, como a solução de alimentação utilizada nos atuais testes, $\leq 100 \text{ mg.l}^{-1}$. O protocolo experimental adotado está sumarizado na Tabela 5.4. O extratante orgânico utilizado nesses testes foi o mesmo utilizado no ensaio (N) e, na seqüência, reutilizado em (R e S), sem que sofresse qualquer condicionamento prévio

ou reajuste de diluição com querosene. O ajuste do pH da solução de alimentação foi efetuado com ácido nítrico.

Tabela 5.4: Protocolo experimental dos testes (R e S).

Testes	Condições										
Condições	1ª Extração					2ª Extração					3ª
Extração	Relação / Tempo/ HNO ₃					Relaç/Tempo					
	Relaç/Tempo										
	(Q/S)/(S/E _f) / (min.)/ pH _{alim.}					(S/E _f)/(min.)					(S/E _f)/(min.)
R	1:2	2,9:1	15	4,0		2,9:1	15				-
-											
	1ª Re-extração			2ª Re-extração			3ª Re-extração				
	Relaç/Tempo/conc.			Relaç/Tempo/conc.			Relaç/Tempo/conc.				
	(S/E _f)/(min.)/HNO ₃			(S/E _f)/(min.)/HNO ₃			(S/E _f)/(min.)/HNO ₃				- - -
-	5,6:1	15	2,35 N	5,6:1	15	3,95 N	2,9:1	15	2,07 N		-
-	-										
	1ª Extração					2ª Re-extração					3ª
Re-extração											
	Relação/Tempo/ HNO ₃					Relaç/Tempo					
Relaç/Tempo											
	(Q/S)/(S/E _f)/(min.)/pH _{alim}					(S/E _f)/(min.)					
	(S/E _f)/(min.)										
S	1:2	2,7:1	10	4,0					2,8:1	6	
2,7:1	7										
	1ª Re-extração					2ª Re-extração					3ª
Re-extração											
	Relação/Tempo/conc.					Relaç/Tempo/conc.					
Relaç/Tempo/conc.											
	(S/E _f)/(min.)/HNO ₃					(S/E _f)/(min.)/HNO ₃					

(S/E_f)/(min.)/HNO₃

2,7:1 15 2,07 N

2,9:1 21 2,07 N

2,7:1 15 2,07 N

(-): Não realizado

A prática adotada nesses testes, foi à realização da primeira extração e, em seguida efetuar uma ou, eventualmente, duas re-extrações (no teste R) sobre o extratante orgânico. Esse mesmo extratante orgânico, esgotado nos AGVs e, agora denominado de refinado orgânico, é utilizado para a segunda extração. Na seqüência, foi efetuada novamente a re-extração e, seguindo esse procedimento foram realizados até três extrações e re-extrações, no teste (S).

Verificação da eficácia das re-extrações

Sobre o refinado orgânico proveniente do teste (S), foram efetuadas mais duas re-extrações em condições relativamente drásticas para verificar a eficiência das re-extrações dos ácidos voláteis nos testes (N, R e S). O refinado orgânico foi diluído novamente com querosene na relação (Q/S) igual a 1:2,9 e submetido à re-extrações, primeiro com NaOH 1,0 M, na relação (S_d/E_f) de 3,9:1 durante 69 minutos e, depois, com solução de ácido nítrico 3,95 N na relação (S_d/E_f) de 3,4:1 por 105 minutos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados na seqüência das três principais etapas do projeto, conforme Figura 4.2: Operação do reator acidogênico, Ensaio para extração dos AGVs e Aplicabilidade Industrial do Estudo. Na etapa-1, operação do reator, será apresentada cada segmento da biodigestão que caracteriza uma etapa do estudo da

produção dos AGVs. A etapa-2, extração dos AGVs, será dividida pelos ensaios realizados com a técnica de extração Sólido-Líquido em colunas com Resinas de Troca Iônica e com a técnica de extração Líquido-Líquido com Solvente orgânico. Na etapa-3 será apresentado um fluxograma como sugestão de aplicação do estudo, com os comentários necessários.

6.1 Estudos de produção dos AGVs em RAHLF

A Figura 6.1 apresenta o comportamento geral de 366 dias de operação, para os teores dos ácidos acético, propiônico e butírico. Durante todo o período operacional houve variação do TDH, pois o volume útil do reator variou de acordo com o acúmulo de biomassa no sistema.

Figura 6.1: Teores dos ácidos, acético, propiônico e butírico, no decorrer do período.

6.1.1 Etapa de adaptação

Os primeiros 64 dias de operação foram considerados como período de colonização do suporte e adaptação da biomassa (Figura 6.1). A concentração de ácidos voláteis foi crescente nesse período. Os teores dos ácidos, acético e butírico cresceram e se estabilizaram em uma faixa de valores na etapa seguinte. Os teores de ácido butírico

predominaram sobre os valores do ácido acético em 60% do período da etapa de adaptação. As concentrações de ácido propiônico aumentaram de 83,7 mg.l⁻¹ para 155 mg.l⁻¹ do 53º ao 60º dia e, apresentando queda contínua a partir desse ponto, inclusive na etapa seguinte. A Figura 6.2, demonstra o comportamento da produção desses três ácidos e dos ácidos voláteis totais (AVTs) na etapa de adaptação.

Figura 6.2: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico e AVTs na etapa de adaptação

A elevação do teor de ácido propiônico a partir de 50 dias (Figura 6.2) tem mais relação com o crescimento da biomassa e pH, do que com as outras variáveis. A Figura 6.3 apresenta o comportamento de algumas variáveis, como valores de pH da solução de alimentação no recipiente do estoque (AFg) e efluente ao reator (EF) e os correspondente valores de sólidos suspensos totais (SST), no gráfico à direita; à esquerda, estão representados o comportamento do TDH e os valores de vazão. Os valores de pH do efluente (EF) se mantiveram numa faixa estável entre 3,8 e 4,5. Os valores de pH na solução do recipiente da alimentação (AFg), ficaram entre 4,7 e 6,2. O valor médio da vazão foi de $411,6 \pm 50,7$ ml.h⁻¹ resultando em TDH médio de $2,09 \pm 0,26$ h. Essa etapa e a seguinte, que foram as de início da operação do reator, possibilitava valores de vazão médias bem estáveis.

Figura 6.3: Comportamento da vazão e TDH (esquerda), à direita, pH e SST na etapa da adaptação.

6.1.2 Etapa preliminar

Durante um período de 43 dias (preliminar), do 65º ao 107º dia, com relativa segurança, pode-se afirmar que o TDH de operação foi ao redor de 2 horas. Nesses 43 dias, as concentrações médias dos ácidos foram: $480 \pm 80 \text{ mg HAc.l}^{-1}$, $59 \pm 15 \text{ mg HProp.l}^{-1}$, $605 \pm 94 \text{ mg HBut.l}^{-1}$ e $1176 \pm 133 \text{ mg AVtotais.l}^{-1}$. Nessa etapa também foi observada a predominância dos teores de ácido butírico sobre os de ácido acético em 86% dos dias em que foram realizadas as análises. O ácido propiônico, após o 70º dia, permaneceu com as concentrações em um patamar entre 50 a 60 mg.l^{-1} . A Figura 6.4 apresenta o comportamento desses três ácidos e dos ácidos voláteis totais (AVTs), na etapa preliminar.

Os valores médios correspondentes às variáveis analisadas (DQO, Glicose e Sólidos), estão relacionados na Tabela 6.1. A eficiência de conversão da glicose entre o

ponto da entrada do substrato no reator (AF_e) e a saída (EF), foi de 85,8%. A degradação espontânea da glicose do substrato preparado até o ponto da entrada no reator (AF_e), foi de 16,5%. Essa degradação foi verificada no recipiente de estoque (AF_g) e na tubulação. Os ácidos voláteis e metabólitos gerados nessa degradação externa podem apresentar um grau de influência na eficiência da produção dos AVTs dentro do reator. Entretanto, a variação máxima dessa degradação corresponde a, no máximo, 3 % na eficiência do reator.

Figura 6.4: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico e AVTs na etapa preliminar.

Quanto aos valores médios da DQO determinados no substrato no recipiente da alimentação (AF_g) e no efluente do reator (EF), Tabela 6.1, a parcela correspondente à matéria carbonácea que foi totalmente degradada a gás CO₂ (ausência de metano), correspondeu a 4%.

Na etapa atual foi alcançado o equilíbrio estacionário aparente. A ausência de sólidos fixos (SF) e os valores obtidos de sólidos suspensos voláteis (SSV), Tabela 6.1 e Figura 6.5 (esquerda), demonstram aspectos positivos do sistema quanto à qualidade do líquido efluente. Todavia, esse aspecto é o principal fator da diminuição do volume útil do reator.

Tabela 6.1: Valores médios obtidos para cada variável na etapa preliminar.

Variável	Pontos de Amostragem			
	Preparada	AF _g	AF _e	EF
	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹

Glicose	2060,4 ± 180	1719,9 ± 191	244,9 ± 93
DQO	2082 ± 139		1996,8 ± 157
SSV	30 ± 20		70 ± 50

Entretanto, nessa etapa, podemos considerar que o volume útil apresentou variações desprezíveis, ficando o TDH ao redor de 2 h. Essa consideração é embasada no fato do reator ter alcançado o total preenchimento com biomassa ao redor do 108º dia e, nesse período, a biomassa não apresentava o aspecto tão consistente como depois passou a apresentar. Com a alteração da consistência, sobreveio o problema hidrodinâmico que será relatado posteriormente. A Figura 6.5 (direita) apresenta o comportamento dos valores de pH, nos diferentes pontos de amostragens e da vazão verificada no efluente do reator.

Figura 6.5: Valores dos parâmetros analisados na etapa preliminar; Glicose, DQO e Sólidos (esquerda) e pH, Vazão e TDH (direita).

Os valores da vazão permaneceram entre a faixa de 350 a 450 ml.h⁻¹, com valor médio de 418,2 ± 55,1 ml.h⁻¹ e TDH médio de 2,06 ± 0,25 h. Os valores de pH do substrato no recipiente da alimentação (AFg) permaneceram com valores entre 5,0 e 6,5 e os do líquido efluente final (EF), com valores entre 3,6 e 4,0. Os valores das variáveis são bem próximos e, junto ao comportamento do reator no equilíbrio estacionário aparente sugerem que a produção do ácido propiônico na etapa anterior, ficou restrita somente à dependência do crescimento da biomassa. Entretanto, não podemos colocar como uma afirmativa que o ácido propiônico que aí aparece nessa quantidade seja devido à produção metabólica. Pois, há a possibilidade de na fase log do crescimento, como é início e valores de pH adequados, produziram o ácido propiônico; com o tempo e condições de operação adversas, conforme os valores de pH da atual etapa, foi

alterando seu metabolismo.

6.1.3 Etapa inicial

Do 108º ao 246º dia (inicial) houve crescente acúmulo de biomassa e polímeros extracelulares no reator, resultando em diminuição crescente do volume útil do sistema. Portanto, nesse período não se tem garantia do TDH aplicado, sabendo-se apenas que este parâmetro variou de 2 a 0,5 h, de acordo com dados obtidos pela medida do volume útil disponível para escoamento. Assim, durante este período, a carga orgânica aplicada ao reator variou de 24 a 96 kg glicose.m⁻³.dia⁻¹. As concentrações médias dos ácidos nesses 139 dias, foram: 472 ± 304 mg. HAc.l⁻¹, 40 ± 18 mg HProp.l⁻¹, 367 ± 136 mg HBut. l⁻¹ e 926 ± 330 mg AVtotais. l⁻¹ que, comparados aos do período anterior, justificam a instabilidade do sistema. Pode-se observar que a diminuição progressiva do TDH, com conseqüente aumento da carga orgânica aplicada, resultou na diminuição da concentração de ácido butírico, enquanto que a produção dos ácidos, acético e propiônico, foram pouco afetadas. A Figura 6.6, demonstra o comportamento dos três ácidos e dos AVTs.

Figura 6.6: Comportamento dos ácidos, acético, propiônico e butírico na etapa inicial

A Figura 6.7, demonstra o comportamento de algumas variáveis na etapa inicial.

As oscilações dos valores das vazões apresentadas na Figura 6.7 (direita) demonstram a dificuldade em manter o TDH em 2 h. Os valores de pH do substrato no recipiente da alimentação (AFg) ficaram em torno de 6,5 e os valores de pH do líquido efluente do reator (EF) variaram de 3,5 a 3,8.

No final da etapa inicial realizou-se a medida do volume útil de escoamento disponível no reator, repetindo a operação nos finais das etapas seguintes.

Figura 6.7: Valores dos parâmetros analisados na etapa inicial: Glicose, DQO e Sólidos (esquerda) e pH, Vazão e TDH (direita).

6.1.4 Etapa 4.0

Após o 247º dia, a concentração de glicose foi alterada para 4000 mg.l⁻¹ e foi mantida até o 289º dia, ainda sem adição de bicarbonato de sódio (4.0). Os resultados apresentados foram obtidos em boa regularidade operacional, com TDH controlado em 0,5 h. Os valores médios de concentração foram: 906 ± 174 mg. HAc.l⁻¹, 72 ± 25 mg HProp.l⁻¹, 828 ± 165 mg HBut.l⁻¹, 156 ± 21 mg HCapr.l⁻¹ e 2037 ± 350 mg AVtotais.l⁻¹.

Figura 6.8: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico, capróico e AVTs na etapa 4.0

Observa-se que, comparando esta etapa com a preliminar de 2000 mg glicose.l⁻¹, apesar do tempo de detenção hidráulica não ser igual, o aumento da concentração do substrato promoveu sensíveis elevações dos ácidos voláteis, em particular para o acético e o capróico. A carga orgânica aplicada nessa fase foi de 192 kg glicose.m⁻³.dia⁻¹, muito maior que a aplicada na fase experimental preliminar (24 kg glicose.m⁻³.dia⁻¹).

Relembramos que na etapa inicial, durante a qual houve variação do TDH, foi observado que o aumento da carga resultou na diminuição da produção de ácido butírico. No entanto, na etapa 4.0 a concentração de todos os ácidos aumentou, indicando não ser a carga orgânica aplicada um bom parâmetro para otimização desse processo. É provável que o TDH seja o parâmetro chave para o controle da produção dos AVT, existindo um valor ótimo deste parâmetro que maximize a produção desses intermediários. A Figura 6.8, demonstra o comportamento dos ácidos produzidos nessa etapa.

6.1.5 Etapa 2.0

Nessa etapa a solução de substrato não recebeu bicarbonato de sódio e teve a concentração de glicose reduzida novamente para 2000 mg.l⁻¹ (2.0). O TDH foi mantido constante em 0,5 h. A Figura 6.9 apresenta o comportamento da produção dos ácidos voláteis nessa etapa 2.0.

Figura 6.9: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico, capróico e AVTs na etapa 2.0

O experimento 2.0, com TDH de 0,5 h e carga orgânica 96 kg glicose.m⁻³.dia⁻¹, confrontado com a etapa preliminar (65° ao 107° dia), também sem adição do bicarbonato e concentração de glicose de 2000 mg.l⁻¹, mas com TDH de 2 h, evidencia

sensíveis aumentos para as concentrações de ácidos voláteis quando da operação com TDH maior e conseqüentemente com carga orgânica menor ($24 \text{ kg glicose.m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$). A comparação da produção dos ácidos pode ser verificada na Figura 6.4 e Figura 6.9.

Nas próximas etapas experimentais (2.1, 2.2), variou-se a concentração de bicarbonato de sódio para avaliar a influência da alcalinidade na produção dos ácidos graxos voláteis.

