



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS

ESTUDOS DA ATIVIDADE METANOGÊNICA DE LODOS E DA BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE BEBIDAS



Maria Aparecida Guilherme da Rocha

RECIFE, 31 DE OUTUBRO DE 2003

MARIA APARECIDA GUILHERME DA ROCHA

**ESTUDOS DA ATIVIDADE METANOGÊNICA DE LODOS
E DA BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA DE
EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE BEBIDAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: **Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.**

Orientadora: Maria de Lourdes Florencio dos Santos

Co-Orientador: Mario Takayuki Kato

Recife - PE

Outubro, 2003

Rocha, Maria Aparecida Guilherme

R672e Estudos da atividade metanogênica de lodos e da biodegradabilidade anaeróbia de efluentes de indústrias de bebidas / Maria Aparecida Guilherme Rocha. – Recife : O Autor, 2003.
xv, 130 folhas : il.

Inclui bibliografia, gráficos, figuras e tabelas.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Engenharia Civil (Área de concentração : Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), 2003.

Orientadores : Maria de Lourdes Florencio dos Santos e Mario Takayuki Kato.

1. Efluentes de bebidas – Engenharia sanitária – Teses. – 2. Biodegradabilidade anaeróbica – Teses. – 3. Atividade metanogênica específica – Teses. I. Título.

628 (CDD 21. Ed.)

2004/UFPE/CTG

**ESTUDOS DA ATIVIDADE METANOGENICA DE LODOS
E DA BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA DE
EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE BEBIDAS**

por

Maria Aparecida Guilherme da Rocha

Dissertação defendida e aprovada em 31 de outubro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores abaixo assinados:

.....
Maria de Lourdes Florencio dos Santos (Ph.D.)
Orientadora

.....
Mario Takayuki Kato (Ph.D.)
Co-orientador

.....
Sávia Gavazza dos Santos (D.Sc.)
Examinadora

.....
Miguel Mansur Aisse (D.Sc.)
Examinador

Recife, 31 de outubro de 2003

Dedico este trabalho
aos meus pais João e Luiza,
por todo amor e incentivo à educação dos seus filhos.

Ofereço com carinho
Aos irmãos Lucy, Gilberto, Dulce e Neide.

Um tempo para cada coisa

Para tudo há um tempo, para cada coisa há um momento debaixo dos céus:

Tempo para nascer,
e tempo para morrer;
Tempo para plantar,
e tempo para arrancar o que foi plantado;
Tempo para calar,
e tempo para falar.

ECLESIASTES 3, 1-7

Preocupações exageradas

Não vos preocupeis, pois, com o dia de amanhã: o dia de amanhã terá as suas preocupações próprias. A cada dia, basta o seu cuidado.

MATEUS 6, 34

Tocando em frente

“ Eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei, e nada sei.... Penso que cumprir a vida seja simplesmente compreender a marcha e ir tocando em frente ...Cada um de nós compõe a sua história e cada ser em si carrega o dom de ser capaz de ser feliz”.

ALMIR SATER E RENATO TEIXEIRA

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora, por me concederem saúde, inteligência e me ajudarem na busca da paz.

Aos meus irmãos, Lucidalva Guilherme, Gilberto Guilherme, Dulcinéia Guilherme, Dulcineide Guilherme, pela amizade, carinho, apoio e estímulo em todos os momentos.

Aos meus sobrinhos queridos Jamesson Guilherme, Járisson Guilherme e Katiúscia Guilherme, pelas boas horas de convivência e de carinho. Aos demais sobrinhos: Maria Luiza Guilherme e João Guilherme Neto, pelo carinho.

Aos Prof. Lourdinha Florencio e Mario Takayuki Kato, pelo apoio, disponibilidade e orientação segura durante esse trabalho.

À prima-irmã Luzia Guilherme, pelos excelentes momentos e amizade.

À grande amiga Thelma Panerai, pelo carinho, alegrias e incentivo ao longo dessa dissertação.

À amiga Cláudia Sampaio, pelo incentivo para que eu fizesse mestrado. E a Sílvia Wanderley Soares pela amizade e companheirismo nessa conquista.

Às amigas Laura Dominciano, Claudine Gomes, Ádna Rocha, Cinthia Oliveira e Géorgia Quintilhano, por me proporcionarem tantas alegrias com as poesias e mensagens de carinho.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), através do Departamento de Química Fundamental, pela permissão aos meus estudos.

Ao Prof^o Flamarion Borges Diniz, coordenador da Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da UFPE, quando do início do curso, por conceder a flexibilização de horário e a Prof^a Simone Maria Gonçalves, coordenadora atual, por permitir essa flexibilização ao longo do curso.

À Prof^a Valdinete Lins, pelo apoio e sugestão quanto ao mestrado em Tecnologia Ambiental.

Ao Prof^o José Antônio Aleixo da Silva, pela disponibilidade para revisão e impressão deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Civil e ao Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), pela oportunidade para desenvolver este trabalho. A todos os professores que fazem o Curso de Mestrado em Engenharia Civil da UFPE, pela dedicação e contribuição profissional.

A Ronaldo Melo Fonseca – técnico do Laboratório de Saneamento Ambiental –, à Juliana Moraes e George Queiroga, pelas palavras de incentivo e amizade ao longo da minha estada no LSA.

A todos os amigos do Laboratório de Saneamento Ambiental, muito obrigada. E em especial a Luiza Feitosa, Gilvanildo Oliveira e Marielda da Silva, pela colaboração na montagem dos experimentos. Assim como a Luana Gomes, pelos desenhos executados e a Cinthia Melquiades.

Aos colegas e amigos do mestrado, Ana Maria Ribeiro Bastos da Silva, Ismeraldo Pereira de Oliveira, Clarisse Wanderley, Marília Lyra, Maria Clara Mendonça, Ricardo de Melo Arantes, José Carlos Zarzar e Maurício Pimenta pelo apoio, carinho e companheirismo.

À Idália Helena Estevam, pelas sugestões na escrita das referências bibliográficas.

À CPRH e aos funcionários, Maria do Carmo Tavares, pela ajuda nas pesquisas bibliográficas, Magdala Braga de Farias e Gilvanilda Onório, por me ensinarem a análise de DQO colorimétrico e a Gilson Lima por me proporcionar o contato com as indústrias.

À AmBev e aos funcionários Lúcia Helena Nunes, Luciane Alves e Guaraci Alves, pela permissão, apoio na coleta do efluente e boa vontade demonstrada.

A Refrescos Guararapes e às funcionárias Tarciana Pedrosa e Adamares Marques, pela permissão e apoio na coleta do efluente.

À PITU e a funcionária Orlandete Lima, pela permissão e apoio na coleta do efluente.

Às bibliotecárias da Biblioteca Central Ielma Ferro e Dalva Nunes Pereira, pela ajuda nas pesquisas bibliográficas.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1.0- INTRODUÇÃO GERAL	
1.1- Objetivos	3
1.1.1- Objetivo geral	3
1.1.2- Objetivos específicos	3
1.2- Organização da dissertação	3
2.0-REVISÃO DA LITERATURA	
2.1- Aspectos gerais sobre efluentes líquidos de indústrias de bebidas.....	5
2.2- Processo anaeróbio.....	9
2.3- Aplicação do processo anaeróbio em sistemas de tratamento de efluentes líquidos	14
2.3.1- Vantagens e desvantagens.....	15
2.3.2- Retenção celular e período de partida	16
2.3.3- Parâmetros de monitoramento	17
2.3.4- Reatores anaeróbios.....	19
2.3.5-Tratamento anaeróbio de efluentes de cervejarias, refrigerantes e aguardente	20
2.3.6- Perspectivas do tratamento anaeróbio de efluentes.....	23
2.4- Utilização de testes de atividade metanogênica e de biodegradabilidade anaeróbia	25
2.4.1- Teste de atividade metanogênica específica	26
2.4.2- Teste de biodegradabilidade anaeróbia.....	34
3.0- MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1. Descrição da simbologia adotada para denominar os efluentes e lodos das indústrias de bebidas.....	39
3.2. Sistemas de tratamento de efluentes das indústrias de bebidas	41
3.3. Descrição dos testes de AME	42
3.4- Caracterização físico-química dos efluentes das indústrias de bebidas	48
3.5- Descrição do teste de biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes das indústrias de bebidas	49