6.1.6 Etapa 2.1

Nessa etapa o TDH e a concentração de glicose foram mantidos iguais à etapa anterior, mas variou-se a concentração de bicarbonato de sódio, com a adição, no substrato, de $1,0 \text{ g.l}^{-1}$ desse sal. A Figura 6.10 apresenta o comportamento dos ácidos produzidos na atual etapa.

Figura 6.10: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico, capróico e AVTs na etapa 2.1

6.1.7 Etapa 2.2

A Figura 6.11, demonstra o comportamento dos ácidos produzidos na atual etapa.

Figura 6.11: Produção dos ácidos, acético, propiônico, butírico, capróico e AVTs na etapa 2.2

O TDH e a concentração de glicose foram mantidos iguais às etapas anteriores e o bicarbonato de sódio foi adicionado no substrato, obtendo-se a concentração de 2,0 g.l⁻¹.

Foi sensível a diminuição das concentrações dos ácidos butírico e capróico com o aumento da alcalinidade. Entretanto, as concentrações do ácido propiônico aumentaram. Verifica-se também, sem realizar um estudo específico, que a concentração do ácido propiônico aumentou em TDH mais elevados. Essa afirmação pode ser verificada nas etapas Preliminar e Inicial. Nessas etapas, o valor do TDH diminuiu com a diminuição do volume útil. Os cálculos de vazões médias demonstram com clareza a afirmação.

6.1.8 Análise comparativa das etapas operacionais

É nítido o distanciamento dos altos teores de ácido acético sobre os de ácido butírico, demonstrado nas Figuras 6.9, 6.10 e 6.11, com o aumento da alcalinidade nas três etapas (2.0, 2.1 e 2.2). Entretanto, pode ser verificado o inverso nas etapas de Adaptação e Preliminar, conforme as Figuras 6.2 e 6.4. Nos 25 primeiros dias (até o 133º dia) da etapa Inicial (Figura 6.6) esse ácido sobrepôs os teores do ácido butírico, mas os valores de TDH, nesses dias, sugerem ação muito mais adversa para o ácido butírico do que para o ácido acético. A ação do TDH sobre as concentrações desses dois ácidos pode ser verificada na etapa preliminar (TDH 2,0 h, sem bicarbonato), na qual foram observadas concentrações médias de 480 e 600 mg.l⁻¹, para o ácido acético e butírico, respectivamente, e na etapa 2.0 (TDH 0,5 h, sem bicarbonato), com concentrações médias de 448 e 386 mg.l⁻¹, respectivamente.

Pode-se afirmar com segurança que TDH próximos a 2 h são favoráveis aos ácidos butírico, acético e propiônico. O aumento da concentração de glicose no substrato promoveu o aumento dos ácidos voláteis, inclusive com presença de concentração do ácido capróico. Por outro lado, com TDH em 0,5 h, o aumento da alcalinidade favorece o aumento de teores dos ácidos acético e propiônico.

As Tabelas 6.2 e 6.3 resumem os resultados dos teores médios dos ácidos voláteis de todas as etapas. Os valores médios das etapas de adaptação, preliminar e inicial, Tabela 6.2, foram calculados sobre todos os resultados analíticos utilizados nas Figuras 6.2, 6.4 e 6.6, das respectivas etapas. Quanto a Tabela 6.3, correspondente as etapas 2.0, 2.1 e 2.2, os teores médios foram calculados sobre uma faixa específica dos dias de análise. Para a escolha dessa faixa, foram efetuados estudos gráficos e considerações sobre a proporcionalidade dos dias de operação, número de análise no período e o início do estado estacionário aparente. Essa preocupação visava obter uma dada faixa de determinações analíticas que correspondesse ao valor mais próximo possível do TDH da operação igual a 0,5 h. Portanto, nessas três etapas houve a preocupação, sobretudo, de estudar o efeito da alcalinidade com resultados seguros, na produção dos AGVs, com garantia do valor da variável mais difícil de se controlar. As etapas de adaptação, preliminar e inicial, foram seqüências ininterruptas de operação. Não houve o esgotamento do volume útil disponível do reator, nem se escolheram determinados valores de vazão. Os valores apresentados são médias naturais de um comportamento de operação seqüenciada, com as variações de TDH, pH e outros parâmetros, se aproximam e se prestam diretamente para projeções de produção.

Tabela 6.2: Teores médios de produção dos AVs nas etapas de adaptação, preliminar e inicial, obtidas com concentração de glicose no substrato de 2000 mg.l⁻¹ e sem adição de NaHCO₃

Etapa	TDH (h)	Hac. (mg.l ⁻¹)	HProp. (mg.l ⁻¹)	HBut. (mg.l ⁻¹)	HCapr. (mg.l ⁻¹)	AVTs (mg.l ⁻¹)
Adaptação	2	100 - 561	5 a 120	68 a 591	ND	219 a 1323
Preliminar	2	481 ± 80	59 ± 15	605 ± 94	ND	1176 ± 133
Inicial	de 2,0 a 0,5	472 ± 304	40 ± 18	367 ± 136	ND	926 ± 330

ND - não detectado

A etapa Preliminar, por ser operacionalmente mais representativa, foram calculadas as porcentagens de degradação da glicose e a produção obtida dos AVTs, correspondendo respectivamente a 88,1 % e 55,6 %. Esses cálculos foram com base nos

valores médios da Tabela 6.1 e Tabela 6.2.

Tabela 6.3: Influência da alcalinidade na produção de AVT no reator anaeróbio operando com concentração de glicose afluyente de 2000 mg.l⁻¹ com TDH de 0,5 h

Etapa	NaHCO ₃ (mg.l ⁻¹)	HAc. (mg.l ⁻¹)	HProp. (mg.l ⁻¹)	HBut. (mg.l ⁻¹)	HCapr (mg.l ⁻¹)	AVTs (mg.l ⁻¹)
2.0	0	448 ± 123	29 ± 6	386 ± 120	76 ± 24	1082 ± 321
2.1	1000	332 ± 128	46 ± 19	186 ± 68	5 ± 1	604 ± 227
2.2	2000	456 ± 75	61 ± 21	120 ± 18	ND	637 ± 95
4.0*	0	906 ± 174	72 ± 25	828 ± 165	156 ± 21	2037 ± 350

ND - não detectado - (*): Etapa 4.0, 4000 mg glicose.l⁻¹ e TDH de 0,5 h

Nas etapas apresentadas na Tabela 6.3, as porcentagens de degradação da glicose e a produção obtida dos AVTs, correspondem a: 2.0 (89,4 % e 57,3 %); 2.1 (89,8 % e 27,9 %); 2.2 (75,1 % e 29,6 %) e a 4.0 (37,6 % e 49,4 %). Os cálculos foram efetuados com base nos valores médios da Tabela 6.3 e Tabela 6.4.

A degradação da glicose foi monitorada em mais de um ponto do sistema de alimentação conforme explicitado em “Material e Métodos”. A Figura 6.12 apresenta as variações temporais da concentração de glicose e de DQO ao longo da operação do reator.

Figura 6.12: Variação temporal de glicose, no afluyente do reator (○) e no efluente (■) (esquerda) e de DQO, no recipiente da alimentação (□), no afluyente do reator (○) e no efluente (■) (direita).

Tabela 6.4: Porcentagens dos valores médios da degradação natural da glicose: da degradação entre os pontos do sistema e da eficiência de conversão no reator, em todas as Etapas.

Etapas	%Vrç. na	% Degradação entre os pontos			% E Reator	kg Glic. m ³ . dia
	Preparação	P → AFg	P → AFe	AFg → AFe	AFe → EF	
Adaptação	-	-	-	-	-	24

Preliminar	3,0	-	16,6	-	85,6	24
Inicial	-0,4	6,4	21,0	15,6	91,0	24 a 96
4.0	3,0	9,9	12,0	-	44,0	192
2.0	-5,6	-	26,4	-	85,6	96
2.1	8,4	-	47,5	-	80,5	96
2.2	7,7	6,5	23,9	16,4	67,3	96

(-): Não realizado. (→): Variação de um ponto a outro. (P): Substrato preparado. (E): Eficiência. (% Vrç. na Preparação): % Variação na preparação do substrato.

Durante todo o experimento não houve remoção significativa da DQO, embora tenha havido conversão da glicose. A Tabela 6.4 demonstra as porcentagens da variação de concentração média ocorrida, quando da preparação da solução de substrato, na degradação entre pontos do sistema e a eficiência de conversão da glicose realizada pelo reator (calculado por uma faixa estreita de valores médios obtido da alimentação e do efluente de cada etapa) com as respectivas cargas orgânicas.

O propósito de se reproduzir condições próximas a de escala maior, acarretou como consequência a fácil degradação da glicose. Considerando o sistema todo foram pequenas as variações de concentração na preparação do substrato. A degradação ocorrida no substrato, até o ponto de entrada no reator, ficou entre 12 a 21%, na sequência até a etapa 4.0. O aumento da alcalinidade do substrato elevou a degradação.

A etapa preliminar demonstrou os melhores resultados de produção de ácidos voláteis, inclusive o propiônico, com baixo valor (Tabela 6.5) de remoção de DQO (4,1%). Esse nível de produção de AGVs ocorreu nas condições de TDH de 2 horas, substrato com 2000 mg de glicose por litro, sem adição de NaHCO_3 , carga orgânica de 24 kg.m^{-3} . dia, em uma faixa de pH do substrato no recipiente de alimentação de 5,0 a 6,5 e no efluente do reator de 3,6 a 4,0.

Nas etapas (2.0, 2.1 e 2.2), Tabela 6.4, os valores ali incluídos foram calculados conforme observação feita para a Tabela 6.3, isto é, considerando uma faixa específica de dias que mais se aproxima do TDH de operação de 0,5 hora. Pode ser observado que as variações da concentração na preparação do substrato e as degradações do substrato até a entrada do reator foram maiores.

Um fato chama a atenção. Foi à degradação do substrato da etapa 2.1, até o afluente de entrada ($P \rightarrow AFe$), apresentando o dobro da etapa anterior e da posterior. Ela apresenta 80,5 % de degradação no reator; 5 % a menos que a etapa 2.0. As

degradações no reator não têm que ser diretamente proporcionais à alcalinidade inicial, necessariamente. Mas especialmente os valores dos pH do substrato preparado e as dadas alcalinidades, em vista às degradações verificadas até o afluente de entrada (AF_e), chamam mais a atenção: a etapa 2.1 acusava pH 7,9 – 8,0, a etapa 2.0 anterior pH 6,3 – 6,9 e a etapa 2.2 posterior pH 8,2 – 8,3.

Deve haver um nível de alcalinidade e correspondente pH que, nas condições do recipiente, isto é, biomassa suspensa, favoreça mais a degradação. Todavia, o aspecto da degradação foi constante preocupação nos estudos das etapas ácida, em haver influência dos metabólitos da degradação, na eficiência do reator. A etapa 2.1 demonstra alguma evidência de queda da eficiência do reator, com o aumento da alcalinidade e da degradação do substrato antes do reator. Resta a efetiva comprovação desse fato.

A etapa 2.2 demonstrou no estudo da influência da alcalinidade, o melhor resultado médio de produção de ácido propiônico (Tabela 6.3) e o mais baixo valor de remoção da DQO (1,6 %) (Tabela 6.5). As condições operacionais em que foi obtido o melhor nível de produção de ácido propiônico, foi com TDH de 0,5 hora, substrato com 2000 mg de glicose por litro, alcalinidade com adição de 2000 mg NaHCO₃ por litro de substrato, carga orgânica de 96 kg.m⁻³.dia, em pH do substrato no recipiente de alimentação ao redor de 8,3 e no efluente do reator, entre 6,5 e 6,8.

A Tabela 6.5 demonstra as porcentagens médias da variação da DQO na preparação do substrato, em diferentes pontos do sistema de alimentação de substrato, no efluente ao reator e na degradação realizada pelo reator, em todas as etapas do estudo.

Tabela 6.5: Porcentagens dos valores médios da DQO na degradação natural da glicose: da degradação entre os pontos do sistema e da eficiência de conversão no reator, em todas as Etapas.

Etapas	%Vrç.na	% Degradação entre os pontos			% Degr.Reator	
	Preparação	P → AFe	AFg → AFe	Afg → EF	P → EF	AFe→EF
Adaptação	-	-	-	2,2	-	-
Preliminar	-	-	-	4,1	-	-
Inicial	-	-	5,0	11,3	-	6,7
4.0	1,1	2,0	- 3,6	- 1,1	4,3	2,4
2.0	-1,2	7,3	-	-	15,7	9,1
2.1	7,1	12,4	-	-	16,5	4,7
2.2	2,3	2,8	-	-	4,3	1,6

(-): Não realizado. (→):Variação de um ponto a outro. (P): afluente preparado. (Degr): Degradação ou remoção da DQO. (% Vrç na Preparação): % Variação na preparação substrato

6.1.9 Operação do reator para produção de matéria prima para extração

A operação do estudo anterior perdurou por 366 dias ininterruptos, com respectiva regularidade nos teores de AVT no efluente e baixíssima presença de metano nos gases coletados – teor máximo de 2%. A partir de então, o reator foi operado por 45 dias para gerar ácidos para a fase de extração. Após esse período, a operação do reator foi interrompida por 115 dias, durante os quais foi realizada a primeira fase dos estudos de extração. Após esse longo período de interrupção, o reator foi operado por mais 23 dias para geração de matéria-prima para extração.

Nessa etapa da operação observou-se um alto teor de metano nos gases (até 35%), seguida da obtenção de até 2,5 vezes o teor de ácido propiônico quando comparado às mesmas condições obtidas anteriormente. Isso significa que, nas interrupções, as arqueas metanogênicas se desenvolveram. Esse fato pressupõe que o ambiente alterou-se favoravelmente à produção de ácido propiônico, pelas bactérias acidogênicas. As composições médias do efluente correspondente aos dois períodos de operação (45 e 23 dias), respectivamente, foram: AVT: 827 e 721 mg. l^{-1} ; HAc. 594 e 526 mg. l^{-1} ; HProp. 92 e 114 mg. l^{-1} e HBut.140 e 85 mg. l^{-1} . A estocagem e o tratamento para a eliminação da biomassa alteraram esses valores.

6.1.10 Preparo da solução para os testes de extração

O efluente do reator, contendo os ácidos graxos voláteis de interesse, foi submetido a tratamento antes dos ensaios de extração. Este tratamento visava remover os microrganismos presentes e, se possível, os polímeros celulares. Foram investigados diferentes técnicas e sistemas, como a filtração por gravidade e a vácuo em papéis de filtro, a centrifugação, que não forneceu um líquido adequadamente límpido e tampouco fornecia volume conveniente (centrífuga de laboratório), sistemas isolados de carvão ativado e areia e sistemas com leito misto. Os melhores resultados na qualidade do líquido foram obtidos quando o efluente do reator foi previamente tratado com suspensão de hidróxido de alumínio, promovendo a coagulação do material em suspensão no caldo.

Duas diferentes operações se viabilizaram: a filtração a vácuo com carvão ativado, com obtenção de pequenos volumes e, a outra, a prática de filtrações ou sedimentações, tratando previamente o efluente com $\text{Al}(\text{OH})_3$. Em qualquer dos tratamentos adotados, o líquido foi analisado antes dos estudos de extração dos AGVs e as perdas dos ácidos foram desprezíveis para o propósito do estudo. Entretanto, a utilização comum do carvão ativado em processos de eliminação de impurezas e contaminantes, sugeriu a verificação da retenção dos ácidos voláteis no carvão utilizado na filtração.

A Tabela 6.6 apresenta, em porcentagens relativas, a retenção dos ácidos voláteis no carvão, calculada pela diferença dos teores do afluente ao filtro e a seqüência das quatro frações efluentes, filtradas separadamente. Com o leito de carvão previamente lavado no funil de buchner e esgotada a água com o efeito do vácuo, foram percoladas quatro frações de 500 mL e o líquido filtrado foi separado e analisado. Somente na percolação da quarta fração o leito de carvão foi remexido, na tentativa de melhorar a filtrabilidade.

Os resultados das análises das três primeiras frações filtradas individualmente, comparadas com os resultados das análises das mesmas frações após serem juntadas, indicaram muita coerência. O balanço de massa realizado com os valores dos AVs da solução de alimentação utilizada na filtração, resultou em diferenças desprezíveis em se tratando de análise por cromatografia gasosa. Portanto, há segurança nos resultados obtidos sobre a quantidade de AVs que ficaram retidos no carvão ativado.

As taxas de filtrações obtidas, da fração número 1 para a de número 4, em termos de m^3 de solução filtrada / m^3 de leito de carvão/ hora, foram as seguintes: 10,9, 6,6, 3,2 e 1,04.

Os resultados apresentados na Tabela 6.6, demonstram, para cada volume filtrado, as porcentagens relativas à alimentação que ficaram retidas no carvão ativado.

Tabela 6.6: Porcentagem relativa dos Ácidos Voláteis retidos no Carvão

Ativo

Fração	Ac. Acético	Ac. Propiônico	
Ac. Butírico			
1	- 16,0 %	- 17,5 %	- 19,7 %
2	- 2,4 %	+ 1,5 %	+ 1,0 %
3	- 7,6 %	0,0 %	- 11,5 %
4	+ 2,6 %	- 5,8 %	- 25,1 %

Os procedimentos nos tratamentos dos efluentes para se obter as soluções das alimentações dos testes C1, C2 e C3, em coluna com resina de troca iônica e todos os testes de extração com solvente orgânico, foram explicitados em 5.2 do Procedimento Experimental.

6.2 Extração dos AGVs com resina de troca iônica

Os estudos de extração dos ácidos voláteis em colunas com resina de troca iônica foram em número de três. Os procedimentos dessas operações estão explicitados em 4.8.1 de Material e Métodos e, 5.3 de Procedimento Experimental.

6.2.1 Ensaio C1

A Tabela 6.7, apresenta os resultados da eluição desse ensaio com os teores individuais e totais (AVTs) nas frações eluídas e os rendimentos de recuperação verificados nessa operação. A composição da solução de alimentação, foi de: AVTs 1002,2 mg.l⁻¹, HAc. 600,0 mg.l⁻¹, HProp. 148,5 mg.l⁻¹, HBut. 253,6 mg.l⁻¹ e os demais AVs não foram detectados. Na Tabela 6.7, os melhores fatores de concentração dos AV_s foram verificados para os ácidos propiônico e butírico, apresentando valores acima de três.

Entretanto, não são aceitáveis os baixos rendimentos de recuperações dos ácidos ao redor de 60%.

Tabela 6.7: Teores de Ácidos Voláteis nas Frações da Eluição - Ensaio C1

Frações Números	Vol.Eluído (mL)	AVTs (mg/L)	HAc. (mg/L)	Hprop. (mg/L)	Hiso (mg/	Hbut. (mg/L)	Hisoval (mg/L)	Hval. (mg/L)	Hcapr. (mg/L)
1	50	7,6							7,6
2	100								
3	150	1,7					1,7		
4	200	650,2	551,9	60,8	0,0	35,1	2,4		
5	250	2221,1	1626,0	311,2	0,0	278,9	5,0		
6	300	2650,3	1507,6	468,4	4,1	660,8	9,4		
7	350	1534,9	351,7	248,6	1,2	906,7	14,1	4,9	7,7
8	400	1018,5		41,6		950,4	20,6	5,9	
9	450	264,8				247,0	11,2	6,6	
10	500	1,7					1,7		
11	550								
AVTs Eluído (mg/L)		417,6	229,5	56,5	0,27	106,4	3,3	0,9	0,8
AVTs Alim. (mg)		620	621,4	372,0	92,1	0,0	157,2	0,0	0,0
AVs Rendimento (%)		67,2	61,6	61,4		67,8			

Os ácidos voláteis fixados no volume de resina corresponderam a 2% da capacidade do volume da resina. Portanto, com essa pequena ocupação dos sítios ativos e, aliado ao vantajoso método de eluição em degrau e os baixos valores de vazão, na fixação e na eluição, compõem um conjunto de condições favoráveis para se obter o bom resultado. Apesar de tudo, o maior inconveniente desse sistema foi o condicionamento da resina na forma Cl^- e a eluição com solução de Cloreto (NaCl). Paralelo ao objetivo de extrair os AGVs, a possibilidade de obtenção de maior volume de percolado não contaminado com impurezas, influi na viabilidade econômica. A presença do cloreto, no percolado da fixação e da eluição dos AVs é inconveniente, tanto para as determinações de DQO, como para a reutilização em irrigação agrícola (até 100 mg.l^{-1} , em Cl^- , não prejudica as culturas) ou a devolução dos percolados às águas superficiais (até 250 mg.l^{-1}

¹, em Cl^- , é permitido para as 4 classes). Portanto, não se prosseguiu com os estudos nesse sistema.

6.2.2 Ensaio C2

Nos dois ensaios seguintes procurou-se contornar os inconvenientes do ensaio anterior, utilizando solução de NaOH para o condicionamento da resina e para a eluição. Neste ensaio a solução de alimentação apresentava um teor relativamente baixo, de $195,0 \text{ mg.l}^{-1}$ de AVTs e a concentração de sulfato foi inferior a 100 mg.l^{-1} , com o pH 7,65. Esses aspectos, junto à utilização da solução de NaOH e a porcentagem da capacidade do volume de resina ocupada pelos AVTs e pelo sulfato, foram as variáveis consideradas na avaliação dos resultados deste ensaio.

A operação de fixação dos ácidos voláteis deste ensaio já apresentou o aspecto de importância econômica: 80% do volume do percolado com DQO média abaixo de 150 mg.l^{-1} . Um rejeito adequado, portanto, para devolução ao ambiente ou à reutilização.

A Tabela 6.8, fornece os teores dos ácidos voláteis nas frações da eluição, o volume de cada fração e a porcentagem do volume da fração no volume total eluído. Elevados valores de teores dos ácidos voláteis foram observados, atribuídos tanto ao eluente em pH 13,5 como a ocupação da capacidade do volume de resina. A capacidade ocupada pelos AVs e sulfato, considerando os teores das frações da eluição, correspondeu a 12,4 %, sendo 8,3% pelo sulfato e 4,1% pelos AVs.

Porém, outros aspectos devem ser considerados na análise tais como os fatores de concentração e a porcentagem do volume da fração, no volume total eluído. Deixou-se para analisá-los no item 6.2.4, pela conveniência das comparações. Quanto à qualidade dos percolados desse teste, verificou-se na Tabela 6.8, que as frações combinadas de números 1 a

4 e as de 9 a 12 apresentaram teores muito baixos de AVTs, com um valor médio da DQO em $48,4 \text{ mg.l}^{-1}$, em um volume que corresponde a 67,2% do volume total da eluição. Os AVTs extraídos na eluição, estão contidos em um reduzido volume de 0,4 litro. Antes, isto é, quando da fixação, estavam em um volume de alimentação de 4,6 litros. A concentração da massa dos AVs corresponde a uma redução de 91,3% do volume ou, todo o AV está em 8,7% do volume correspondente ao da alimentação. Este resultado indica a possibilidade de se descartar o volume restante, sem necessidade de pós-tratamento.

Tabela 6.8: Teores dos AVs, volumes e porcentagens, das frações no total eluído – Ensaio C2.

Frs. No	Vol. Fr. (litro)	% Vol. Total	AVTs (mg/L)	Hac. (mg/L)	Hprop. (mg/L)	Hisob. (mg/L)	Hbut. (mg/L)	Hisov. (m/L)	Hval. (mg/L)	Hcapr. (mg/L)	SO ₄ (mg/L)
1 a 4	0,4	32,8	2,0							2,0	
5	0,1	8,2	537,1	444,8	42,7		45,9	3,7			
6	0,1	8,2	5169,5	3888,7	644,8	45,9	555,3	21,3	5,5	8,0	
7	0,1	8,2	2061,4	1314,5	299,9	19,6	403,4	18,1	5,9		
8	0,1	8,2	605,4	319,4	88,0		182,5	10,1	5,4		
9 a 12	0,42	34,4	0,4					0,4			

A Tabela 6.9 apresenta os aspectos quantitativos da eluição, especialmente os teores de AVs na solução de alimentação, AVs no percolado da eluição e na soma da fixação e eluição e os respectivos rendimentos de recuperação na eluição e da soma com a fixação.

Tabela 6.9: Aspectos quantitativos da eluição, recuperações e rendimentos – Ensaio C2

Valores	Vol.(L)	AVTs	Hac.	Hprop.	Hisob	Hbut.	Hisov.	Hval.	Hcapr.	SO ₄
Avs (mg)										
Vol. Eluído	1,22	838,3	596,7	107,5	6,6	118,7	5,5	1,7	1,6	
Alim. Fixação (mg)	4,60	897,0	654,0	28,5		176,6	15,6	22,1		$\leq 100^{**}$
AVs Alim. (mg.l^{-1})		195,0	142,2	6,2		38,4	3,4	4,8		
AV(mg) El+Fxção		838,3	596,7	11,8	6,6	118,7	5,9*	1,7	3,6*	
Rendimentos de AVs										
Frs. El.+ Fxção (%)		93,5	91,2	377,0		67,2	37,8	7,7		
Rendimento de AVs										
Frs. Eluição (%)		93,5	91,2	377,0		67,2	35,3	7,7		

(*): Somado aos AVs percolado da fixação. (**): mg.l^{-1} . (Alim.): Alimentação (El.): Eluição (Fxação): Fixação

Os rendimentos de recuperação da eluição bem como da eluição mais compostos fixados são coerentes, com valores dos AVTs e de ácido acético aceitáveis e, os dos ácidos propiônico e butírico, aceitáveis com reserva. Credita-se maior segurança às determinações analíticas dos AVs quando em maiores concentrações. Observou-se, freqüentemente, que os resultados das determinações analíticas dos AGVs após a operação com resina, compostos não existentes ou existentes em teores muito baixos na solução de alimentação, são melhores detectados na análise cromatográfica. Esse fato pode ter ocorrido para os ácidos propiônico, isobutírico e capróico na solução de alimentação e, para o ácido butírico no percolado da fixação. Os valores com asterisco, na Tabela 6.9, são os ácidos que foram detectados no percolado da fixação (ácidos isovalérico e capróico) porque apresenta maior dificuldade de fixação.

6.2.3 Ensaio C3

Neste ensaio adotou-se um procedimento diferente na fixação dos AVs. O volume utilizado foi maior e adotou-se a prática de repassar o líquido já percolado na coluna. Visava-se, com isso, conseguir a maior porcentagem de fixação dos AVs e de sulfato. A presença do sulfato foi justificada no item 5.2. Contudo, não houve a preocupação com a saturação do volume de resina com os AVs, uma vez que a presença do sulfato impediria esse feito, dado a preferência (íon bivalente) na ocupação dos sítios da resina. A solução de alimentação apresentava teor em AVTs de $826,1 \text{ mg.l}^{-1}$, em sulfato de 1046 mg.l^{-1} , em amônio de $68,7 \text{ mg.l}^{-1}$ e traços de nitrato, com pH de 7,2.

Tabela 6.10: Teores de AVs nas frações, volumes e participação no volume total – Fixação C3

Amostra	Frs. (L)	Frs. (%)	AVTs*	HAc.	HPr.	Hisob.	HBut.	HIsvl.	SO ₄ ⁻²	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
1 a 5	5,0	42,5	1,4	1,4					25,4	34,2	15,2
6 a 14	4,16	35,4	848,9	589,1	171,0	1,2	85,0	2,3	33,5	36,0	9,2
15 a 18	2,0	17,0	698,0	447,9	153,0	1,5	92,2	3,4	31,3	31,4	2,0
19	0,6	5,1	7,5	7,5					31,3	2,2	2,0

(*): AVs, SO₄⁻², NH₄ e NO₃, em mg.l⁻¹

Nesse ensaio foram três os aspectos de interesse: a forma da fixação e a composição dos AVs nesse percolado, maior retenção dos constituintes na resina e a eluição realizada com solução de NaOH em diferentes concentrações. A Tabela 6.10, apresenta um quadro geral do percolado da fixação, contendo os volumes das frações percolados e suas correspondentes participações no volume total e os teores dos AVs e de outros compostos, nas frações.

Os teores dos ácidos voláteis nessas frações não apresentam diferenças significativas, permanecendo próximos dos teores da solução de alimentação. Deve-se considerar também que, com a prática de repassar o volume percolado, foram escolhidas as frações com os mais altos teores de AVs. Quanto à qualidade do percolado, 47,6 % do volume (Frs. 1 a 5 e a 19) apresentam teores relativamente baixos de AVs e com DQO média de 160,5 mg.l⁻¹, em um volume de 5,6 litros. Portanto, adequado ao descarte. As frações combinadas de 6 a 18, contendo praticamente 100% (Tabela 6.15) dos AVs, estão em um volume de 6,16 litros (52,4%) do percolado da fixação.

A Tabela 6.11 apresenta os AVTs no volume percolado, os teores na solução de alimentação e os rendimentos de recuperação dos AVs no volume percolado da fixação com base na soma das recuperações no volume da eluição e da fixação.

Tabela 6.11: Valores de recuperações de AVs e rendimento da recuperação – Fixação C3.

Valores	Frs.(L)	AVTs	HAc.	HProp.	HIsob.	HBut.
Hisov. SO ₄ ⁻² NH ₄ ⁺						
AVs recuperados						
na Fxç. (mg)	11,8	4938,7	3357,9	1018,0	7,9	537,9
349,0 386,0						16,4
AVs na solução						
de Alim.(mg.l ⁻¹)	10,5	826,0	530,1	181,6	0,7	111,0
10931,0 717,9						2,8
AVs recuperados						
na El. + Fxç.(mg)		7723,0	4940,0	1670,0	14,5	1042,0
8992,0 395,0						48,4
Rendimento de						
Recuperação (%)		64,0	68,0	61,0	54,5	51,6
3,9 97,7						33,9
(Fxç.): Fixação (El.): Eluição (Alim.): Alimentação						

Pode ser observado na Tabela 6.11, que 64 % dos AVTs não foram fixados na resina. Os AVs individuais apresentaram valores variados de não fixação.

A Tabelas 6.12 apresenta os teores dos constituintes das frações da eluição, seus volumes e a participação no volume total eluído. Quanto à qualidade desse percolado, a fração combinada de 1 a 6, apresentou teor de 11,3 mg.l⁻¹ em AVTs, 47,0 mg.l⁻¹ de DQO, 30 mg.l⁻¹ em sulfato e 2,6 mg.l⁻¹ em amônio. A fração combinada de 7 a 12 apresenta AVTs de 48,3 mg.l⁻¹, DQO de 81,0 mg.l⁻¹ e sulfato 28,0 mg.l⁻¹. O volume das duas frações (1,2

litro) corresponde a 29,0% do volume total da eluição, que pela característica da composição, pode ser descartado. O procedimento adotado na fixação dos AVs desse teste C3 não foi muito apropriado para a obtenção de percolado adequado para o descarte. Entretanto, o volume conseguido na fixação e na eluição com essa finalidade, somam 6,8 litros e correspondem a 42,7% da soma dos volumes totais (15,93 litros) das duas operações. Por outro lado, as frações de 35 a 37 contêm um baixo teor de AVTs, com DQO média de 137 mg.l⁻¹, mas um alto teor de sulfato, 4729 mg.l⁻¹.