4.0- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Testes de AME dos lodos	53
4.1.1- Produção de metano e AME do lodo granular de indústria de refrigerante A (lodo RE A).....	53
4.1.2- Produção de metano e AME de lodo granular de cervejaria (CE).....	55
4.1.3- Produção de metano e AME do lodo granular de refinaria de milho (RM).....	61
4.1.4- Produção de metano e AME do lodo granular de usina de açúcar (UA).....	63
4.1.5- Comparação entre a AME dos lodos com substrato com 2 g DQO/L	66
4.1.6- Comparação entre a AME dos lodos com substrato de 4 g DQO/L ...	67
4.2- Caracterização físico-química dos afluentes e efluentes das indústrias de bebidas	69
4.3- Testes de biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes de indústrias de bebidas	72
4.3.1- Efluente de indústria de refrigerante A com e sem adição de micronutrientes	73
4.3.2- Efluente de indústria de refrigerantes B	80
4.3.3- Efluente de indústria de cervejaria C.....	85
4.3.4. Engarrafadora de aguardente D	89
4.3.5- Engarrafadora de aguardente E (AE).....	91
4.3.6- Indústrias de Refrigerante A e B (RA e RB), Cervejaria C (CC) e Engarrafadoras de aguardente D e E (AD e AE) - Teste estático.....	93
4.3.7- Comparação entre os testes de biodegradabilidade anaeróbia, agitados e estáticos, do efluente de cervejaria C	96

5.0- CONCLUSÕES GERAIS

5.1- Testes de AME dos lodos	97
5.2- Testes de biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes de indústrias de bebidas	97

6.0- SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS.....

7.0- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....

8.0- ANEXOS.....

9.0- CURRICULUM VITAE.....

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 - Sequências metabólicas e grupos microbianos da digestão anaeróbia.....	13
Figura 3.1 - Sistema utilizado no teste de AME sem agitação	43
Figura 3.2 - Esquema do teste de AME sem agitação.....	43
Figura 3.3 - Lodos granulares RM (a) e UA (b)	45
Figura 4.1 - Produção de metano do lodo RE A com as concentrações de 0,25; 1 e 2 g STV/L e substrato com 4 g DQO/L de acetato.....	53
Figura 4.2 - AME do lodo RE A com as concentrações de 0,25; 1 e 2 g STV/L... e substrato com 4 g DQO/L	54
Figura 4.3 - Produção de metano do lodo CE com diferentes concentrações de biomassa e de substrato com 2 e 4 g DQO/L na 1ª e 2ª alimentação respectivamente.....	55
Figura 4.4 - AME do lodo CE com concentrações de biomassa de 0,58; 1,12; 2,25; 1,69; 3,38 e 4,5 g STV/L e de substrato com 2 e 4 g DQO/L, na 1ª e 2ª alimentação respectivamente.....	56
Figura 4.5 - Produção de metano do lodo CE com 0,25; 0,46 e 0,92 g STV/L e substrato com 1 g DQO/L, na 1ª e 2ª alimentação	57
Figura 4.6 - Produção de metano do lodo CE com diferentes concentrações de biomassa e substrato 2 g DQO/L.....	58
Figura 4.7 - Produção de metano do lodo CE com 0,25; 0,46 e 0,92 g STV/L e substrato com 4 g DQO/L.....	59
Figura 4.8 - AME do lodo CE com diferentes concentrações de biomassa e substrato 1, 2 e 4 g DQO/L, da 1ª alimentação.....	59
Figura 4.9 - Produção de metano do lodo RM com diferentes concentrações de biomassa e substrato 4 g DQO/L, na 1ª alimentação.....	61
Figura 4.10 - AME do lodo RM com 0,25; 0,46 e 0,92 g STV/L e substrato com 4 g DQO/L.....	62
Figura 4.11 - Produção de metano do lodo UA com diferentes concentrações de biomassa e substrato com 2 g DQO/L.....	63
Figura 4.12 - Produção de metano do lodo UA com concentrações de biomassa (1 e 2 g STV/L) e substrato com 4 g DQO/L.....	64
Figura 4.13 - AME máxima do lodo UA com concentrações de biomassa (0,5, 1 e 2 g STV/L) e substrato com 2 e 4 g DQO/L, na 1ª alimentação.....	65
Figura 4.14 - Comparação entre a AME dos lodos CE e UA com 2 g DQO/L, 1ª alimentação.....	66
Figura 4.15 - Comparação entre a AME dos lodos RE A, CE e RM com substrato de 4 g DQO/L.....	67
Figura 4.16 - Influência da adição de micronutrientes à biodegradabilidade do afluente efluente do tanque de neutralização de refrigerante A, com e sem micronutrientes (AF, AF + M, EF e EF + M), usando lodo RE A com 0,25g STV/L	73
Figura 4.17 - Remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização, com e sem adição de micronutrientes, tratados com lodo RE A (0,25g STV/L).....	74
Figura 4.18 - Conversão e remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização de refrigerante A, utilizando lodo RE A com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L, sem adição de micronutrientes.....	75

Figura 4.19 – Percentual de remoção da DQO do afluente e efluente de refrigerante A, com lodo RE A com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L.....	76
Figura 4.20 - Influência da adição de micronutrientes à biodegradabilidade dos afluente e efluente do tanque de neutralização de refrigerante A (AF,AF +M, EF e EF + M), usando lodo RM com 0,25g STV/L	77
Figura 4.21 - Remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização, com e sem adição de micronutrientes, tratados com lodo RM (0,25 g STV/L).....	78
Figura 4.22 – Influência da concentração do lodo para a remoção e conversão da DQO, com lodo RM, tratando afluente e efluente do tanque de neutralização de refrigerante A, sem adição de micronutriente.....	79
Figura 4.23 – Influência da concentração do lodo para a remoção e conversão da DQO, com lodo RM, tratando afluente e efluente do tanque de neutralização de refrigerante A.....	80
Figura 4.24 – Biodegradabilidade anaeróbica do afluente e efluente do tanque de neutralização de refrigerante B, tratado com lodo RE A nas concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L	81
Figura 4.25 – Remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização da refrigerante B, em função da concentração de lodo RE A.....	82
Figura 4.26 – Biodegradabilidade anaeróbica do afluente e efluente do tanque de neutralização da refrigerante B, tratado com lodo RM, com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L ...	83
Figura 4.27 – Remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização da refrigerante B, tratado com lodo RM, com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L.....	84
Figura 4.28 – Biodegradabilidade anaeróbica do afluente e efluente do tanque de neutralização da cervejaria C, tratado com lodo RE A com 1, 2 e 4 g STV/L	85
Figura 4.29 – Percentual de remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização da cervejaria C, tratados com lodo RE A com 1, 2 e 4 g STV/L.....	86
Figura 4.30 – Biodegradabilidade anaeróbica do afluente e efluente do tanque de neutralização da cervejaria C, tratados com lodo RM com 1, 2 e 4 g STV/L	87
Figura 4.31 – Percentual de remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização da cervejaria C, tratados com lodo RM com 1, 2 e 4 g STV/L.....	88
Figura 4.32 – Conversão e remoção da DQO do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente D, tratado com lodos RE A, RM e UA com 2 e 4 g STV/L.....	89
Figura 4.33 – Percentual de remoção da DQO do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente D, tratado com lodos RE A, RM e UA com 2 e 4 g STV/L.....	90
Figura 4.34 – Conversão e remoção da DQO do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente E, tratado com lodo RE A com 2 e 4 g STV/L.....	91
Figura 4.35 – Conversão e remoção da DQO do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente E, tratado com lodo RM com 2 e 4 g STV/L.....	92
Figura 4.36 – Percentual de remoção da DQO do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente E, tratado com lodo RE A e RM com 2 e 4 g STV/L..	93
Figura 4.37 – Comparação da biodegradabilidade dos efluentes do tanque de neutralização das indústrias de refrigerantes A e B, cervejaria C e engarrafadoras de aguardente D e E usando 2 e 4 g STV/L dos lodos RE A e RM.....	94
Figura 4.38 – Remoção da DQO da cervejaria C em dois experimentos (1 e 2), com 2 g STV/L do lodo RM.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Vantagens e desvantagens do processo anaeróbio para tratamento de efluentes	16
Tabela 2.2 -	Análises de pH, SS, DBO e de efluentes de quatro cervejarias americanas e três brasileiras	22
Tabela 2.3 -	Caracterização do efluente bruto de cervejaria	22
Tabela 2.4 -	Utilização do reator UASB, em escala real, escala piloto e em batelada para tratamento de esgotos de várias origens.....	22
Tabela 2.5 -	Aplicação industrial dos sistemas de tratamento anaeróbios no mundo.....	25
Tabela 2.6 -	Atividade metanogênica específica aproximada, concentração de SSV e de substrato usadas em testes de AME.....	33
Tabela 3.1 -	Simbologia adotada para representação dos efluentes e lodos provenientes das indústrias de bebidas e testes realizados.....	39
Tabela 3.2 -	Características dos sistemas de tratamento de efluentes das Indústrias pesquisadas.....	41
Tabela 3.3 -	Origem dos lodos e dos efluentes usados nos testes de AME e de biodegradabilidade.....	42
Tabela 3.4 -	Concentração de ST e STV dos reatores em escala real e as de STV usadas nos testes de AME.....	44
Tabela 3.5 -	Composição da solução de micronutrientes.....	46
Tabela 3.6 -	Equipamentos utilizados durante a caracterização dos efluentes das indústrias de bebidas.....	49
Tabela 3.7 -	Tempo de estocagem dos lodos granulares usados no teste de biodegradabilidade	50
Tabela 3.8 -	Concentração de lodos utilizadas nos testes de biodegradabilidade e respectivos efluentes.....	52
Tabela 4.1 -	Concentração de lodo, máxima tangente, produção de metano e AME máxima para o lodo RE A.....	54
Tabela 4.2 -	Concentração de lodo CE, AME da 1ª e 2ª alimentação, incremento da atividade observada e da atividade teórica.....	60
Tabela 4.3 -	Comparação entre AME, com substrato de 2 e 4 g DQO/L, em diferentes concentrações de biomassa, na 1ª e 2ª alimentação para o lodo UA.....	65
Tabela 4.4 -	Análises de pH, alcalinidade do afluente e efluente do tanque de neutralização da indústria de refrigerantes A.....	69
Tabela 4.5 -	Caracterização do afluente e efluente do tanque de neutralização da indústria de refrigerantes B.....	70
Tabela 4.6 -	Caracterização do afluente e efluente do tanque de neutralização da indústria de Cervejaria C.....	70
Tabela 4.7 -	Caracterização do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente D.....	71
Tabela 4.8 -	Caracterização do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente E.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS SIGLAS E SÍMBOLOS

^{14}C	Carbono 14
<i>A</i>	Concentração desejada
<i>A e B</i>	Indústrias de refrigerante
AD	Efluente da engarrafadora de aguardente D
AE	Efluente da engarrafadora de aguardente E
AGV	Ácidos graxos voláteis
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de alumínio hexahidratado
AMBEV	Companhia de Bebidas das Américas
AME	Atividade Metanogênica Específica
ATP	Adenosina tri-fosfato
<i>B</i>	Volume útil do reator
<i>C</i>	Concentração de sólidos voláteis no lodo
CC	Efluente da cervejaria C
CE	Cervejaria
CO_2	Dióxido de carbono
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de cobalto hexahidratado
COMPESA	Companhia Pernambucana de Saneamento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH	Companhia Pernambucana de Meio Ambiente
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de cobre dihidratado
<i>D e E</i>	Engarrafadoras de aguardente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EDTA	Ácido etileno diaminotetraacético
EGSB	Expanded granular sludge bed
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cloreto ferroso tetrahidratado
H_2	Hidrogênio
H_2O	Água
H_2S	Ácido sulfídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_3BO_3	Ácido bórico
HCl	Ácido clorídrico
IAO	Aumento de atividade observado
IAT	Índice de atividade teórico
IAWPRC	International Association on Water Pollution Research and Control
IC	Reator de circulação interna
K_2HPO_4	Fosfato monoácido de potássio
LSA	Laboratório de Saneamento Ambiental
MgSO_4	Sulfato de magnésio
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de manganês tetrahidratado
N	Nitrogênio
NaHCO_3	Bicarbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio

NaSeO₃.5H₂O	Tiosulfato de sódio pentahidratado
NH₃	Amônia
NH₄Cl	Cloreto de amônio
NiCl₂.6H₂O	Cloreto de níquel hexahidratado
NMP	Número mais provável
P	Fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
RE A	Lodo proveniente da indústria de refrigerante A
RM	Lodo proveniente da refinaria de milho
RMR	Região Metropolitana de Recife
So/Xo	Relação entre Substrato e biomassa
SS	Sólidos suspensos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
STV	Sólidos totais voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
UA	Lodo proveniente da usina de açúcar
UASB	UpFlow anaerobic sludge blanket reactor
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
V	Volume de lodo úmido a ser adicionado
ZnCl₂	Cloreto de zinco

RESUMO

O setor industrial de fabricação de bebidas produz efluentes que em decorrência da concentração de matéria orgânica podem causar poluição nos corpos d'água. Pela preocupação com a contaminação do meio ambiente e para o atendimento à legislação, as indústrias de bebidas implementam medidas para minimizarem os efeitos contaminantes dos resíduos de seu processo produtivo. O tratamento biológico é bastante utilizado, visto que seus efluentes são essencialmente orgânicos. O tratamento anaeróbio tornou-se economicamente atrativo com o desenvolvimento de processos de altas cargas orgânicas, como os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), de leite expandido e fluidificado. Para seu bom desempenho, como sistema de tratamento, se faz necessário o conhecimento da quantidade de microrganismos ativos, assim com a sua capacidade para conversão da matéria orgânica em produtos que afetem o menos possível o meio ambiente, e possam servir como fonte de energia alternativa. No Brasil e no Estado de Pernambuco o segmento de bebidas é bastante representativo e economicamente forte. Segundo a FIEPE (Federação das Indústrias do Estado de Pernambuco) o parque industrial do setor compreende 31 estabelecimentos. Em virtude da importância do setor e por haver pouca pesquisa e dados sobre tratamento anaeróbio para efluentes de indústrias de bebidas no estado de Pernambuco, a presente dissertação teve como objetivos estudar a atividade metanogênica específica (AME) de 4 lodos granulares de indústria de refrigerante, cervejaria, refinaria de milho e usina de açúcar, respectivamente, e a biodegradabilidade anaeróbia de efluentes de 5 indústrias de bebidas da Região Metropolitana do Recife, sendo duas de, uma de cervejaria e duas de engarrafadoras de aguardente. Os testes foram feitos em batelada, sala climatizada a $30 \pm 2^\circ\text{C}$, duplicata, garrafas de soro de vidro de 600 mL e sem agitação. A AME máxima dos lodos estudados foi a do lodo de cervejaria, quando se utilizou 0,25 g STV/L e 4 g DQO/L, resultando em 1,74 g DQO-CH₄/g STV.d. Foi avaliada, também, a aplicação de três, desses quatro lodos, para a biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes das indústrias de bebidas. Para isso foram coletados lodos de dois reatores UASB que tratam efluentes de indústria de refrigerante e de usina de açúcar, e de 1 reator de circulação interna (IC) tratando efluente de refinaria de milho. No entanto, com a finalidade de verificar a eficiência da agitação na remoção da DQO, foram realizados mais dois testes de biodegradabilidade em garrafa de soro de 1000 mL, com agitação intermitente e contínua, do efluente da cervejaria, com lodo de refinaria de milho. Nestes experimentos, a influência da agitação não foi significativa para a remoção da DQO. A máxima remoção de DQO dos efluentes das 5 indústrias foi obtida para os efluentes da indústria de refrigerante B e da cervejaria C (90%), tratados com o lodo de refrigerante A.