De modo geral as boas elevações dos teores de AVs carregam a impureza de sulfato. As frações com os mais altos teores de AVTs, conforme a Tabela 6.12, foram as de 13 a 26 e as de 27 a 34 correspondendo a 54,0% do volume da eluição. Nas duas frações o teor de nitrato ficou em torno de 36 mg.l⁻¹ e, nas de 27 a 34, o teor de sulfato foi de 1600 mg.l⁻¹.

Tabela 6.12: Teores de AVs nas frações, volumes e participações no volume total – Eluição C3

Frs. N°	Frs. (L)	Frs. (%)	AVTs	Hac.	HPr.	HIsb.	HBut.	HIsv.	HVI	SO ₄ ⁼	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
1 a 6	0,6	14,5	11,2	11,2						30,3	2,6	
7 a 12	0,6	14,5	48,3	44,0	4,3					27,8	2,6	1,7
13 a 26	1,4	34,6	621,0	440,0	125,0		57,6			24,2	2,1	35,6
27 a 34	0,8	19,4	2230,0	1145,0	556,0	8,3	480,0	35,5	1,9	1613,0	2,3	35,6
35 a 37	0,7	16,9	111,0	9,1	38,0		54,0	5,1	2,0	4728,0	3,0	35,6
38*	1,2**											

(*): Frs. 38, percolado da solução de NaOH 1,0 M (**): Não está incluso no volume da eluição.

A Tabela 6.13 apresenta os aspectos quantitativos do ensaio C3, com informações sobre as recuperações e rendimento. A soma da eluição e da fixação, o rendimento* (rendimento de recuperação dos AV totais das duas

operações) foi calculado com base nos AVs da alimentação e, para a eluição e fixação, isoladamente, foram calculados com base na soma dos AVs da fixação e da eluição. Os rendimentos das recuperações dos AVs relacionados ao conteúdo da alimentação, ao redor de 89 %, são perfeitamente aceitáveis.

Tabela 6.13: Recuperações e rendimento de recuperações da fixação e da eluição – Ensaio C3

	Vol. (L)	AVTs	HAc	HPr	HIso	HBut	HIsv	HVa	SO ₄ ⁼
NH ₄									
AVs (mg) Eluição 10,1	4,13	2784,5	1582,3	652,3	6,6	503,9	32,0	2,9	8644,0
AVs (mg) Fixação 384,7	11,8	4938,7	3357,9	1018,0	7,9	537,9	16,4		347,8
AVs (mg) El + Fxç. 394,5	15,9	7723,2	4940,2	1670,3	14,5	1041,8	48,4	2,9	8992,3
AVs (mg) Sol. Alim. 717,9	10,5	8631,7	5539,5	1897,7	7,3	1160,0	29,3		10931,0
Rend* Recup. (%) El+Fxç. 55,0		89,5	89,2	88,0	198,6	89,8	165,2		82,3
Rend. Recup. (%) El. 2,6		36,1	32,0	39,1	45,5	48,4	66,1	100,0	96,1
Rend. Recup. (%) Fxç. 97,5		63,9	68,0	60,9	54,5	51,6	33,9		3,9

(Rend. Recup.): Rendimentos de recuperação. (*): Relacionado aos AVs da alimentação.

Em relação às recuperações dos ácidos isobutírico e isovalérico, valem as mesmas observações feitas para esses e outros ácidos, na eluição do ensaio C2. O baixo valor da fixação dos AVs são devido ao sulfato, que está em maior quantidade. A presença e o teor de um ânion específico poderá determinar a composição dos AVs fixados e a dos não fixados.

A contribuição do sulfato retido na resina, pela soma da eluição mais a fração 38, foi de 56,3% e a dos AVs foi 12,9%, perfazendo um total de

69,2% da capacidade da resina ocupada. O balanço de massa de sulfato melhorou com a última percolação de solução de NaOH (Frs. 38) na concentração de 1,0 M. A concentração ou o volume de solução de NaOH em pH 13 não foi suficiente para a retirada.

Efetuada uma observação mais detalhada das recuperações individuais dos AVs no percolado da fixação e da eluição (Tabela 6.13) verificou-se que praticamente 1/3 dos ácidos acético e propiônico ficaram retidos e 2/3 saíram no percolado da fixação. Com os ácidos isobutírico e butírico os valores de retido e não retido, praticamente se igualam. Já com o ácido isovalérico ocorreu uma inversão: 2/3 e 1/3.

6.2.4 Comparação dos resultados obtidos nos ensaios C2 e C3

A Tabela 6.14 apresenta os fatores de concentração obtidos com os AVs na eluição dos ensaios C2 e C3 e os do percolado da fixação do ensaio C3. Os fatores de concentração foram obtidos pela relação do teor do AV na fração e o teor na solução de alimentação (AVfrs/AValim.).

Tabela 6.14: Fatores de concentração dos AVs na fixação e eluição – Ensaios C2 e C3.

Frações	Vol.Eluído(L)	AVTs	HAc.	HProp.	HIsob.	HBut.	HIsoval.	HVal.
Ensaio C2 - Eluição								
5	0,1	2,8	3,1	6,9		1,2	1,1	
6	0,1	26,5	27,4	104,0		14,5	6,3	1,2
7	0,1	10,6	9,2	48,4		10,5	5,3	1,2
8	0,1	3,1	2,3	14,2		4,8	3,0	1,1
Ensaio C3 - Fixação								
6 a 14	4,16	1,0	1,0	0,9		1,7	0,8	0,8
15 a 18	2,0	0,9	0,9	0,9		2,1	0,8	1,2
Ensaio C3 - Eluição								
13 a 26	1,43	0,8	0,8	0,7			0,5	
27 a 34	0,8	2,7	2,2	3,1		11,9	4,3	12,7
35 a 37	0,7	0,1		0,2			0,5	0,1

A Tabela 6.15 fornece a porcentagem de participação do volume da fração no volume total da eluição e no total da fixação e demonstra a porcentagem de participação do AVTotal contido na fração em relação ao AVTotal percolado na eluição e no da fixação e, a do AV individual contido na fração em relação ao AVTotal da fração, para as eluições C2 e C3 e a fixação C3.

Tabela 6.15: Participação do AVT da fração no AVT do percolado e, participação do AV individual da

fração no AVT da fração, para as eluições C2 e C3 e a fixação C3.

Frações	Vol.Frs.(%)	AVTfr. / AVTperc.	HAc.	HProp.	Hisob.	HBut.	Hisoval.	HVal.
Ensaio C2 – Eluição								
5	8,2	6,4	82,8	8,0		8,5	0,7	
6	8,2	61,7	75,2	12,5	0,9	10,7	0,4	0,1
7	8,2	24,6	63,8	14,5	1,0	19,6	0,9	0,3
8	8,2	7,2	52,8	14,5		30,1	1,7	0,9
Ensaio C3 – Fixação								
6	35,4							
a								
14		71,5	69,4	20,1	0,1	10,0	0,3	
15	17,0							
a								
18		28,3	64,2	22,0	0,2	13,2	0,5	
Ensaio C3 – Eluição								
13 a 26	34,6	31,9	70,8	20,1		9,2		
27 a 34	19,4	64,2	51,4	24,9	0,4	21,5	1,6	0,1
0,1								
35 a 37	16,9	2,9	8,2	34,2		48,6	4,6	1,8
2,4								

As Tabelas 6.14 e 6.15 apresentam os principais aspectos quantitativos das operações. Com o auxílio das respectivas tabelas que fornecem os teores dos AVs nas frações da eluição e da fixação, pode-se efetuar uma análise conclusiva das duas mais importantes operações. Antes dessa análise, porém, deve ser acrescentado que, eventualmente, alguma observação sobre os resultados do ensaio C1, os bons teores de AVs nas frações e calculados os respectivos fatores de concentração, chama a atenção. As relações da fixação dos AVs nos ensaios C1, C2 e C3 foram, respectivamente, 1:2:6,7. Entretanto, os AVs fixados no teste C1 não ultrapassam 2% da capacidade da resina, porcentagem baixa o suficiente para justificar os bons teores obtidos. A presença do cloreto nos percolados foi mais inconveniente nesta fase da extração e concentração dos AVs. Todavia, não se descarta o estudo com o sistema cloreto em fases finais do processo de concentração, nas quais as frações estão mais concentradas em AVTs e justificam o custo da eliminação dessa impureza.

As observações sobre os ensaios C2 e C3, complementam-se com as seguintes. A relação da fixação dos AVs, nesses ensaios, foi, respectivamente, 1:3,3. As

porcentagens de retenção dos AVs e do sulfato foram, no C2, 4,1% e 8,3 % e no C3, 12,9% e 56,3%. Pelas características da técnica com resina de troca iônica, é de se esperar melhores resultados com as menores fixações da espécie química na resina. . Quanto a Tabela 6.15, especialmente sobre a participação dos AVs individuais no AVT da fração, será fornecido um suporte a mais para as avaliações. São as mesmas relações de participação sobre a composição da alimentação de cada teste, assim, Alimentação C2: HAc.: 72,9 %, HProp.: 3,2 %, HBut.: 19,7 %, Hisov.: 1,7 % e HVal.: 2,5 % e Alimentação C3: HAc.: 64,2 %, HProp.: 22,0 %, HBut.: 13,4 % e Hisov.: 0,3 %.

Eluição e Fixação - Ensaio C2

A eluição do ensaio C2 apresentou bons resultados, conforme as seguintes considerações:

Os fatores de concentração do ensaio C2 destacam-se com relação aos do ensaio C3 embora, pela Tabela 6.15, os valores de participação dos AVs pareçam estar muito próximos dos obtidos neste último.

Na fração 5, os ácidos, acético, propiônico e butírico apresentam elevação da concentração, mas são com os resultados da Tabela 6.15 que as participações se tornam mais interessantes: diminuição do ácido butírico e as elevações dos ácidos propiônico e acético, em comparação com a participação na alimentação. O volume eluído e a participação da fração nos AVTs do percolado, são baixos, assim como o teor do sulfato, a DQO tem valor ao redor de 990,0 mg.l⁻¹.

A fração 6, apresenta ótimos fatores de concentração (Tabela 6.14) destacando como excelente o do ácido propiônico. As participações dos AVTs da fração (Tabela 6.15) foram melhor que da fração anterior, exceto para o acético. Essa fração é muito importante pela participação do AVT da fração no AVT do percolado, com 61,7 %. O valor da DQO é correspondente aos teores dos AVTs, 5610,0 mg.l⁻¹.

A fração 7, com participação do AVT em 24,6 %, apresenta ainda, bons fatores de concentração e, as participações vêm num crescente para os ácidos propiônico e butírico; o ácido acético, a sua participação, ao contrário, continua decaindo. Essa fração também é importante.

A Fração 8, com baixos fatores de concentração e da participação dos AVTs não é desprezível, devido os resultados dos ácidos propiônico e butírico. Não convém combinar essa fração com o número 6; a melhor prática é repassá-la em outra coluna.

Aos aspectos analisados nesse tópico, deve-se acrescentar a vantagem oriunda do volume adequado para o descarte, já comentado.

Fixação e Eluição - Ensaios C3

A fixação e a eluição do ensaio C3 apresentaram os resultados, conforme as seguintes considerações:

Fixação: O percolado da fixação do ensaio C3, já foi dito sobre a semelhança dos teores de AVs (Tabela 6.10) próximo aos teores da solução de alimentação e, em consequência, os fatores de concentração (Tabela 6.14) e as participações dos AVs (Tabela 6.15) apresentam correspondências semelhantes. Portanto, para esse percolado não houve alteração significativa da qualidade dos AVs. Entretanto, em estudos complementares, não se repassando o percolado na coluna, obtém-se frações com melhores teores. Quanto a outros aspectos, em duas frações se concentram praticamente 100% dos AVs que não foram fixados, contidos em um volume de 6,16 litros (52,4% do total percolado), apresentando um teor de sulfato baixíssimo, ao redor de 32,0 mg.l⁻¹ e DQO alta, ao redor de 1500,0 mg.l⁻¹. Esse aspecto corresponde, com boa aproximação, ao resultado de uma coluna de “sacrifício”, isto é, uma coluna de eliminação de impurezas. O alto valor da DQO analisada, bem acima do valor da DQO teórica correspondente aos AVs, sugere a presença de metabólitos ou outros compostos de interesse. Há o volume percolado na fixação com possibilidade de devolução ao meio ambiente.

Eluição: A eluição do ensaio C3, no geral, apresenta resultados bem inferiores aos do ensaio C2, creditando a responsabilidade, principalmente, à presença do sulfato.

A fração 27 a 34, Tabela 6.12, apresenta os melhores teores de AVs e os melhores fatores de concentração (Tabela 6.14) e as segundas melhores participações (Tabela 6.15). Nessa fração estão contidos 64,2% dos AVTs da eluição, em um volume relativamente baixo de 19,4% do total eluído. Porém, depreciando a qualidade, apresenta 1613 mg.l⁻¹ em sulfato. Em comparações, os fatores de concentração da Tabela 6.14, com as participações Tabela 6.15 e os valores de participação da alimentação, somente o valor do ácido butírico chama atenção. Passa a ter alguma significância, a redução da participação do ácido acético no AVT da fração, com a relação HAc.:HProp.:HBut. igual a 2,4:1,7:1,0, contra a respectiva relação da alimentação de 4,8:1,6:1,0.

As frações 13 a 26, apresentam os fatores de concentração abaixo de 1,0 (Tabela 6.14) e, na Tabela 6.15, em comparação com a participação da alimentação, as pequenas diferenças ocorreram com a elevação do ácido acético e a diminuição do ácido propiônico. A relação dos três principais ácidos, acético, propiônico e butírico, ficou sendo 7,7:2,2:1,0. São pequenas as vantagens dos valores, porém, essa fração apresenta aspectos favoráveis que devem ser considerados, como o baixo teor de sulfato em 24,2 mg.l⁻¹ e a participação em 31,9 % do AVT do percolado.

As frações 35 a 37, constituem solução bem diluída de AVs com 2,9% de participação dos AVTs no percolado e 16,9% de participação no volume da eluição. Apresenta os mais baixos fatores de concentração (Tabela 6.14) e as mais altas participações (Tabela 6.15). Apesar do baixo teor de AVTs na fração e o altíssimo teor de sulfato (4728,0 mg.l⁻¹), apresenta valor da DQO baixo, com 137,0 mg.l⁻¹ e uma relação dos três principais ácidos, muito interessante, 0,17:0,7:1,0.

A presença do sulfato em alto teor na solução de alimentação é altamente prejudicial para a qualidade das recuperações dos ácidos voláteis. A relação de massa AVT:sulfato na solução de alimentação do ensaio C3 foi 1,0:2,27 e, a relação na fixação dos sítios da resina foi de 1,0:4,36. Por menor que seja essa relação na alimentação, na fixação há uma concentração das impurezas, principalmente se o ânion for bi ou trivalente. A impureza sendo também mono valente, como os ácidos voláteis, mas apresentando a constante do complexo (resina-impureza) maior que a constante resina-AVs, ocorrerão as mesmas dificuldades. Em suma, toda impureza inorgânica ou orgânica, em determinadas concentrações, pode perturbar a eficiência da operação com resina. Uma solução tecnicamente viável para este problema é a introdução de uma coluna de “limpeza” das impurezas ou a também chamada “coluna de sacrifício”. Esta solução, entretanto, resulta em custo adicional para o processo.