ABSTRACT

The beverage industries produce effluents that can cause pollution in the water resources due to the presence of organic matter. To minimize the environmental contamination and to deal with the legislation, the beverage industries implement rules to minimize the polluting effects of waste the industrial process. The biological treatment is widely used, because their effluents are essentially organic. The anaerobic treatment became economically attractive with the development of processes of high organic loads such as the reactors of expanded surface bed, fluidized bed and UASB. For an effective treatment system, it is necessary the knowledge of the amount of active microorganisms, as well as the capacity to convert organic matter in less environmental pollutant products that can also serve as alternative source of energy. In the State of Pernambuco-Brazil, the beverage industry sector is quite representative and economically strong. According to FIEPE (Pernambuco Industries Federation) the industrial park has 31 establishments. This dissertation had the objective to study the specific methanogenic activity (SMA) of 4 anaerobic sludges from soft drink industry, brewery, corn refinery and sugar mill. It was evaluated the application of three sludges for the anaerobic biodegradability of 5 effluents from beverage industries of the Metropolitan Area of Recife, being two of soft drink, a brewery and two alcoholic drink industries. It was collected sludges of two UASB reactors that treated effluents of soft drinks industry and sugar mill and of 1 reactor IC that treated effluent of corn refinery. Tests were made in a $30 \pm 2^\circ\text{C}$ room, in glass bottles of serum of 600 mL and without agitation. The maximum SMA of the studied sludges was the one of brewery with the concentration of 0.25 g STV/L and 4 g COD/L resulting 0.220 and 0.340 g COD-CH₄/g VTS.d. It was also evaluated the application of three of those four sludges for the anaerobic biodegradability from effluents of beverage industries. It was collected sludges from two UASB reactors treating effluents from soft drinks industries, from sugar mill and from one reactor IC treating effluents from corn refinery. However, with the purpose of verifying the efficiency of the agitation in the removal of COD, two biodegradability tests were made with intermittent and continuous agitation in serum bottle of 1000 mL using the effluent from brewery and sludge from corn refinery. In the experiments, the influence of the agitation was not significant in the removal of COD. The maximum COD removal from effluents of the 5 industries was obtained with the effluents of the soft drink industry B and from brewery C (90%) treated with the soft drink A sludge.

1.0- INTRODUÇÃO GERAL

Devido ao crescimento populacional e industrial, há uma demanda cada vez maior pelo uso da água, podendo, entretanto, haver escassez e degradação de sua qualidade, quando não utilizada de forma racional. A maioria dos usos que o homem faz da água resulta na produção de resíduos que, quando não tratados adequadamente, podem causar a poluição dos recursos hídricos.

No Brasil, não existe ainda uma infra-estrutura adequada para a coleta e tratamento da maioria dos esgotos sanitários e industriais gerados; estes, em geral, são lançados sem tratamento nos corpos d'água, causando problemas de saúde pública e desequilíbrio da fauna e flora. No país, um dos mais importantes setores industriais é o de fabricação de bebidas. Devido ao aumento do consumo de refrigerantes, cervejas e aguardentes, há uma produção também maior de águas residuárias, que podem causar a poluição dos corpos d'água, se forem lançadas sem tratamento.

Em virtude da preocupação com a contaminação do meio ambiente, assim como ao atendimento à legislação, as indústrias de bebidas precisam tomar várias iniciativas para disporem de um diagnóstico e implementarem medidas que reduzam os efeitos contaminantes dos resíduos de seu processo produtivo. Para isso, pode-se minimizar o consumo de água na produção e dispor de alguma unidade de tratamento biológico, visto que os seus efluentes possuem compostos essencialmente orgânicos. Qualquer processo de tratamento, biológico ou físico-químico, pode ser usado. Em geral, o tratamento físico-químico é utilizado para remover resíduos inorgânicos, e o biológico para os biodegradáveis.

Os processos de decomposição da matéria orgânica são realizados por microrganismos que podem ser aeróbios ou anaeróbios. No processo anaeróbio, ocorre a conversão de compostos orgânicos de cadeia mais longa – carboidratos, proteínas e lipídios – em compostos mais simples, como gás metano e gás carbônico, na ausência de oxigênio molecular. Já no aeróbio, é fundamental a presença do oxigênio livre no meio para que haja a

decomposição da matéria orgânica. O que vai favorecer a escolha do tratamento adequado será, dentre outras coisas, os custos de construção, a área disponível que a indústria possui e o percentual de remoção dos poluentes exigidos pela legislação.

Para efluentes de indústrias de bebidas em Pernambuco, há poucas pesquisas e dados sobre o uso do tratamento anaeróbio. Por isso, realizou-se primeiramente um estudo sobre testes de atividade metanogênica dos lodos e de biodegradabilidade anaeróbia desses efluentes.

A partir do conhecimento da quantidade total de lodo presente no reator e de sua atividade metanogênica específica (AME), pode-se estimar a carga orgânica máxima a ser aplicada em um reator anaeróbio. De uma maneira geral, esta carga não depende de nenhum reagente externo, tal como o oxigênio em processos aeróbios, e sim de uma quantidade de lodo que possa ser retida no reator, do contato entre esse lodo e o efluente, e das taxas dos processos de conversão biológica. Um monitoramento da atividade do lodo pode constatar antecipadamente a sua deterioração devido, dentre outras coisas, à toxicidade, deficiência de nutrientes e acúmulo de sólidos suspensos

O teste de AME é, portanto, um dos parâmetros de monitoramento mais importantes da digestão anaeróbia e consiste em incubar uma pequena quantidade de biomassa, em meio contendo substrato e nutrientes, e mede-se a produção de gás por unidade de biomassa e tempo. A quantidade de metano é medida a partir do deslocamento de uma solução alcalina (normalmente NaOH). O teste de biodegradabilidade anaeróbia de um efluente, permite determinar a fração da demanda química de oxigênio (DQO) que pode ser transformada potencialmente em metano e a fração de DQO recalcitrante que ficará no efluente.

A Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), através do Departamento de Engenharia Civil, vem desenvolvendo projetos na área de tratamento anaeróbio de esgotos domésticos com reator UASB, em parceria com a Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA), desde 1997.

1.1- Objetivos

1.1.1- Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa foi realizar um estudo sobre testes de atividade metanogênica específica (AME) de lodos de 4 estações de tratamento de efluentes industriais (fabricação de bebidas), em conjunto com a biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes oriundos de 5 indústrias também de bebidas.

1.1.2- Objetivos específicos

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Realizar testes comparativos de atividade metanogênica específica (AME) de 4 lodos oriundos de estações de tratamento de efluentes industriais: lodos de indústria de refrigerante (RE A), cervejaria (CE), refinaria de milho (RM) e de usina de açúcar (UA);
- Estudar o efeito da concentração de biomassa e de substrato, nos testes de AME, visando ao monitoramento e controle dos reatores anaeróbios em escala real;
- Efetuar e comparar testes de biodegradabilidade anaeróbia de 5 efluentes provenientes de indústrias de bebidas (refrigerante RA, refrigerante RB, cervejaria CC, aguardente AD e aguardente AE);
- Avaliar a influência da agitação em testes de biodegradabilidade, para a remoção da DQO do efluente de cervejaria CC.

1.2- Organização da dissertação

A dissertação foi dividida em capítulos. No capítulo 1, foi feita uma breve introdução sobre a importância do tratamento de efluentes industriais, assim como foram citados o objetivo geral e os específicos da pesquisa.

O capítulo 2 apresenta a revisão da literatura sobre efluentes líquidos de indústrias de bebidas, processo anaeróbio e sua aplicação para o tratamento de efluentes líquidos, suas vantagens e desvantagens, parâmetros de monitoramento, tipos principais de reatores anaeróbios, tratamento anaeróbio de efluentes de cervejarias, refrigerantes e aguardente, e perspectivas do tratamento anaeróbio de efluentes; bem como a utilização dos testes de atividade metanogênica e de biodegradabilidade anaeróbia, objetos principais deste trabalho.

Os sistemas de tratamento usados nas 2 indústrias de refrigerantes, 2 de cervejaria e 2 de aguardente, dos quais foram coletados os lodos e efluentes para este trabalho, além da descrição da metodologia utilizada para os testes de AME e biodegradabilidade anaeróbia, estão presentes no capítulo 3.

Os resultados obtidos e as discussões dos testes de AME e de biodegradabilidade anaeróbia estão apresentados no capítulo 4.

O capítulo 5 é composto pelas conclusões gerais dos testes de AME e de biodegradabilidade anaeróbia.

No capítulo 6 são indicadas sugestões para novas pesquisas.

O capítulo 7 é composto pelas referências bibliográficas utilizadas ao longo da dissertação.

Os procedimentos para os testes de atividade metanogênica específica e de biodegradabilidade anaeróbia estão apresentados no Anexo, capítulo 8.

2.0- REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo apresentam-se as características dos efluentes líquidos de indústrias de bebidas, formas de geração, conseqüências de seu lançamento em corpos receptores e constatação da necessidade de tratamento. Em seguida, o processo anaeróbio é descrito em relação à microbiologia, às condições ambientais requeridas e às reações envolvidas. É relatada, ainda, a sua aplicação para o tratamento de efluentes de indústrias de bebidas, suas vantagens e desvantagens, a retenção celular, o período necessário para a partida, os parâmetros de monitoramento e os principais reatores anaeróbios utilizados.

Para finalizar, apresentam-se as perspectivas do tratamento anaeróbio de efluentes, assim como a utilização de testes de atividade metanogênica específica de lodos e de biodegradabilidade anaeróbia de efluentes.

2.1- Aspectos gerais sobre efluentes líquidos de indústrias de bebidas

A indústria de refrigerantes é o setor mais representativo da indústria de bebidas no mercado brasileiro, acompanhado pelo de cerveja. O refrigerante é um líquido composto por 85% de água e 15% de concentrado ou de uma fórmula (caso das colas), xarope e gás carbônico. O concentrado pode ser um caldo de fruta (laranja, limão, uva, etc) (PANORAMA SETORIAL, 1998).

As condições climáticas influenciam o consumo de refrigerantes. No Brasil, além dos fatores ambientais, a indústria de refrigerantes teve como aliado o Plano Real, implantado em julho de 1994, pois, devido à estabilização da economia brasileira, as vendas de bebidas, principalmente de refrigerantes e cervejas, aumentaram acima da média histórica (PANORAMA SETORIAL, 1998).

Geralmente os rios são uma referência para que as indústrias de bebidas se instalem

em determinada região, pois elas utilizam a água para a fabricação dos produtos e também para o descarte do que não é utilizado no processo de industrialização. O consumo médio é de 2 L de água para cada litro de refrigerante produzido (PANORAMA SETORIAL, 1998).

No setor industrial de bebidas, com o aumento do consumo de refrigerantes, cervejas e aguardente, há uma produção também significativa de águas residuárias, que apesar de possuírem relativamente baixas concentrações de matéria orgânica, possuem altas cargas devido às grandes vazões de descarte, e podem causar a poluição dos corpos d'água se forem lançados sem tratamento (KATO, 1994).

O setor de bebidas é economicamente forte no Brasil e este é o caso também em Pernambuco. De acordo com o Cadastro Industrial de Pernambuco, da Federação das Indústrias do Estado de Pernambuco (FIEPE, 2003), existem no estado 15 indústrias de fabricação de refrigerantes e refrescos; 3 de fabricação de malte, cervejas e chopes; 13 de fabricação, retificação, homogeneização e mistura de aguardentes e outras bebidas destiladas. Dessas indústrias, para as cadastradas com mais de 100 funcionários existem: 5 de refrigerantes; 1 cervejaria, que também produz refrigerantes e 2 de aguardente, sendo uma usina.

De acordo com METCALF e EDDY (1991), um efluente líquido pode ser definido como uma combinação de resíduos líquidos ou diluídos em água, removidos de residências, instituições, estabelecimentos comerciais e industriais, junto a águas subterrâneas, superficiais ou pluviais que possam estar presentes.

O declínio da qualidade de vida em muitos países em desenvolvimento pode ser atribuído à grande deterioração do meio ambiente, devido a um rápido crescimento populacional e industrial nas áreas urbanas, bem como a ausência de proteção ambiental, proporcional a esse crescimento. Um problema bem visível é a poluição das águas pela descarga de efluentes industriais e domésticos, nos corpos d'água, com pouco ou sem nenhum tratamento. Como exemplo têm-se os efluentes provenientes de indústrias de bebidas.

Essa situação se agrava, nos países em desenvolvimento, devido a limitações de financiamento e a falta de planejamento a longo prazo. No entanto, isso pode mudar, desde que as causas principais sejam eliminadas ou minimizadas (CRAVEIRO *et al.*, 1986; ARAYA *et al.*, 1999).

As águas doces, salobras e salinas do território brasileiro são protegidas pela legislação brasileira, conforme a resolução CONAMA 20/86. Entretanto, os corpos d'água brasileiros são ainda bastante poluídos devido a falhas na legislação ou ao não cumprimento e fiscalização de suas determinações.

Nos últimos anos, os governantes dos países da América Latina têm editado leis ambientais que exigem o desenvolvimento de tecnologia para o tratamento de esgotos municipais e dos efluentes industriais. Então, para atender às exigências legislativas, as fontes poluidoras devem dispor de sistemas de tratamento de efluentes líquidos (CRAVEIRO *et al.*, 1986; NASCIMENTO, 1996).

O tratamento biológico de esgotos tenta reproduzir os processos naturais que acontecem em um corpo d'água, após o lançamento de uma carga orgânica. Ao se lançar despejos em um corpo d'água, este possui mecanismos naturais que convertem a matéria orgânica em matéria inerte, contribuindo para a sua auto-depuração. Portanto, a diferença básica entre a estação de tratamento de esgotos e a natureza é que naquela há uma introdução de tecnologia para proporcionar a depuração de forma controlada (controlando a eficiência) e com cargas orgânicas mais altas (ocupando menores espaços). Assim, para que haja a otimização do projeto e operação dos sistemas de tratamento biológico, com conseqüente aumento da eficiência e redução dos custos, é necessário se conhecer a microbiologia do tratamento de esgotos (VON SPERLING, 1996).

Para reverter o dilema da poluição da água em países como os da América Latina, é importante uma tecnologia para tratamento de esgoto que possua um baixo custo. Isto significa que o sistema de tratamento deverá apresentar os seguintes requisitos: projeto simples, equipamento e instalação de fácil operação, baixo consumo de energia e alta

eficiência de tratamento (FIELD *et al.*, 1988).

O tratamento através de lodos ativados talvez não possa ser considerado, nos países em desenvolvimento, devido ao seu alto custo. Da mesma forma, o tratamento através das lagoas de estabilização poderá ser inviável, devido à escassez de terrenos nas áreas urbanas. Nestes países, existem estudos que mostram a utilização da tecnologia anaeróbia para o tratamento de efluentes orgânicos com baixas concentrações e facilmente degradáveis (NI e NYNS, 1993; LETTINGA e HULSHOFF POL, 1991).

Esgotos produzidos em indústrias alimentícias possuem altas cargas orgânicas, mas apresentam compostos facilmente biodegradáveis como carboidratos, proteínas e em alguns casos, pequenas quantidades de lipídios. Para o tratamento de esgotos industriais, o tratamento anaeróbio tornou-se economicamente atrativo com o desenvolvimento de processos de altas cargas volumétricas (reatores de leito expandido, fluidificado e UASB), os quais também passaram a tratar esgotos diluídos, como o doméstico (HENZE e HARREMÖES, 1983; GUERRERO *et al.*, 1999).

Para o caso brasileiro, sobre o tratamento anaeróbio, existem ainda as condições climáticas favoráveis. Estudos nos institutos de pesquisa e nas universidades vem sendo conduzidos para desenvolver e otimizar os processos de tratamento anaeróbio desde a década de 80 (CRAVEIRO *et al.*, 1986).

2.2- Processo anaeróbio

Dos microrganismos envolvidos no tratamento anaeróbio de esgotos (bactérias, fungos, protozoários, algas e vermes), as bactérias e as arqueas metanogênicas são as mais importantes para a estabilização da matéria orgânica, formando gás metano, que é um excelente combustível (VON SPERLING, 1996; McCARTY, 2001).

Em função da respiração, existem três tipos de bactérias: aeróbias, facultativas e anaeróbias. As bactérias aeróbias estritas utilizam somente o oxigênio livre para a sua respiração; as facultativas utilizam como aceptores de elétrons, de preferência o oxigênio livre ou os nitratos e as anaeróbias estritas utilizam o sulfato ou o dióxido de carbono como aceptores de elétrons. As reações aeróbias liberam mais energia que as anaeróbias, proporcionando uma taxa de reprodução mais rápida e estabilização da matéria orgânica a taxas mais elevadas do que as reações anaeróbias. Entretanto, em virtude da reprodução das bactérias aeróbias ser maior, a produção de lodo também é maior (VON SPERLING, 1996).

O processo anaeróbio baseia-se na degradação da matéria orgânica pelos microrganismos, na ausência de oxigênio livre. Esta degradação refere-se às reações que reduzem as dimensões de partículas, tornando-as solúveis. Os produtos finais do processo anaeróbio são metano e compostos inorgânicos, incluindo o dióxido de carbono e amônia (HENZE e HARREMÖES, 1983).