O estudo dos resultados dos ensaios, adotando-se ou não aquele procedimento na fixação do ensaio C3, sugere à necessidade de continuação dos estudos para verificação de aspectos mais precisos e específicos sobre o teor da impureza, a quantidade de AVs fixados na resina e a concentração e o volume do eluente. Os benefícios com o domínio da técnica se estendem, também, à área do estudo de reaproveitamento de águas residuárias.

É importante, nesse ponto, que algumas considerações práticas sejam feitas, principalmente em relação ao uso do sistema proposto em escala maior. Resguardando-se de todos os aspectos técnicos que implicam na ampliação para a escala maior, o

ensaio C2, ampliado em 1000 vezes, necessitaria de um volume de resina de 320 litros, solução de alimentação de 4600 litros, solução de NaOH para a eluição de 600 litros, volume do percolado, contendo os AVs, de 1220 litros, tempo para a fixação, eluição e lavagem de 20 horas, obtendo-se uma produção de AVTs de $1,0 \text{ kg.dia}^{-1}$ em um volume de 477 litros. O cálculo dessa produção foi feito considerando a solução de alimentação com 195 mg.l^{-1} em AVTs e fixação de 4,1% da capacidade da resina.

Por outro lado, se a fixação fosse de 12,9% da capacidade da resina, sem a presença de sulfato e a solução de alimentação contivesse $826,0 \text{ mg.l}^{-1}$ de AVTs, desprezando a informação dos volumes e tempos, porém extrapolando e ajustando-os com racionalidade, a produção seria de $3,8 \text{ kg.dia}^{-1}$ contido em volume máximo de 1300 litros. O volume necessário para a atual solução de alimentação aumentaria por um fator 2,28 e a produção dos AVs, por fator 3,8. O equipamento teria a utilização maximizada e a relação entre custo de equipamento e produção seria reduzida. Esses aspectos justificam todos os estudos complementares para a maximização da produção de ácidos graxos voláteis.

A Figura 6.13, demonstra o comportamento da eluição do ensaio C2 para os constituintes que foram analisados no percolado, como AVTs, AVs individuais, DQO e sulfato, incluindo-se também, os valores da DQO teórica, calculada com base nos teores dos AV individuais. A diferença dos valores da DQO teórica obtida com os teores dos AVs e os valores da DQO analisada, sugerem a presença de outros compostos orgânicos e, até mesmo, compostos inorgânicos parcialmente ou totalmente não oxidados. Numa etapa de estudo mais aprofundada sobre a produção de AGVs, o refinamento da pesquisa sobre esses outros compostos levam a diversificação de uma produção com possibilidade de redução dos custos.

O comportamento dos componentes da Figura 6.13, deu origem a uma figura com curvas que correspondem a uma operação de eluição, em que os parâmetros das variáveis testadas estão em equilíbrio. Os picos das curvas, na velocidade e na concentração utilizado para o eluente, sugerem outros ensaios em cruzamentos de parâmetros dessas variáveis.

A Figura 6.14, demonstra o comportamento da fixação do ensaio C3 para os constituintes que foram analisados no percolado, como AVTs, AVs individuais, DQO e sulfato, incluindo-se também, os valores da DQO teórica.

A forma como foi realizada a fixação dos AVs, no ensaio C3, não permite expectativa sobre as formas das curvas. O que se pode dizer é que há uma conjunção de

fatores envolvendo resina, sulfato e os AVs. Até o volume de 8000 mL (fração 10), as curvas de todos os componentes se desenvolviam num crescente com regularidade. A partir do volume 7500 mL (fração 9) já se realizava o repasse dessa fração na coluna e também das seguintes, frações 10 e 11.

Figura 6.13: Comportamento dos AVTs, AV individuais, DQO analisada e teórica e sulfato, no percolado da eluição do ensaio C2.

Figura 6.14: Comportamento dos AVTs, AV individuais, DQO analisada e teórica e sulfato, no percolado da fixação do ensaio C3.

O pico que ocorre, antes dos 9000 mL é devido às frações repassadas com alto teor de AVTs. Há a certeza de ocorrer, também, o deslocamento dos AVs já fixados, pelo sulfato que tem a preferência na fixação e está em maior concentração na solução. A linha do sulfato está próxima do zero, apresentando um teor máximo de 58 mg.l^{-1} , comprovando a preferência e a total retenção desse ânion. A Figura 6.15, demonstra o comportamento da eluição do ensaio C3 para os constituintes que foram analisados no percolado, como AVTs, AVs individuais, DQO e sulfato, incluindo-se também, os valores da DQO teórica.

Figura 6.15: Comportamento dos AVTs, AV individuais, DQO analisada e teórica e sulfato, no percolado da eluição do ensaio C3.

Essa figura apresenta o comportamento crescente, ora irregular, ora em patamar, que é natural da utilização da solução do eluente em diferentes concentrações e com diferentes valores de pH. O eluente mais diluído é mais seletivo e acarreta grande volume de percolado. Com o eluente mais concentrado ocorre o inverso. Pode ocorrer, também, que na eluição em que foi percolado um volume suficiente do eluente mais diluído, há o deslocamento quase total de um composto específico e, em seguida, a retirada dos compostos restantes por um eluente mais concentrado, ocorre com teores e

fatores de concentrações altos. Com relação ao sulfato, a concentração mais alta da solução de NaOH usada como eluente não foi suficiente para retirar o sulfato. Como resultado, no gráfico (Figura 6.15) a curva do sulfato teve o pico localizado em ponto diferente dos demais constituintes. Na maior parte do volume percolado, o teor de sulfato ficou próximo do zero, significando que o eluente mais diluído não teve alguma ação sobre ele. Para a retirada quase total do sulfato foi necessária solução de soda a 1,0 mol.l⁻¹. Só assim o balanço do sulfato melhorou, provando o quanto à ligação do complexo resina-sulfato é forte.

6.3 Extração dos AGVs com solvente orgânico

Em virtude do custo e do tempo disponível, os testes foram realizados sob condições próximas às supostamente adequadas, estabelecendo-se um sistema extratante que fornecesse as informações e o direcionamento próximo do necessário para a extração dos AVs. Orientou-se pelo critério da utilização da característica mais próxima do líquido efluente do reator, como os valores de pH ao redor de 4,0. A escolha do extratante aniônico Alamina, por ser um composto largamente utilizado em processos de extração, a segurança comercial e seu desempenho em meios sulfúricos. Os outros compostos e os parâmetros adotados, como o querosene e a NaOH, foram escolhidos pelo aspecto econômico a ser considerado, no eventual estabelecimento de um processo.

No geral, o estudo foi realizado sobre grupos de ensaios e, os testes foram até (J), realizados em pares e submetidos às mesmas condições de extração. As principais variáveis e aspectos verificados foram: dois tipos de solventes orgânicos; a relação solvente / diluente (Q/S) e solvente diluído / solução aquosa (S_d/E_f); utilização, concentração e consumo de dois ácidos; soluções re-extratantes, alcalina e ácida; re-utilização do solvente orgânico em seqüência; alimentação com e sem a impureza de sulfato; diferentes tempos de contactação na extração e re-extração.

As soluções de alimentação utilizadas na seqüência dos testes, foram: série (A a J): AVTs 838,3 mg.l⁻¹, HAc.560,10 mg.l⁻¹, HProp.167,5 mg.l⁻¹, HBut.110,7 mg.l⁻¹; série (K, L, M, N, O e P): AVTs 766,8 mg.l⁻¹, HAc. 410,3 mg.l⁻¹, HProp. 197,9 mg.l⁻¹, HBut. 158,6 mg.l⁻¹.

O sulfato apresentou teor de acordo com o pH e o ácido utilizado para o ajuste. Portanto, para o ajuste com ácido sulfúrico, em pH 2,7 – o teor de sulfato foi igual a

2091,0 mg.l⁻¹ e, em pH 3,8 – 4,0 o teor foi 1648,5 mg.l⁻¹. Demais informações se encontram em Material e Métodos e subitem 4.9.4 do Procedimento Experimental.

A Figura 6.16 é representativa de toda a seqüência dos ensaios do estudo de extração dos AVTs com os dois solventes orgânicos, Alamina 304-1 nos testes (A,C,F,G e J) e a Alamina 336 para os demais testes da seqüência de (A a S). Ela informa os rendimentos de extração dos AVTs e sulfato, presumíveis no extrato orgânico, isto é, extraídos, calculados com base na diferença da massa de AVTs da alimentação e a massa residual do refinado aquoso. Os valores da DQO são sobre o refinado aquoso, apresentados em porcentagem e significando um valor comparativo, tomando-se como base 100 o teor da DQO da solução de alimentação.

Figura 6.16: Rendimento de extração dos AVTs e Sulfatos e DQO relativa do Refinado Aquoso, para todos os testes da seqüência (A a S).

De modo geral, a Figura 6.16 apresenta um grupo de testes (D, H, I e K) com os resultados ao redor de 50%, constituindo as recuperações de AVTs de valores médios e, em seguida, as máximas recuperações ocorrem com os testes (N, R e S). A Figura 6.16

confirma as boas recuperações verificadas nesses testes, para os AV detectados na análise; ácidos, acético, propiônico e butírico. Entretanto, as melhores recuperações de sulfato e os mais baixos valores da DQO foram para os testes (A, C, F, G e J), em que se utilizou o solvente Alamina 304-1, em pares comparativos com outros testes nas mesmas condições de extração.

A Figura 6.17 é representativa de toda a série de testes de (A a S) com relação aos rendimentos de recuperações dos AV individuais na extração. A Tabela 6.16 apresenta as condições das extrações dessa série de testes em que foi utilizado o solvente Alamina 304-1, os rendimentos de recuperação de AVTs e do sulfato, o teor do sulfato na solução de alimentação e a massa do sulfato no extrato orgânico.

Figura 6.17: Rendimento de recuperação de AVTs e AV individuais – Extrações de todos os testes da sequência (A a S).

O teste (G) apresentou os piores resultados (Figuras 6.15 e 6.16). A condição de extração desse teste foi diferente do seu par comparativo (F) em relação à variável diluição (Q/S). No entanto, não se prosseguiu com a verificação nessa condição. Os testes em que foi utilizado o solvente Alamina 304-1, além de apresentarem os valores das recuperações dos AVs inferiores, apresentaram os tempos das separações de fases mais elevados. Os tempos de separação, nesses testes, foram freqüentes entre 3 e 6

vezes maiores que os dos testes com o outro solvente. Não houve preocupação em resolver o problema da formação de emulsão, bolha e micelas.

Tabela 6.16: Condições de extração, recuperações, teor e massa de sulfato nos testes com o extratante Alamina 304-1.

Testes	pH	Q/S	S/E _f	SO ₄ ⁻² (mg)Extr.Org.	SO ₄ ⁻² _{Alim.} (mg/L)	SO ₄ ⁻² (%) Rend.	SO ₄ ⁻² _{E.O.} (mg/ml)	AVT _s (%)Rend.
A	2,7	1:1	1:1	40,8	2091,0	60,2	0,82	28,2
C	2,7	1:1	2:1	7,8	2091,0	28,6	0,08	26,2
F	4,0	1:1	2:1	30,2	1648,5	36,8	0,30	37,3
G	4,0	1:5	2:1	1,4	1648,5	2,8	0,02	8,0
J	4,0	1:2	3:1	18,2	1648,5	44,2	0,24	47,6

A Tabela 6.17 apresenta as condições das extrações da série de testes (exceto o E) em que foi utilizado o solvente Alamina 336, os rendimentos de recuperação de AVTs e do sulfato, o teor do sulfato na solução de alimentação e a massa do sulfato no extrato orgânico.

Os testes com a utilização do solvente Alamina 336, nos testes B, D, E, H, I e K (Figura 6.16 e Tabela 6.17), além de apresentar as melhores recuperações de AVTs, demonstram as melhores recuperações de AV individuais (Figura 6.17). Apesar dos bons resultados em recuperação de AVs, esses testes resultaram em valores de DQO mais elevados que os já preocupantes resultados dos testes com a utilização da Alamina 304-1. A operação de extração com solvente, em solução com baixo teor em AGVs, deixou residual orgânico mínimo de 80% e o máximo de 260%, relativo a DQO da solução da alimentação, o que é inconveniente.

Os parâmetros adotados nos testes (H, I e K) se destacaram dos demais pelos bons resultados obtidos com as recuperações de AVTs. As condições de extração de um desses testes foram escolhidas para a série (N a S). Ainda, na sequência dos testes até o (K), os melhores rendimentos de recuperações de sulfato ocorreram para os testes (B e I). Verificou-se, também, que a relação (S_d/E_f), solvente diluído /alimentação aquosa, mais apropriadas para essas recuperações foram as menores, isto é, 1:1, como pode ser constatada nos testes (B e D), Tabela 6.17. Aprofundando a observação nesse par de testes, verificou-se que a massa de sulfato por mililitro do extrato orgânico foi 4,8 vezes maior no (B), onde foi utilizada a metade do solvente extratante. A tendência em se obter melhor recuperação de sulfato com a menor relação (S_d/E_f), ocorre também para o par de testes (I e K). Confirmando esse aspecto,

Tabela 6.17: Condições de extração, recuperações, teor e massa de sulfato nos testes com o extratante Alamina 336.

Testes	pH	Q/S	S/E _f	SO ₄ ⁻² (mg) Extr. Or g.	SO ₄ ⁻² (mg) Alim.	SO ₄ ⁻² (%) Rend.	SO ₄ ⁻² E.O (mg.l ⁻¹)	AVTs (%) Rend
B	2,7	1:1	1:1	54,6	2091,0	52,2	1,1	41,4
D	2,7	1:1	2:1	22,6	2091,0	21,6	0,23	56,4
H	4,0	1:5	2:1	13,8	1648,5	28,0	0,23	51,7
I	4,0	1:2	3:1	14,2	1648,5	34,7	0,20	52,4
K	4,0	1:2	4,5:1	12,1	1648,5	29,4	0,11	48,9
N	3,8	1:2	3:1	13,7	936,8	61,1	0,19	70,3
O	3,8	1:2	2,6:1	12,9	936,8	55,0	0,17	58,8
P	3,8	1:2	3:1	7,5	936,8	31,9	0,10	48,2
R	4,0	1:2	2,9:1	0,0	≤ 100	-	-	78,9
S	4,0	1:2	2,7:1	0,0	≤ 100	-	-	78,1

os testes (A e C), em que foi utilizado o solvente Alamina 304-1, também apresentou a mesma tendência.

Observa-se, também, uma proporção inversa nas recuperações de AVTs e sulfato (Tabela 6.17) até o teste (K). Isso sugere um efeito competitivo dos dois compostos na ligação com o solvente orgânico quando o ajuste da acidez (condicionamento do orgânico) não é suficiente.

A Figura 6.18 apresenta os rendimentos de recuperações dos AVTs e AV individuais, nas re-extrações com solução de NaOH para a sequência de testes de (A a L). A Figura 6.19, apresenta os rendimento de recuperação de AVTs, sulfato e a porcentagem de DQO relativa ao da alimentação, no extrato aquoso (solução de NaOH) para os testes da sequência (A a M).

Figura 6.18: Rendimentos de recuperações de AVTs e AV individuais, na re-extração com solução de NaOH, para os testes da sequência (A a L).

Nos testes de re-extrações com solução de NaOH, deve ser considerado o fato de terem sido realizadas duas re-extrações em cada teste com diferentes concentrações do extratante. Dessa forma, uma primeira re-extração eficiente do AV individual, poderá, na segunda, mesmo que a concentração do extratante for mais concentrada, não ser tão notável. Interpreta-se o fato de um AV individual ser retirado eficientemente pelo extratante, como sendo a concentração adequada do extratante, ou próxima dela, para que ocorra a re-extração. Assim, foram observadas somente as primeiras re-extrações na concentração de NaOH utilizada.