Nos sistemas de tratamento anaeróbio, para que os microrganismos convertam a matéria orgânica em produtos finais, deve-se manter grande massa de bactérias ativas e proporcionar contato entre a massa bacteriana e o material orgânico do afluente. Além das condições operacionais, os fatores que mais influem são: temperatura, pH, presença de elementos nutrientes (nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio cálcio e outros) e ausência de materiais tóxicos (HENZE e HARREMÖES, 1983; ANNACHHATRE, 1996; FORESTI *et al.*, 1999).

Para que se conheçam os parâmetros monitorados em sistemas anaeróbios, é importante o conhecimento da microbiologia do processo anaeróbio, incluindo-se as condições requeridas pelos microrganismos e as reações anaeróbias envolvidas. Na digestão anaeróbia os microrganismos convertem a matéria orgânica complexa em gás metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico, amônia e novas células. A degradação anaeróbia do material orgânico é feita em quatro etapas principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, constantes da Figura 2.1 (HENZE e HARREMÖES,1983; van HAANDEL e LETTINGA, 1994; SOUBES, 1994; CHERNICHARO, 1997).

- **Hidrólise**

Nesta fase os compostos orgânicos suspensos e solúveis de alto peso molecular são transformados em compostos dissolvidos de menor peso molecular. Essa conversão de materiais particulados em materiais dissolvidos é realizada através das exoenzimas que são excretadas pelas bactérias fermentativas, que transformam os polímeros em monômeros e estes, em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono.

- **Acidogênese**

Os produtos que foram gerados na hidrólise penetram no interior das bactérias fermentativas e são convertidos a ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois, ácido lático, CO₂, H₂, NH₃ e H₂S, que servirão de substrato para as acetogênicas. Nesta fase há uma maior produção de AGV, sendo as bactérias chamadas de bactérias fermentativas acidogênicas, que são anaeróbias estritas. No entanto, cerca de 1% é de bactérias facultativas, as quais são muito úteis para a proteção das anaeróbias estritas, caso haja a presença de oxigênio no meio.

- **Acetogênese**

As bactérias acetogênicas convertem os produtos da acidogênese em compostos como hidrogênio, gás carbônico e acetato, que serão utilizados como substrato pelas arqueas metanogênicas.

- **Metanogênese**

Esta é a etapa final da degradação anaeróbia de compostos orgânicos para formar o metano e dióxido de carbono, que é realizada pelas arqueas metanogênicas. Estas são seletivas, utilizam um número limitado de substrato, tais como: ácido acético, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono.

Existem dois grupos de arqueas metanogênicas nesta fase, as metanogênicas acetoclásticas, que utilizam o ácido acético ou metanol para formar o metano e as metanogênicas hidrogenotróficas, que produzem metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Apesar de as acetoclásticas serem responsáveis por aproximadamente 70% da produção do metano, elas crescem mais lentamente do que as hidrogenotróficas, limitando assim a velocidade de transformação do material orgânico complexo.

Outros fatores como a capacidade de adaptação às cargas tóxicas, transferência de massa, sobrecargas hidráulicas e atividade metanogênica, também são importantes para o processo anaeróbio. Os fatores ambientais são comentados abaixo (HENZE e HARREMÕES, 1983; van HAANDEL e LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997; FORESTI *et al.*, 1999).

Os nutrientes essenciais para todos os processos biológicos são principalmente nitrogênio (N) e fósforo (P). A relação DQO:N:P é muito importante, pois serve de base para uma avaliação da necessidade da adição de nitrogênio e fósforo durante o uso do resíduo num sistema biológico. Porém, a melhor relação nutricional para cada caso deve ser determinada empiricamente.

Carbono, nitrogênio e fósforo são nutrientes importantes para o crescimento da biomassa. Durante a partida dos sistemas anaeróbios é recomendada uma taxa de 300:5:1, para DQO:N:P. No entanto essa taxa pode ser de 600:5:1, durante a operação do sistema anaeróbio (ANNACHHATRE, 1996). Para HENZE e HARREMÕES (1983), a taxa mínima teórica DQO:N, no substrato, é cerca de 350:7 e a relação de N:P pode ser 7. Para altas cargas

orgânicas (0,8 a 1,2 kg DQO/ kg SSV.d), esse valor pode ser 400:7; e, para baixas cargas (< 0,5 kg DQO/ kg SSV.d), essa taxa será de 1000:7. Além de N e P, os processos anaeróbios necessitam de outros nutrientes tais como ferro, níquel, magnésio, cálcio, bário, cobalto, etc. Para YOUNG-HO *et al.* (2001), no entanto, a taxa ideal de DQO:N:P para o crescimento bacteriano é de 100:2:1.

O pH é um fator importante no crescimento das bactérias, sendo que a maioria delas não tolera pH acima de 9,5 ou abaixo de 4,0. METCALF e EDDY (1991), citam o pH entre 6,5 e 7,5, como a faixa ótima para o crescimento microbiano.

O metabolismo lento das metanogênicas em relação aos demais grupos faz com que sua adaptação às variações de pH seja também lenta. Elas são as mais sensíveis às variações de pH. Assim, em sistemas de tratamento de efluentes por processo anaeróbio, o controle de pH deve satisfazer, principalmente, às metanogênicas. O valor e a estabilidade do pH em sistemas anaeróbios são comentados por van HAANDEL e LETTINGA (1994) como de extrema importância. Valores de pH menores que 6,3 ou maiores que 7,8 resultam em rápida diminuição na taxa de metanogênese. As bactérias acidogênicas são menos sensíveis às variações de pH. Desse modo, a um pH baixo, a fermentação ácida pode prevalecer sobre a metanogênica, causando o “azedamento” do reator.

A capacidade de um sistema estabilizar o pH é determinada como capacidade tampão, representada pela alcalinidade. Caso um sistema não ofereça alcalinidade suficiente para as possíveis variações de pH, devem ser adicionados alcalinizantes, como, por exemplo, carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. O monitoramento da alcalinidade de reatores anaeróbios é muito mais eficaz do que o do pH, visto que a escala de pH é logarítmica e a de alcalinidade é linear; então, uma pequena diminuição do pH acarreta um grande consumo da alcalinidade, havendo uma diminuição da capacidade de tamponamento (FORESTI, 1994).

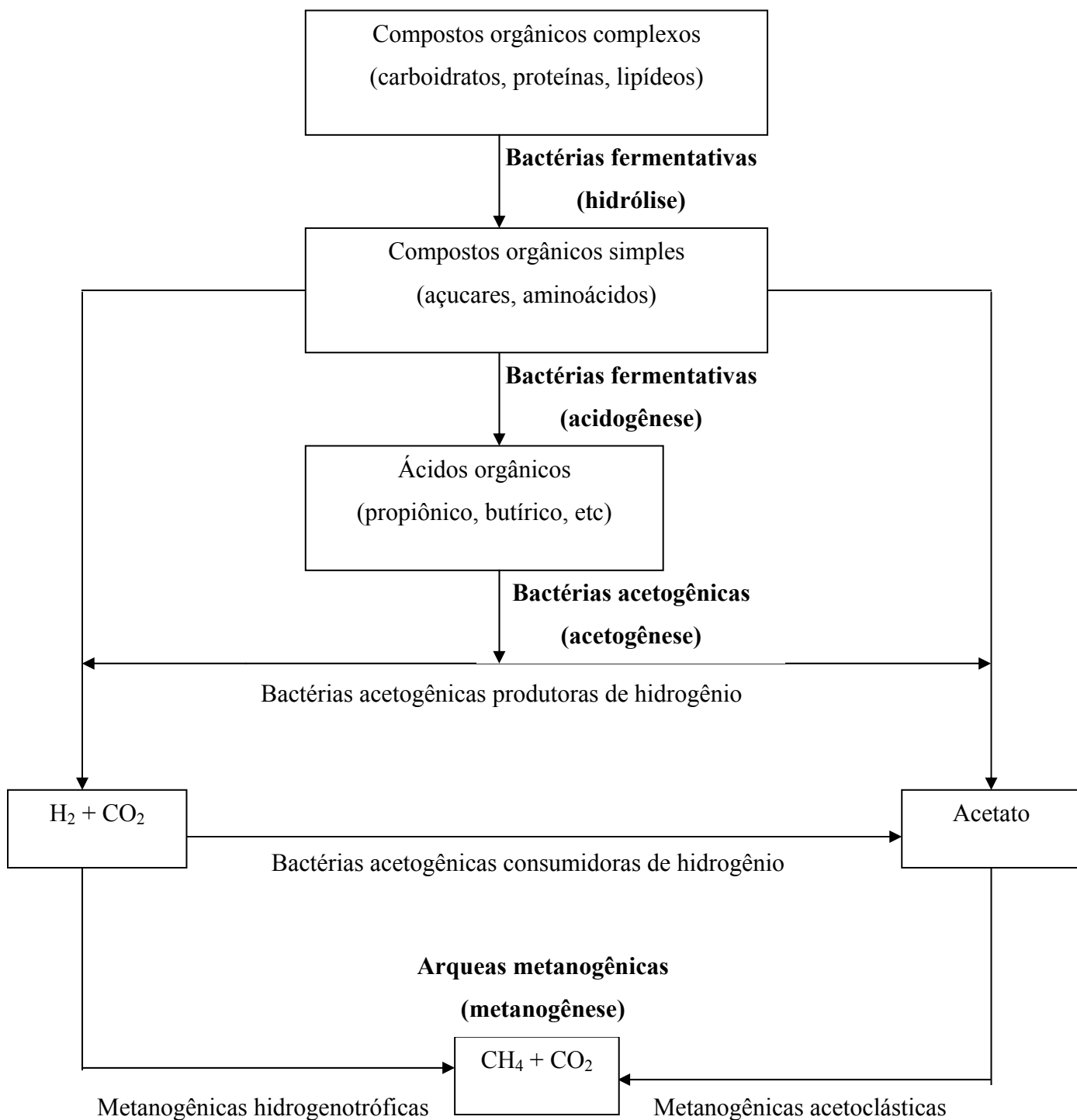


Figura 2.1 – Seqüências metabólicas e grupos microbianos da digestão anaeróbia

Fonte: CHERNICHARO, 1997

2.3- Aplicação do processo anaeróbio em sistemas de tratamento de efluentes líquidos

O processo de tratamento anaeróbio para efluentes domésticos e industriais, é conhecido há mais de um século. Dentre os vários processos de tratamento, a digestão anaeróbia é um dos que está sendo mais usado por pesquisadores, indústrias e instituições públicas, como uma alternativa para tratar os efluentes, desde a década de 1970. Nas décadas de 1950 e 1960, o longo tempo de detenção hidráulica tornava o processo economicamente inviável, pois o reator ocupava um volume muito grande. Hoje, isto pode ser resolvido, desde que seja mantida uma alta concentração de microrganismos dentro do sistema, a qual poderá ser conseguida através de recirculação externa ou de retenção de microrganismos dentro do reator (RINTALA, 1991; LETTINGA, 1994; VIÑAS, 1994; HIRATA, 1994, ANNACHHATRE, 1996).

Existem alguns processos de digestão anaeróbia que podem atingir essa meta, tais como filtros anaeróbios, reator de leito fluidificado, digestor de contato, *Expanded Granular Sludge Bed* (EGSB) e o *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor* (UASB) (HENZE e HARREMÖES, 1983; ANNACHHATRE, 1996; FRANKLIN, 2001).

Os processos anaeróbios de alta taxa foram usados nos anos 70 para tratar efluentes de indústrias alimentícias (açúcar) que possuíam compostos facilmente biodegradáveis. Posteriormente foram usados para efluentes industriais complexos e tóxicos (RINTALA, 1991; FRANKLIN, 2001).

Os filtros anaeróbios foram os primeiros sistemas anaeróbios usados para o tratamento direto de esgotos domésticos. O seu uso em escala real para esgotos industriais foi feito em 1972, para tratar esgotos de amido de trigo (McCARTY, 2001).

O desenvolvimento da tecnologia anaeróbia para tratamento de efluentes líquidos tem a finalidade de reduzir o tempo de detenção hidráulica, reter o máximo de biomassa, tornar a operação destes sistemas mais simples e estimar a eficiência de remoção de matéria orgânica

de acordo com as características do efluente (HENZE e HARREMÖES, 1983).

A aplicabilidade de processos anaeróbios em efluentes de indústrias de bebidas já é conhecida. HIRATA (1994), KATO (1994), e McCARTY (2001), comentam outros segmentos industriais tais como álcool, laticínios, alimentos, frigoríficos, abatedouros e papéis, para os quais já existe experiência suficiente em tratamento anaeróbio e que ainda devem ter muito mercado para o futuro.

A seguir, serão comparadas as vantagens e desvantagens do processo anaeróbio em relação às do aeróbio, citando os mecanismos de retenção de biomassa e do período requerido para a partida e finalmente, são apresentados os principais modelos de reatores anaeróbios.

2.3.1- Vantagens e desvantagens

O tratamento anaeróbio de esgotos possui algumas vantagens em relação ao aeróbio, tais como: produção de biogás, que pode servir como energia, pequena produção de lodo que poderá ser usado como biofertilizante, caso esteja estabilizado biologicamente, pouca demanda por nutrientes, baixos custos de operação e manutenção (CRAVEIRO *et al.*, 1986; SWITZENBAUM, 1983; RINTALA, 1991; ANNACHHATRE, 1996; BAUMANN e MÜLLER, 1997).

As vantagens e desvantagens do processo anaeróbio para tratamento de efluentes, estão apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Vantagens e desvantagens do processo anaeróbio para tratamento de efluentes.

Vantagens	Desvantagens
Baixa produção de sólidos, cerca de 5 a 10 vezes inferior ao do processo aeróbio;	Processo mais sensível a alguns compostos tais como: triclorometano, clorofórmio e cianeto;
Não requer energia para aeração;	A partida pode ser lenta se não houver lodo para servir de inóculo;
Baixa demanda de área;	Necessita de pós tratamento;
Produção de metano, um gás com elevado teor calorífico;	Possibilidade de maus odores, porém são controláveis;
Pode-se aplicar elevadas cargas orgânicas;	Remoção de nitrogênio, fósforo e patogênicos é insatisfatória.
O lodo anaeróbio mantém-se ativado por vários meses sem alimentação	

Fonte: Adaptado de CHERNICHARO (1997).

2.3.2- Retenção celular e período de partida

Nos reatores anaeróbios de alta taxa, deve-se manter um tempo de retenção celular maior do que o tempo de detenção hidráulica, pois quanto maior o tempo de retenção celular, mais alta será a capacidade do reator de assimilar cargas tóxicas e compostos inibitórios (VIÑAS, 1994).

A carga orgânica máxima que se pode alcançar por unidade de sólidos suspensos voláteis (SSV), depende do tipo de substrato, da forma que se encontra a biomassa (filme fixo com leito fluidificado, grânulos, flocos ou biomassa dispersa) e da concentração e tipo de microrganismos. O valor médio da carga biológica é de 1 kg DQO/kg SSV.d, mas dependendo do tipo de reator e do substrato, pode ser de 3 a 7 kg DQO/kg SSV.d. Para 100% de biomassa ativa, estimou-se que a carga biológica máxima estaria entre 10 a 15 kg DQO/kg SSV.d (HENZE E HARREMÖES, 1983; VIÑAS, 1994).

As bactérias anaeróbias possuem baixa velocidade de reação, conseqüentemente há

uma baixa taxa de decaimento, por isso, o lodo anaeróbio pode permanecer ativo após longos períodos (meses ou anos), sem a disponibilidade de material orgânico, enquanto o lodo aeróbio resistiria apenas algumas semanas. Em virtude disso, os sistemas anaeróbios possuem a vantagem de se adequarem ao tratamento de águas residuárias sazonais, como por exemplo, àquelas originadas de atividades agrícolas (van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

A partida do reator anaeróbio é influenciada por fatores operacionais e ambientais, tais como: composição do esgoto, atividade e adaptação do inóculo, tempo de detenção hidráulica, tempo de retenção celular, temperatura, pH, mistura do líquido, etc (HENZE e HARREMÖES, 1983; RINTALA, 1991; van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

2.3.3- Parâmetros de monitoramento

De acordo com van HAANDEL e LETTINGA (1994), para que se obtenha eficácia no controle operacional de sistemas de tratamento anaeróbio, que é basicamente composto por pré-tratamento, tratamento biológico e secagem de lodo de excesso, deve-se implantar um programa de monitoramento, que vise: 1) assegurar o funcionamento adequado das unidades de pré-tratamento; 2) avaliar a eficiência do digestor, através da remoção dos sólidos suspensos e da matéria orgânica; 3) avaliar a estabilidade do digestor, através da alcalinidade e controlar o pH para que ele fique na faixa ótima para a metanogênese, próximo de 6,5; 4) determinar a quantidade e a qualidade do lodo no reator. A quantidade do lodo está relacionada com o momento da descarga do lodo de excesso. Já a qualidade do lodo é avaliada através do teste de atividade metanogênica específica.