As recuperações dos AVTs (Figura 6.18), no geral, não acusam valores altos para as soluções de NaOH em pH 10 e nem tampouco em concentração de 0,5 M. Os melhores valores de recuperações de AVTs ficam ao redor de 25%, com os testes (I e K). Dos três principais ácidos, o ácido acético foi, no geral, o que apresentou os menores rendimentos de recuperações. Recuperações de ácido acético cima de 10% foram obtidas nos testes (C, D, E e H) com solução a pH 10 e nos testes (I e K), em solução 0,5 M. Um grupo de testes (C, D, E e F), com solução em pH 10, apresentaram recuperações de ácido propiônico ao redor dos 25% e próximo dos 50% de recuperação nas duas re-extrações com solução 0,5 M nos testes (I) e (K), na primeira re-extração.

Os valores das recuperações do ácido butírico ficaram acima de 40% e até próximo de 60%, quando as re-extrações foram feitas com solução 0,5 M.

A observação sobre qual AV é re-extraído numa determinada concentração da solução re-extratante, exige, para isso, proporções iguais da espécie constituintes na solução de alimentação e uma operação de re-extração com todos os parâmetros envolvidos, se possível, em equilíbrio. Portanto, a observação efetuada na Figura 6.18 é válida para a qualidade do extrato orgânico atual, especificamente, pois as melhores extrações de AVTs (Figura 6.17) foram obtidas nos testes (D, H e I) e as melhores extrações, no sentido decrescente dos valores, foram para os ácidos, butírico, propiônico e acético; sequência semelhante à das re-extrações.

Os testes após o (G) apresentaram os valores das recuperações do sulfato abaixo de 0,5%, não sendo indicados na figura. Nos extratos aquosos dos testes antes do (G) em pH 10, não foram realizadas as determinações de DQO. Nos testes Figura 6.19, os melhores valores de recuperação de sulfato foram próximos de 60%, para os testes (D e F) e de 40% para o (C e E). Os demais testes, exceto o (B), apresentaram valores de recuperações abaixo de 20%. A solução re-extratante em concentração de 0,5 M foi responsável pelos melhores valores das recuperações, ficando a solução em pH 10 responsável pelas recuperações até 10%. Em conclusão, as recuperações de sulfato devem ser realizadas com soluções alcalinas em concentração acima de 0,5 M.

Os altos valores das DQO relativas nos extratos aquosos correspondem, inclusive, aos teores de AVs presentes.

A série de testes (A a J), apresentada e discutida até aqui, encerra um grupo de ensaios em que foram estabelecidas condições para as variáveis, relação querosene /solvente (Q/S), solvente diluído /alimentação aquosa (S_d/E_f), pH e seus ajustes com ácido sulfúrico, com a agitação fixada em 266 rpm e o tempo, de 60 minutos. Os testes ficaram focados principalmente sobre o extratante Alamina 336. As re-extrações foram realizadas somente com solução de NaOH.

Figura 6.19: Rendimento de recuperação de AVTs, Sulfato e DQO (%) relativa, no extrato aquoso (solução de NaOH) para os testes da sequência (A a M).

Os testes seguintes foram realizados em verificação de aspectos de interesse, ora técnico, ora técnico-econômico, em obtenção do maior número de informações. As condições das extrações dos ensaios seguintes foram realizadas sobre algumas das melhores condições de extração das variáveis estudadas anteriormente com o extratante Alamina 336.

Série (K, L, e M)

Nesses ensaios foi verificada a eficiência da extração, numa sequência de contactos com o mesmo extratante orgânico. O extratante orgânico sofreu uma única diluição com querosene e a solução de alimentação utilizada em cada teste foi a original. Até estes testes, as soluções de alimentação tiveram o pH ajustado com ácido sulfúrico. A Tabela 6.18 apresenta os resultados dessa série de testes, com as porcentagens de rendimento de recuperação das extrações de AVTs, sulfato, DQO relativa e os AV individuais. As re-extrações com solução de NaOH 0,5 e 1,0 M, os valores dos rendimentos de recuperação do sulfato foram diminuindo na série: 0,5 % (K), 0,3 % (L) e 0,1 % (M).

Tabela 6.18: Recuperações de AVTs, Sulfato, DQO e AV individuais nas extrações da série.

Testes	Sulfato (%)	DQO (%)	AVT (%)	HAc. (%)	Hprop. (%)	Hbut. (%)
KRA 336	29,4	242,9	48,9	21,5	68,3	95,2
LRA 336	35,2	79,3	25,6	15,0	27,3	51,1
MRA 336	37,0	114,6	23,8	11,3	26,9	52,3

(%): rendimentos de recuperações na extração.

Os valores dos rendimentos das recuperações de sulfato e de AVTs, no teste (K) foram dependentes da condição de extração adotada, especialmente o parâmetro (S_d/E_f), de 4,5:1. As extrações seguintes (L e M) com o mesmo extratante orgânico, mas submetido à re-extração com NaOH, apresentam as respectivas recuperações de AVTs ao redor da metade do valor do teste (K). Além disso, as recuperações do sulfato foram melhores. Esse fato sugere que, com as re-extrações com NaOH sobre o extrato orgânico, o solvente orgânico, em maior ou menor proporção, retornou à forma original $[R_3N:]$. O solvente orgânico, ainda, pode conter um residual alcalino que diminui o seu poder de extração na operação seguinte, do teste (L).

Em conclusão, deve haver um ajuste com ácido (condicionamento) no solvente orgânico, de forma a suportar um número de estágios do processo contínuo, sem que ocorra o problema verificado nesses ensaios.

Série (N, O e P)

Nessa série de testes foram verificados a acidez e o consumo de ácido, substituindo o ácido utilizado nos ajustes anteriores pelo ácido nítrico. Essa série testou três parâmetros de acidez, explicitados no subitem 4.9.4 do Procedimento Experimental, com verificação de: necessidade de outro ácido (ácido nítrico) no condicionamento do extratante; o consumo de ácido nítrico; eficiência das recuperações de cada teste, com essas modificações. A substituição do ácido sulfúrico pelo nítrico visou diminuir o ânion comum e bivalente (sulfato) que, na concentração em que se encontrava como impureza, somado aos ânions do ajustes de pH com ácidos sulfúrico, tem a preferência na reação de protonação da amina (composto básico do extratante), como $(R_3NH)_2SO_4$ ou como ânion

bissulfato $2(R_3NH)HSO_4$. A utilização do ácido nítrico, que possui o ânion monovalente como os ácidos voláteis, diminui a diferença dos valores das forças de ligação desses dois compostos com a amina, na formação dos complexos. O condicionamento do extratante com maior quantidade de ácido nítrico, resulta no complexo com a amina do tipo (R_3NHNO_3) , em maior quantidade das moléculas. Os três testes utilizaram a solução de alimentação no pH 3,8 para o condicionamento com o ácido nítrico ou a extração direta, como no teste (P). Portanto, o teor de sulfato foi o original da solução de alimentação, $936,8 \text{ mg.l}^{-1}$, e o teor dos AVs foram os seguintes: AVTs $766,8 \text{ mg.l}^{-1}$, HAc. $410,3 \text{ mg.l}^{-1}$, HProp. $197,9 \text{ mg.l}^{-1}$, HBut. $158,6 \text{ mg.l}^{-1}$.

A Figura 6.20, demonstra os rendimentos das recuperações de sulfato, DQO relativa, AVTs e AV individuais – ácidos, acético, propiônico e butírico, na série de testes de extração do (N, O e P). Os resultados da atual série de testes podem ser verificados pela Figura 6.20 e na Tabela 6.17. Ficou evidente, a redução dos valores dos rendimentos de recuperações do sulfato e dos AVTs no sentido do teste (N) para o (P), coincidindo com o decréscimo do consumo de ácido nítrico. No sentido inverso, isto é, com os valores crescentes, estão os da DQO relativa. O aumento verificado nos valores das recuperações do teste (N), inclusive para os ácidos, acético, propiônico e butírico justificou a necessidade da substituição do ácido e o seu consumo elevado para o condicionamento do solvente.

Figura 6.20: Rendimentos de recuperações de Sulfato, DQO, AVTs e AV individuais na série.

O consumo do ácido nítrico concentrado, para 75 ml do extratante orgânico nos testes (N, O e P) foram, respectivamente, 3,1 mL, 2,0 mL e 0,075 mL, este último valor foi o consumo para ajustar o pH da solução de alimentação, para 3,8. Nessa mesma sequência dos testes, esse consumo de ácido fornece a respectiva proporção de 41,3:26,7:1,0, comparativamente a proporção da recuperação de sulfato de 1,9:1,7:1,0 e, de AVTs 1,5:1,2:1,0. O aumento dos valores dos rendimentos da extração quando comparado ao consumo do ácido, não foi muito significativo. O aspecto econômico é decisivo.

Os rendimentos das recuperações dos AVTs, em cada re-extração, com solução de NaOH e solução de HNO₃, são apresentados na Figura 6.21. Não se evidenciou a recuperação dos AVs individuais, pela insegurança dos valores dos resultados das determinações analíticas.

Figura 6.21: Rendimentos de recuperações dos AVTs nas re-extrações da série.

Observa-se, na Figura 6.21 que, exceto a primeira coluna de AVTs recuperados na extração, as demais referentes às re-extrações alcalinas e ácidas, apresentam uma grande semelhança no comportamento das re-extrações. Ocorrem pequenas diferenças nos valores das recuperações, favoráveis ao teste (O), no máximo de 3,0%. Esse fato, a primeira vista, representa reprodutibilidade nos testes, visto que as condições das re-extrações foram semelhantes e o conteúdo do extrato orgânico não apresenta grande diferença em AVTs, mais que 11%, conforme Tabela 6.17. Por outro lado, essa semelhança causa dúvida. Ela pode ser devida ao limite máximo da capacidade de extração, nas dadas concentrações utilizadas nas soluções alcalinas e ácidas. No teste (P) não foram realizadas as re-extrações.

Série (R e S)

O principal interesse na realização desses testes foi verificar o

desempenho do sistema de extração, sobre solução de alimentação ausente em sulfato ou contendo-o em baixo teor. A composição da alimentação dos dois testes foi a seguinte: AVTs 636,6 mg.l⁻¹, HAc. 493,6 mg.l⁻¹, HProp. 105,4 mg.l⁻¹, HBut. 32,9 mg.l⁻¹ e sulfato ≤ 100 mg.l⁻¹ e o pH 4,0, ajustado com ácido nítrico. Conforme apresentado no Procedimento Experimental, o extratante orgânico utilizado em (R e S) foi proveniente do teste (N) e, os tempos das contactações nos testes, foram: (R) duas extrações, 15 minutos cada uma; (S) três extrações, 10, 6 e 7 minutos. Fixou-se somente nos resultados das extrações, calculados com base na análise do refinado aquoso, devido à insegurança dos valores dos resultados das re-extrações.

A Tabela 6.19, apresenta os rendimentos das recuperações de AVTs e AV individuais, calculados com base na análise do refinado aquoso resultante após as extrações de cada teste. Os valores de sulfato e DQO são relativos às porcentagens no refinado aquoso. O sulfato não foi detectado, também, nos extratos aquosos (soluções ácidas) das re-extrações.

Tabela 6.19: : Recuperações de AVTs e AV individuais nas extrações da série e os valores da DQO e Sulfato no refinado aquoso das extrações dos dois testes.

Testes	Sulfato (%)	DQO (%)	AVT (%)	HAc. (%)	Hprop. (%)	Hbut. (%)
RRA 336	0	39,4	78,9	75,3	88	100
SRA 336	0	51,8	78,1	67,2	96	100

(%): Rendimentos de recuperações na extração.

Pela Tabela 6.17, podemos observar que as condições em que foram submetidas às extrações nos testes (N, O, P, R e S) são semelhantes, com diferenças no pH, 3,8 e 4,0 e, também, na relação (S_d/E_f). O tempo de contactação das extrações até o teste (P) foi de 60 minutos. No entanto, os tempos das contactações dos testes (R e S) foram, respectivamente, de 30 minutos e 23 minutos, considerando somas das extrações. Nos testes (P, R

e S) as extrações foram realizadas sobre as soluções da alimentação em pH 3,8 e 4,0, portanto em baixíssima acidez e, ao contrário, o (N e O) tiveram as suas extrações com alto consumo de ácido.

Os resultados das extrações dos ácidos voláteis dos testes (R e S), são claramente superiores aos dos testes (N, O e P) e isso é indicativo do maior desempenho do sistema extratante sobre soluções de alimentação não contendo o sulfato.

Verificação da eficácia das re-extrações

O refinado orgânico proveniente do teste (S) foi submetido a duas re-extrações em condições relativamente drásticas, para verificar a eficiência das re-extrações dos AVTs, especificamente nos testes (N, R e S). Maior informação sobre esses ensaios, está explicitado em Procedimento Experimental.

O refinado orgânico (S) foi diluído novamente com querosene e submetido a contactações, primeiro com solução de NaOH, 1,0 M e depois com solução de HNO₃, 3,95 M.

Na re-extração com solução ácida conseguiu-se re-extrair, aproximadamente, 3 vezes mais AVTs que a operação alcalina; 12,33 mg e 4,057 mg de AVTs, respectivamente. Portanto, solução de NaOH 1,0 M não é suficiente para re-extrair toda a série dos ácidos voláteis e a garantia maior, até que se efetue um estudo específico, foi à utilização da solução de ácido nítrico 3,95 M.

6.3.1 Comentário sobre as séries de testes com melhor resultado

Quanto aos propósitos iniciais, o conjunto de ensaios contendo um número mínimo de testes, resultou satisfatório. A primeira série de testes

indicou o extratante Alamina 336, mais adequado para as extrações dos AVs e, a Alamina 304-1, adequada para as recuperações de sulfato, em que pese as piores separações de fases para a segunda. Esse aspecto pode ser estudado com maior detalhamento e solucionado, adequando a Alamina 304-1 para a sua utilização em uma primeira célula de extração de sulfato e as células seguintes, trabalhando com alamina 336 em extração dos AVs. A DQO residual foi alta com a utilização dos dois extratantes. Entretanto, suspeita-se que a causa seja o diluente, o querosene, que, não só por esse fato, mas também pela eficiência e economia das operações, deve ser melhor avaliado.

Nos testes (H, I e K), as condições de extração foram escolhidas para testar outras séries seguintes. No entanto, isso não significa que as suas condições já estão otimizadas. Elas necessitam de maiores estudos.

A série (K, L e M) indica que a utilização sequenciada do extratante orgânico, com intercaladas re-extrações com soluções ácidas, ao invés das alcalinas como foi utilizado. Esse é o procedimento mais acertado. Dessa forma mantém-se o extratante sempre condicionado com o ácido re-extratante.

Na série (N e O) os resultados sugerem concentrar todos os estudos de custos do processo em diversas relações AVTs:Sulfato. A atual relação 1,0:1,22 demonstrou ser economicamente inviável, pelo consumo necessário do ácido.

Os testes (R e S), nos quais a solução da alimentação continha, no máximo 100 mg.l^{-1} em sulfato, demonstra claramente ser a melhor solução de alimentação, quanto à qualidade e quantidade das impurezas que interferem na extração. As condições da extração devem ser melhor estudadas. As re-extrações com solução de ácido nítrico foram realizadas em concentrações de 2,35 M, 3,95 M e 2,07 M, para o teste (R) enquanto no teste (S) foi utilizada concentração de 2,07 M, em um total de três

extrações para cada teste. A soma dos AVTs nas três re-extrações de cada teste resultou ao redor de 30% de recuperação para o teste (R) e, para o (S), ao redor de 70 %. Como foi dito, foram omitidos os resultados em AV individuais das re-extrações, pela insegurança que os resultados oferecem. As re-extrações devem ser melhor estudadas, bem como o procedimento da parte analítica dessas amostras, as quais demonstraram maior problema.

Os testes de verificação da eficácia das re-extrações confirmaram a insuficiência das concentrações das soluções alcalinas de NaOH abaixo que 1,0 M e para as soluções ácidas de HNO₃ abaixo de 3,95 M. Nos testes (R e S), o fato do extratante orgânico ser proveniente dos testes (N e O) e de ter sido submetidos à re-extrações com soluções ácidas de concentração abaixo de 3,95 M, há a possibilidade de ter havido carregamento de AVs para os testes seguintes. Entretanto, não há elemento comprobatório para qualquer conclusão. Os testes (N e O) foram submetidos, primeiro às re-extrações alcalinas (0,5 M) e depois com soluções ácidas nas concentrações de 1,12 M, 1,12 M e 1,68 M; soluções re-extratantes brandas nas concentrações, como já vimos. Essas soluções ácidas foram insuficientes para repor o anion nitrato após as re-extrações alcalinas, deixando o refinado orgânico do teste (O) não adequadamente condicionado para as extrações seguintes do teste (R). A recuperação dos AVTs na re-extração do teste (R), foi ao redor de 30%. Valor baixo, indicando uma extração deficiente. Mas, essas re-extrações foram realizadas com soluções ácidas mais concentradas (2,35M, 3,95M e 2,07M) que permitiu ao seu refinado orgânico ficar melhor condicionado para o teste seguinte, o (S). Portanto, consideramos o teste (S) com resultados mais seguros.

A Figura 6.22 apresenta o quadro comparativo dos rendimentos das extrações dos testes (N,O,P,R e S) e da DQO, em porcentagem relacionada ao valor base 100 na alimentação, que restou como residual no refinado aquoso.

Fica evidente a vantagem nas recuperações dos AVTs e os AV individuais, nos testes (R e S). A importância desses ensaios aumenta, ao se verificar o baixo consumo de ácido e os tempos da contactação 50% menores. Os valores da DQO são baixos e relacionados às maiores extrações dos ácidos voláteis.

Figura 6.22: Comparação para os rendimentos de recuperação de Sulfato, AVTs, AV individuais nas extrações das duas séries de testes comparativos. Os valores da DQO correspondem à porcentagem relativa às alimentações, contidas nos refinados aquosos.

6.4 Sugestão de aplicabilidade real dos resultados do projeto

Após 30 anos do PROALCOOL, o Brasil é o maior produtor e exportador de açúcar do mundo e o maior produtor de álcool etílico. Com a pujança do setor sucroalcooleiro vieram problemas de poluição ambiental, que ainda persistem apesar do empreendimento ser considerado sustentável. A atual produção de vinhaça está por volta de 200.000.000 m³/ano, ao Estado de São Paulo corresponde uma produção estimada de 120.000.000 m³/ano. O atual quadro do setor, quanto ao gerenciamento de resíduos, evoluiu significativamente com perspectivas de solução para o resíduo sólido. Atualmente, verifica-se a utilização do bagaço e, futuramente, o aproveitamento da ponta e palha da cana, para a co-geração de eletricidade. A expectativa principal com o empreendimento sobre a nova fonte de energia, com relação à poluição ambiental, é a solução ou minimização dos poluentes gerados com a queima dessas partes da cana no campo.

O principal resíduo líquido não tem recebido a devida atenção. O tratamento da vinhaça, isto é, a transformação dos seus constituintes, recuperando-os ou simplesmente mineralizando-os, também resultará em solução ou minimização do odor que emana da deterioração da vinhaça no solo. Acrescente-se a isso, a possibilidade de devolução aos corpos hídricos e a continuação da ferti-irrigação com a vinhaça tratada. Os estudos iniciais de digestão anaeróbia da vinhaça, apesar de alguns problemas de natureza técnica, são considerados viáveis. Os aspectos econômicos não se mantiveram através desses anos, devido à equiparação única dos custos com o petróleo, levando a estagnação os empreendimentos de tratamento de vinhaça.

O atual projeto de doutorado sobre a digestão acidogênica, vislumbra possibilidades de produção de novos produtos. A viabilidade na utilização da vinhaça como água residuária de um sistema acidogênico, modifica a concepção tradicional do tratamento, com a continuação da produção do metano e mais, gás hidrogênio, ácidos graxos voláteis e polímeros celulares. Há a possibilidade do aproveitamento do resíduo da vinhaça (levedura principalmente) ser aproveitada como ração animal.

A Figura 6.23, apresenta um fluxograma ilustrativo de um sistema acidogênico em composição com outro metanogênico. Em linhas gerais, a vinhaça a 90 °C será tratada com a cal. Eventualmente, o retorno de gás carbônico das dornas de fermentação pode auxiliar no ajuste de acidez para facilitar a precipitação. A

centrifugação da vinhaça resfriada é outra opção de eliminação dos sólidos. No reator acidogênico ocorreria a transformação para AGVs, que em seguida e após o tratamento para a eliminação da biomassa, seriam percolados em resinas de troca iônica. Havendo excesso de produção de efluente do reator acidogênico, ele seria desviado para o reator metanogênico. O reator metanogênico tem a função principal de digerir a maior quantidade da vinhaça original ou, equilibrando os consumos, da vinhaça tratada e do efluente do reator ácido. O efluente dos dois reatores tem possibilidade de produzir os biopolímeros, de acordo com as condições de operação. O fluxograma apresentado foi estabelecido para o reator metanogênico.

A produção do gás hidrogênio e do gás metano, deve passar por purificadores. Para a obtenção do H_2 , o gás carbônico será retido com solução de soda ou suspensão de cal e para o metano, o gás CO_2 é retido da mesma forma, havendo a possibilidade de reter também parte ou totalidade do gás H_2S . Um segundo purificador com limalha de ferro, retém o restante do H_2S . A funcionalidade dos equipamentos representados no fluxograma, é descrita em seguida:

- 1 - Dorna de fermentação alcoólica; subproduto gás CO_2
- 2 - Coluna de destilação de álcool; a vinhaça é retirada pela base, ao redor de $90^\circ C$
- TC -Trocador de calor
- 3a - Célula de reação com a cal; contactação em alta rotação, eventual admissão de CO_2
- 3b - Célula de coagulação e sedimentação, da biomassa e outros compostos
- 4 - Centrífuga; eliminação dos sólidos da vinhaça resfriada
- 5 – Reator anaeróbio acidogênico de fluxo ascendente
- 6 – Purificador da produção do H_2 ; solução de soda e /ou cal
- 7a - Tratamento do efluente do reator ácido com suspensão de $Al(OH)_3$, para eliminação de biomassa e /ou biopolímeros
- 7b – Célula de coagulação e sedimentação; resíduo aproveitável para a produção de ração animal
- 8 – Reator anaeróbio de digestão metanogênica com fluxo ascendente
- 9 - Purificador da produção de CH_4 ; solução de soda e /ou cal

12 e 13 - Colunas com resinas de troca iônica; produção de concentrados de ácidos graxos voláteis e, volumes de percolados com possibilidade de ser descartados ao ambiente sem tratamento prévio.

7.1 Estudo de Produção de AGVs em RAHLF

Os resultados obtidos durante 366 dias de operação de reator acidogênico alimentado com água residuária sintética à base de glicose,

com o objetivo de se produzir ácidos orgânicos voláteis, permitem concluir que:

- A argila expandida (cinasita) demonstrou ser adequada como suporte de imobilização de biomassa para o sistema estudado. Ela permitiu boa aderência da biomassa anaeróbia sobre as partículas, principalmente por ser a operação realizada em tempos de detenção hidráulica baixos. A densidade da argila expandida, próxima à da água, torna-a adequada à construção de sistemas mais leves. Ainda, a baixa densidade facilita a movimentação do leito, o que pode facilitar operações de limpeza e de descarte de biomassa.
- Os ácidos acético e butírico predominaram no efluente do reator em todos os experimentos, seguidos pelo ácido propiônico.
- O Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 2 horas favorece a produção dos ácidos acético, butírico e propiônico. O aumento da concentração do substrato para 4000 mg AVTs.l⁻¹ em TDH de 0,5 hora, aumenta a produção desses três ácidos e aparece o ácido capróico. O aumento da alcalinidade em TDH de 0,5 hora favorece a produção dos ácidos acético e propiônico.
- A diminuição do tempo de detenção hidráulica de 2 para 0,5 hora resultou na diminuição da concentração de ácido butírico, pouco influenciando a produção dos ácidos acético e propiônico.
- As concentrações efluentes dos ácidos butírico e capróico diminuíram com o aumento da alcalinidade no afluente, enquanto as concentrações do ácido propiônico aumentaram.
- A carga orgânica aplicada parece não ser um bom parâmetro para otimização do processo de produção de ácidos graxos voláteis. É provável que o tempo de detenção hidráulica seja o parâmetro chave para o controle da produção dos ácidos, existindo um valor ótimo deste parâmetro que maximize a produção desses intermediários.

7.2 Extração dos AGVs em Resina de Troca Iônica

Os resultados obtidos com os testes em colunas de resina de troca

iônica, com o objetivo de se extrair e concentrar os ácidos orgânicos voláteis permitem concluir que:

- É possível extrair e concentrar os ácidos voláteis usando-se a técnica de separação em coluna com resina de troca iônica, mesmo que esses ácidos se encontrem em concentrações muito baixas no efluente do biorreator, ao redor de 200 mg.l^{-1} .
- O sistema de resina condicionada na forma (OH^-) e eluente solução de NaOH demonstrou ser tecnicamente viável para as recuperações dos ácidos voláteis e as suas concentrações em pouco volume de eluído.
- O sistema de condicionamento da resina e o eluente usado viabilizam um eventual descarte em corpos d'água ou reutilização, de parte do percolado da fixação correspondendo a um valor entre 42 e 80% do volume percolado. Esse procedimento, considerado em um estudo econômico, auxilia a redução dos custos da operação.
- Quanto mais alta a valência do íon e o seu teor na alimentação, maiores serão as dificuldades de carregamento da coluna de resina com os ácidos voláteis, a qualidade da eluição e também maiores os custos para a extração e concentração.
- Considerando-se todo o processo de produção e recuperação dos ácidos voláteis, os trabalhos de separação da biomassa para a sua adequação como solução de alimentação para a resina, foram difíceis e trabalhosos em laboratório e não serão menos onerosos em escala maior, mesmo havendo técnicas mais apropriadas.

7.3 Extração dos AGVs com Solventes Orgânicos

Os resultados obtidos com os testes de extração por solventes orgânicos, com o objetivo de se extrair e concentrar os ácidos orgânicos voláteis permitem concluir que:

- É possível extrair e concentrar os ácidos voláteis usando-se a técnica de extração

por solventes orgânicos, mesmo que esses ácidos se encontrem em concentrações muito baixas no efluente do biorreator, ao redor de 700 mg.l^{-1} .

- O sistema extratante, solvente orgânico Alamina 366 e querosene como diluente, demonstrou ser tecnicamente viável para as extrações dos ácidos voláteis. Em solução isenta ou com muito baixo teor de sulfato como impureza, obtêm-se os melhores rendimentos de extração dos AV_s com baixo consumo de ácidos e condições brandas de extração. Um aumento do teor de sulfato implica em maior consumo de ácido e condições severas de extração, tanto para sulfato como para AVs.
- O sistema extratante e a extensão dos estudos não demonstraram viabilização para um eventual descarte em corpos d'água, das soluções efluentes da extração. Atribui-se ao diluente querosene os altos teores de DQO nos refinados aquosos. Esse aspecto é importante em um estudo econômico.
- O sulfato foi a impureza escolhida para a solução de alimentação, no atual estudo de extração, no entanto, outros ânions de maior valência, inclusive complexos metálicos, causam dificuldades e oneram a extração dos AVs.
- Os trabalhos de separação da biomassa para a sua adequação como solução de alimentação para a extração, foram difíceis e trabalhosos em laboratório e não serão menos onerosos em escala maior, mesmo havendo técnicas mais apropriadas.
- Os resultados obtidos com os testes de extração com solventes em funis no sistema adotado, mesmo sendo otimizado e em sistema contínuo, dificilmente oferecerão viabilidade econômica para a extração de ácidos orgânicos voláteis em tão baixa concentração na solução de alimentação. A nossa experiência com a técnica com resina de troca iônica e soluções de alimentação com teores de AVs 3,5 vezes menor, transfere para ela as vantagens técnica e econômica da extração. Entretanto, é interessante a associação das duas técnicas. Em determinada etapa do processo e com soluções concentradas em AVs, a extração por solventes pode se viabilizar economicamente.

8 SUGESTÕES

A aquisição de maiores conhecimentos a respeito do RAHLF em fermentação ácida, após a realização do atual projeto, sugere a atenção para alguns aspectos no sentido de modificar e completar os estudos sobre essa linha de pesquisa.

O desenvolvimento de uma linha de estudos com a técnica de extração com resina de troca iônica e solvente orgânicos, a exemplo dos estudos existentes no Departamento com membranas filtrantes, ampliam muito o conhecimento sobre o tratamento de águas residuárias com poluentes inorgânicos e poluentes de característica mista. Essas duas técnicas podem se complementar. Um primeiro tratamento retira o material inorgânico e num segundo, a biodigestão faria a mineralização da matéria orgânica. As duas técnicas podem, ainda, ser aplicadas nos estudos de reutilização de águas residuárias.

8.1 Produção de AGVs em RAHLF

➤ Sobre o RAHLF

- Há a necessidade de um volume útil, relativamente seguro e maior do que os verificados pelas drenagens, para que a produtividade em escala real seja interessante. Para isso, sugerimos a construção do reator com vários ductos, de diâmetro adequado, no sentido longitudinal, perfurados no sentido radial e envolvidos pela cinasita. A admissão do substrato seria como normalmente ocorre, mas preenchendo o volume ocupado pela cinasita. O substrato percorreria essa região, onde haveria a conversão, escoando pelos

orifícios dos ductos. O efluente ao reator sairia pelas extremidades dos ductos. Com a formação completa da biomassa sobre a cinasita, espera-se ter a maior parte da conversão do substrato realizada nessa região. No interior dos ductos, também ocorrerá à formação de biomassa e conversão de substrato. Em tempos adequados ou necessários, seria admitido substrato pelo início dos ductos, arrastando a biomassa em excesso. O reator não teria mais o princípio conceitual do anterior.

➤ **Sobre biomassa**

- Sobre a biomassa deve ser realizado um estudo microbiológico, com técnica adequada, para a determinação das principais espécies presente na população do microrganismo.
- Produzir e manter a disposição dos estudos, uma quantidade suficiente de biomassa para inocular os reatores, nos futuros estudos. Assim, o tempo de preenchimento do reator com a biomassa seria diminuído em muito, ao invés dos necessários quatro meses, como quando não inoculado.
- Dado o controle mais restrito das condições e dos parâmetros das variáveis que regulam a fermentação ácida, acredito que há condição de operar e controlar uma fermentação nesse reator, utilizando como inóculo uma cepa pura em produção de um composto específico. Dificilmente a biomassa permanecerá com a pureza da cepa, mas acreditamos que ela manterá o predomínio na biomassa. Temos o exemplo de dez meses de operação ininterrupta em que predominou a produção principal de ácido acético e de ácido butírico. Não podemos afirmar, mas temos a convicção de que o predomínio do microrganismo seja do gênero *pasteurianium*.

➤ **Sobre TDH, pH efluente, concentração de substrato e**

determinações de H₂ no biogás

- Devem-se aprofundar os estudos sobre o comportamento dessas variáveis, testando uma seqüência de parâmetros e determinando também o H₂, para cada parâmetro de variável testada.

➤ Sobre o efluente

- No preparo do efluente para a eliminação da biomassa, deve ser testada a Membrana Filtrante.

➤ Sobre águas residuárias originais

- Realizar estudos com fermentação ácida para conversão dos constituintes de águas residuárias originais, com níveis crescentes de poluentes para verificar a viabilidade técnica e econômica. Os estudos sobre as matérias primas originais justificam o aprofundamento e os custos da pesquisa.

➤ Sobre a etapa 2.1

- O alto grau de degradação do substrato no recipiente da alimentação, ocorrente nas condições da alcalinidade e pH utilizados e a baixa eficiência relativa do reator sugere maiores estudos a respeito. O melhor conhecimento desse fato pode trazer vantagens para as condições de alimentação (etapa da hidrólise) das biodigestões metanogênicas.

8.2 Extração dos AGVs em Resina de Troca Iônica

➤ Coluna de Tratamento Prévio à Extração (Colina de “sacrifício”, de “Limpeza”)

- Estudar a operação em uma coluna com resina, com a finalidade especial de reter principalmente o sulfato ou outro ânion inorgânico. Testar a solução de alimentação, com uma dada composição em AVs

individuais, em diferentes vazões de fixação.

➤ **Relação AVTs : Sulfato**

- Estudar a operação em uma coluna com resina, utilizando diferentes soluções de alimentação contendo diferentes proporções de AVTs : Sulfato.

➤ **Fixação dos AVTs na resina**

- Testar o procedimento de fixação dos AVTs, na capacidade máxima possível do volume de resina, com solução de alimentação isenta de impurezas, como sulfato ou outros ânions inorgânicos.

➤ **Sobre concentrações, da solução de alimentação em AVTs e da solução eluente – NaOH**

- Testar diferentes soluções de alimentação com diferentes concentrações de AVTs e, se possível, mantendo a mesma proporção entre os AV individuais e fixando outros parâmetros de variáveis, como a velocidade da vazão, pH, relação AVTs : sulfato se contiver e concentração do eluente. E outros testes semelhantes, manter fixa as mesmas variáveis e mais a concentração em AVTs e variar a concentração do eluente, para seu estudo.

➤ **Sobre águas residuárias originais**

- Realizar estudos de extração sobre águas residuárias originais, com níveis crescentes de poluentes, em verificação da viabilidade técnica e econômica. O tratamento direto com resina seria aplicado sobre águas residuárias com impurezas inorgânicas. A água residuária de característica mista, orgânicos e inorgânicos, dependendo da composição, seria previamente submetido à conversão ácida ou, se for interessante, sobre a digestão metanogênica e depois com resina, em verificação da reutilização do efluente.

8.3 Extração dos AGVs com Solventes Orgânicos

- **Testar as duas Alaminas puras, sem diluição; testar outros extratantes e outros diluentes**
 - Pesquisar o comportamento de outros extratantes do tipo fosforados e outros diluentes, bem como testar as Alaminas 336 e 304-1, sem a diluição e com menores diluições com querosene.
- **Simular um processo de extração contínuo**
 - O extratante convenientemente condicionado com ácido submetê-lo seqüenciadamente a curtos tempos de contactações (sem as re-extrações) sobre a solução de alimentação, original em toda a contactação. Essa seqüência de contactações enriquece o extratante em AVTs e, o aquoso se exauri nos AVTs. As variáveis envolvidas são o condicionamento adequado do extratante, o número das contactações seqüenciadas em vista da saturação do extratante ou a exaustão dos AVTs do aquoso.
- **Sobre a relação AVTs : Sulfato**
 - Testar diferentes soluções de alimentação em diferentes relações de AVTs : Sulfato, ou outras impurezas inorgânicas.
- **Sobre as determinações cromatográficas**
 - Realizar um estudo criterioso sobre o preparo das amostras e as suas determinações cromatográficas dos AVs, sobre os refinados aquosos e sobre refinados e extratos orgânicos.
- **Sobre águas residuárias originais**
 - Realizar estudos de extração sobre águas residuárias originais, com níveis crescentes de poluentes, em verificação da viabilidade técnica e econômica. O tratamento direto com a extração seria aplicado sobre águas residuárias com impurezas inorgânicas, mas, na

composição poderia conter compostos orgânicos. A água residuária de característica mista, orgânicos e inorgânicos, dependendo da composição, seria previamente submetido à conversão ácida ou, se for interessante, sobre a digestão metanogênica e depois a extração, em verificação da reutilização do efluente.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A.** (1972). Operações de Troca Iônica – Instituto de Energia Atômica, Divisão de Ensino e Formação. 136 P.
- ARAÚJO, J. C.** (1994). Acompanhamento da Evolução do Biofilme e Caracterização Química e Biológica em Reator de Leito Fluidificado Tratando Esgoto Sanitário Sintético. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ARAÚJO, J. C.** (1994). Caracterização e Evolução do Biofilme em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado Alimentado com Esgoto Sanitário Sintético. Tese (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BARBOZA, M.G.** (2002). Efeito da Temperatura e Velocidade Superficial em Sistema Anaeróbio de Duas Fases Tratando Esgoto Sanitário Sintético em Reatores Horizontais com Células Imobilizadas. Tese Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BARBOZA, M. G.; FORESTI, E.** (2001). Uso de Reator Acidogênico Horizontal Tubular como Unidade de Pré-Tratamento de Esgoto Sintético Simulando Esgoto Sanitário. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais ABES, João Pessoa, PB.
- BU'LOCK, J.; KRISTIANSEN, B.** (eds) (1987). Basic Biotechnology. Second ed. Academic Press Limited 372 – 374.
- BUSCHE, R. M.; SHIMSHICK, E. J.; YATES, R. A.** (1982) Recovery of Acetic Acid from Dilute Acetate Solution. Fourth Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conservation. Biotechnology and Bioengineering Symp., N° 12, p. 249 – **262**.
- CABRAL, A. K. A.** (1995). Caracterização Hidrodinâmica de um Reator Horizontal de

Leito Fixo. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CABRAL, A. K. A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1998). Desempenho e Estabilidade de um Reator Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), Submetido à Variações na Concentração Afluente e Carga de Choque Orgânica. Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária y Ambiental, AIDIS, Lima, Peru.

CHANG, F. Y.; LIN, C. Y. (2004). Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, V 29, p. 33 – 39.

CHANG, J. S.; LEE, K. S.; LIN, P. J. (2003). Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, V 27, p. 1167 – 1174.

CHEN, R.; LEE, Y. Y. (1997). Membrane-Mediated Extrative Fermentation for Lactic Acid Production from Cellulosic Biomass. *Appl. Bioch. And Biotechnol.*, 63/65: 435 – 438.

COGNIS – TECHNICAL BULLETIN, (2000). Ion Transfer Technology. Cognis Corporation Mining Chemical. 04 p.

DAMIANOVIC, M. H. R. Z. (1997). Degradação do Pentaclorofenol (PCP) em de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF). Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

DEL NERY, V. (1987). Utilização de Lodo Anaeróbio Imobilizado em Gel no Estudo de Partida de Reatores de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo..

DEL NERY, V. (1993). Digestão Anaeróbia em Duas Fases com Culturas Mistas Acidogênicas e Metanogênicas Imobilizadas Separadamente em Gel Agar. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. (1961). Volatile acids by direct trititation., *J. WPCF*, 33: 356 – 365.

DOWEX – PRODUCT INFORMATION (2003). Íon Exchange Resin. The Dow Chemical Company, p.1.

EYAL, A. M.; BRESSLER, E. (1993). Mini Review Industrial Separation of Carboxylic and Amino Acids by Liquid Membranes: Applicability, Process Considerations, and Potential Advantages. *Biotechnology and Bioengineering*. 41: 287 – 295.

FANG, H. H. P., LIU, H. (2002). Effect of pH on hydrogen production from glucose

by a mixed culture. *Bioresource Technology*, V 82, p. 87 – 93.

- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; DEL NERY, V.** (1995). Horizontal – Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor for Paper Industry Wastewater Treatment. - 50 th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings., Ann Arbor Press, Inc., Chelsea, Michigan. 421 – 425.
- GU, Z.; GLATZ, B. A.; GLATZ, C. E.** (1998). Propionic Acid Production by Extrative Fermentation. I. Solvent Considerations. *Biotech. and Bioeng.* 57(4): 454 – 461.
- GUJER, W.; ZEHNDER, A. J. B.** (1983). Conversion Processes in Anaerobic Digestion *Wat. Sci. Technol.* 15: 127 – 167.
- HARPER, S. R.; POHLAND, F. G.** (1986). Recent Development in Hydrogen Management During Anaerobic Biological Wasterwater Treatment. *Biotechnology and Bioengineering* 28: 585 – 602.
- HOHM AND HAAS** (1995). Laboratory Trials with Ion Exchange Resins. *Pratical Guide*.
- KUNIN, R.** (1964). Tecnicas de Intercambio de Iones en el Laboratorio. In: *Las Resinas Cambiadoras de Iones em el Laboratorio*. Rohm & Haas, Research Laboratory. Barcelona, p. 5 – 39.
- KUNIN, R.** (1966). Íon Exchange Methods. In: *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*. V2, p.346 – 369.
- LEITE, J. A. C.** (1976). Obtenção de Óxido de Itrio na Faixa de Pureza 92 – 99%, via Resina Trocadores de Íons. *Anais da XXVII Reunião Anual da SBPC Belo Horizonte/MG*.
- LETTINGA, G.; VAN VELSEN, A.F.M.; HOBMA, S.W.; DE ZEEUW, W.; KLAPWIJK, A.** (1980). Use of the up-flow Sludge Blanket (USB) Reactor Concept for Biological Wastewater Tretment., Especialy for Anaeróbic Tretment. *Biotech. And Bioeng.*, 22 (4), 699 – 734.
- LEWIS, V. P.; YANG, S. T.** (1992). A Novel Extrative Fermentation Process for Propionic Acid Production from Whey Lactose. *Biotechnol. Prog.*, 8:104-110.
- LI, Z.; QIN, W.; DAI, Y.** (2002). Liquid-Liquid Equilibria of Acetic, Propionic, Butyric, and Valeric Acids with Trioctylamine as Extractant. *American Chemical Society. Journal of Chemical and Engineering Data*.
- LIMA, C. A. A.** (2001). Tratamento de esgoto Sanitário em de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) – Escala Piloto. Tese (Doutorado) – Escola de

Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- LIN, C. Y.; LAY, C. H. (2004)a** Carbon / Nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, V 29, p. 41 – 45.
- LIN, C. Y.; LAY, C. H. (2004)b** Effects of carbonate and phosphate concentration on hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, V 29, p. 275 – 281.
- MARCUS, Y. (1962).** Solvent Extraction Íon. Israel Atomic Commission, Soreq Research Establishment. Rehovoth, Israel. 139 -170.
- MORAES, E. M.; ADORNO, M. A. T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2000).** Determinação de ácidos voláteis por cromatografia gasosa em efluentes de reatores anaeróbios tratando resúos líquidos e sólidos. *Anais, Vol. II da Oficina e Seminário Latino Americano sobre Digestão Anaeróbia, Recife – 5 a 9 novembro*: 146-149.
- MOSEY, F.E. (1983).** Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Processes: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose. *Water Science Technology*, vol. 15, 209-232.
- MUSTAFA, N.A. (1999).** Production and Recovery of Volatile Fatty Acids from Fermentation Broth. *Energy Conversion & Management*, 40: 1543 – 1553.
- NATIN, J. L. (1983).** A new method using hexamethyldisilazane for preparation of soft tissues for scanning electron microscopy. *Stain Technology*, v 58, p. 347 – 351.
- NEGRI, E. D.; ALVAREZ, J. M.; SANS, C., CECCHI, F. (1993).** A Mathematical Model of Volatile Fatty Acids (VFA) Production in a Plug-Flow Reactor Treating the Organic Fraction of Minicipal Solid Waste (MSW). *Wat. Sci. Tech.*, V 27, (2), p. 201 – 208.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. (2000).** *Lehninger Principles of Biochemistry*. Third ed. Worth Publishers 528 – 529.
- ORTEGA, F. S.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V. C. (2001).** Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. *Cerâmica*, 47 (304) p. 199 – 203.
- OZADALI, F.; GLATZ, B. A.; GLATZ, C. E. (1996).** Fed-batch Fermentation With and Without On-line Extraction for Propionic and Acetic Acid Production by *Propionibacterium acidipropionici*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 44:710-716.

- PAREKH, S. R.; CHERYAN, M.** (1994). Continuous production of acetate by *Clostridium thermoaceticum* in a cell-recycle membrane bioreactor. *Enzyme Microb. Technol.*, V 16, p.104 – 109.
- PLAYNE, J. M.** (1985). In: Moo-Young M. (ed.) *Comprehensive Biotechnology*. Pergamon Press 3: 737 – 759.
- POOLE, L. J.; KIN, C. J.** (1991). Regeneration of Carboxylic Acid-Amine Extracts by Back-Extraction with an Aqueous Solution of a Volatile Amine. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V 30, N 5, 923 – 92
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C.** (1986). Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-strength Wastes. *J.WPCF*, 58: 406 – 411.
- RODDICK, F. A.; BRITZ, M. L.** (1997). Production of Hexanoic Acid by Free and Immobilized Cell of *Megasphaera elsdenii*: Influence of in situ Product Removal Using Ion Exchange Resin. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 69: 383 – 391.
- ROJAS, M. L. B.** (2001). Tratamento de Fenol em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) sob Condições Mesofílicas. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SAN-MARTIN, M.; PAZOS, C.; COCA, J.** (1992). Reactive Extraction of Lactic Acid with Alamine 336 in the Presence of Salts and Lactose. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 54, 1 – 6.
- SARTI, A.** (1998). Avaliação de Desempenho de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) no Tratamento de Substrato Sintético Simulando Esgoto Sanitário. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER** (1995) , **APHA, AWAA, and WPCF** 18th edition, American Public Health Association, Washington, DC.
- TAMADA, J. A.; KERTES, S.; KING, C. J.** (1990). Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 1. Equilibria and Law of Mass Action Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V 29, N 7, 1319 – 1327.
- TAMADA, J. A.; KING, J.** (1990)a Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 3. Effect of Temperature, Water Coextraction, and Proces Considerations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V 29, N 7, 1333 – 1338.
- TAMADA, J. A.; KING, J.** (1990)b Extraction of Carboxylic Acids with Amine

Extractants. 2. Chemical Interactions and interpretation of Data. Ind. Eng. Chem. Res., V 29, N 7, 1327 – 1332

THORNTON, J. D. (ed.), (1992). Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction. Oxford Science Publication, Clarendon Press – Oxford V 1 : 27 – 32.

YABANNAVAR, V. M.; WANG, D. I. C. (1991). Extractive Fermentation for Lactic Acid Production. Biotechnology and Bioengineering. V 37, p. 1095 – 1100.

YANG, S. T.; WHITE, S. A.; HSU, S. T. (1991). Extraction of Carboxylic Acids with Tertiary and Quaternary Amine: Effect of pH. Ind. Eng. Chem. Res., V 30, N 6, 1335 – 1342.

ZAIAT, M. (1996). Desenvolvimento de Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) para Tratamento de Águas Residuárias. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. (1994). Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge Reactor for Wastewater treatment: Conception and Performance Evaluation (in Portuguese). Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química, vol. 11, pp. 33 – 42.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L. G. T.; CABRAL, A.K.A.; NARDI, I. R.; VELA, F. J.; FORESTI, E. (1997). Rational Basis For Designing Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor for Wastewater Treatment. Braz. J. Chem. Eng. V. 14, (1).