O teste de AME é um dos importantes parâmetros de monitoramento da digestão anaeróbia, o qual consiste em incubar uma pequena quantidade de biomassa, em meio contendo substrato e nutrientes, medindo-se a produção de gás por unidade de biomassa e por tempo (FIELD *et al.*, 1988)

A etapa que requer um monitoramento mais intensivo é o período de partida, ou seja, o período de adaptação e crescimento da biomassa às condições do sistema de tratamento, até

que seja atingida a fase estacionária. Um dos principais pontos que chamam a atenção é a necessidade de o reator ser inoculado com lodo que tenha uma alta atividade metanogênica (HENZE e HARREMÕES, 1983; FORESTI, 2001).

A concentração de ácidos graxos voláteis e a alcalinidade de bicarbonatos são referentes à instabilidade do sistema. Uma relação alta entre esses dois parâmetros, nesta ordem, indica que a produção de ácidos graxos voláteis, durante a acidogênese, é excessiva e pode vir a acidificar o meio. Esta acidificação revela uma ineficiência das bactérias em consumir o acetato e CO_2 / H_2 produzido, causando um acúmulo dos produtos obtidos nas fases anteriores (HENZE e HAREMÕES, 1983; van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Van HAANDEL e LETTINGA (1994), caracterizaram o desempenho do UASB. Para tal, durante a partida e o comportamento da fase estacionária subsequente, observaram o efeito do tratamento anaeróbio sobre a acumulação de lodo, o pH, a alcalinidade e as concentrações de material orgânico (DBO e DQO), de sólidos sedimentáveis e em suspensão, de ácidos graxos voláteis (AGV), de nutrientes N e P, e de organismos patogênicos (*E. coli* e ovos de helmintos).

O fluxo de sólidos em sistemas anaeróbios (entrada, saída e permanência) está intimamente relacionado à estabilidade do processo anaeróbio; e no afluente, portanto, um importante parâmetro de monitoramento. A presença de sólidos suspensos compromete a retenção de biomassa (necessária em sistemas de alta taxa), causando a diminuição da atividade específica. LETTINGA e HULSHOFF POL (1991), discutem exaustivamente a influência de materiais particulados em afluentes de reatores UASB, pois o tratamento anaeróbio pode ser comprometido pela presença de sólidos suspensos, dependendo das suas seguintes características: biodegradabilidade, tamanho e área superficial, afinidade dos microrganismos para aderirem-se aos sólidos suspensos, densidade e tendência dos sólidos suspensos unirem-se (van HAANDEL e LETTINGA, 1994; ANNACHHATRE, 1996).

Para que se caracterize quantitativamente a concentração da matéria orgânica, utiliza-se uma das duas propriedades que quase todas as substâncias orgânicas possuem: ser oxidada

e conter carbono orgânico. A quantificação da matéria orgânica oxidável pode ser obtida pelo teste de DQO, onde a amostra é fortemente oxidada com dicromato de potássio em meio ácido e aquecida até a ebulição por 2 horas (van HAANDEL e LETTINGA, 1994; APHA, 1995).

O balanço de massa em reatores anaeróbios é apresentado por van HAANDEL e LETTINGA (1994), em termos de DQO. A degradação, ou não, da matéria orgânica pode ocorrer por: conversão em lodo (anabolismo ou absorção); conversão em metano (catabolismo fermentativo); mineralização através de oxidação (catabolismo oxidativo) e permanência na fase líquida (descarga no efluente). A DBO não pode ser usada no balanço de massa dos processos biológicos porque uma parte do material biodegradável do afluente transforma-se em resíduo endógeno, que não é biodegradável e, portanto, não tem DBO. A biodegradabilidade é obtida pela relação DBO/DQO, e é praticamente fixa para águas residuárias de uma mesma fonte, que não apresentem variações significativas em sua composição. Assim, a DQO pode ser utilizada para operação e monitoramento, obtendo-se resultados mais rápidos e, de forma indireta, a DBO é estimada.

2.3.4- Reatores anaeróbios

Para que um sistema de tratamento de esgoto seja ideal, é necessário que a remoção da matéria orgânica seja a mais alta possível com um menor tempo de permanência. Portanto, para se comparar os diversos modelos de sistemas de tratamento, deve-se avaliar a relação entre a eficiência da remoção da DQO em função do tempo de detenção hidráulica (van HAANDEL e LETTINGA, 1994).

A primeira aplicação do tratamento anaeróbio em escala real foi para esgoto doméstico, na França, em 1881. Desde então, vários tanques anaeróbios foram desenvolvidos e usados para o tratamento de esgotos, sendo os mais conhecidos: tanques sépticos (Inglaterra), tanques Imhoff (Alemanha), filtros anaeróbios e digestores de lodo convencionais (van HAANDEL e LETTINGA, 1994; VIEIRA, 1994; McCARTY, 2001).

De acordo com dados experimentais de van HAANDEL e LETTINGA (1994), para temperaturas maiores que 20 °C, os sistemas de tratamento anaeróbio, utilizando reatores UASB, de leito fluidificado e filtro anaeróbio, removem mais do que 80% da DQO. No entanto, há variação no tempo de permanência do efluente. Estes autores compararam a eficiência de remoção da DQO entre os 3 sistemas citados acima e observaram que o UASB e o reator de leito fluidificado obtêm a mesma eficiência de remoção da DQO a um mesmo tempo de detenção hidráulica (TDH). Já o filtro anaeróbio necessita de um TDH maior para obter o mesmo percentual de remoção da DQO.

2.3.5- Tratamento anaeróbio de efluentes de cervejaria, refrigerantes e aguardente

A cerveja é a bebida formada através da fermentação de um mosto obtido pelo cozimento de malte e lúpulo em determinadas condições. No Brasil, pode-se substituir uma parte do malte por várias formas de amido (quiereira de arroz, milho, etc), em concentrações que possam ser transformadas em açúcares pelas enzimas amilolíticas (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Os resíduos líquidos e sólidos aparecem em quase todas as fases do processo: cozimento, fermentação, maturação, filtração, engarrafamento (pelas garrafas quebradas) e águas de lavagem. Os efluentes da cervejaria são de média ou alta concentração e são compostos principalmente de açúcares, dextrina, proteínas, etanol, CO₂, ácidos, aldeídos, cetonas, gorduras, bactérias, etc. Eles necessitam, no processo aeróbio, de uma quantidade grande de energia para aeração e há também uma grande geração de lodo. Por outro lado, o tratamento anaeróbio não é somente uma simples e confiável opção para o tratamento, mas também uma alternativa lógica para o tratamento e recuperação de energia dos efluentes de cervejaria (BRAILE e CAVALCANTI, 1993; YU e GU, 1996).

O tratamento de efluentes de cervejaria tem demonstrado uma alta eficiência quando se utiliza o reator UASB em escala real (LETTINGA e HULSHOFF POL, 1991;

BORZACCONI e LÓPEZ, 1994; AUSTERMANN-HAUN e KARL-HEIN, 1997), assim como em laboratório e reator piloto (FANG *et al.*, 1990; YAN e TAY, 1996; CRONIM e LO, 1998; MARTINÉZ *et al.*, 2000). As experiências piloto podem reproduzir muitos dos fenômenos que ocorrem no reator em escala real.

Esgotos de indústrias alimentícias, como exemplo, os de destilarias, podem ser tratados biologicamente pelos reatores aeróbios e anaeróbios. Eles têm uma alta carga orgânica (DQO) de 20-180 g/L, embora muitos, como carboidratos, proteínas e em alguns casos, pequenas quantidades de lipídios, sejam facilmente biodegradáveis e com DBO de 12-50 g/L. Entretanto, apesar de a matéria orgânica da vinhaça ser facilmente biodegradável, ela contém fenóis que são compostos orgânicos recalcitrantes e inibidores para as bactérias, e os lignocelulósicos, que têm uma baixa biodegradabilidade, os quais causam a inibição da digestão. Devido à sazonalidade de algumas dessas indústrias e a ausência de microrganismos na vinhaça capazes de fazerem a digestão anaeróbia, necessita-se de longos períodos para a partida. Além dessas dificuldades, existem problemas operacionais tais como, a baixa taxa de crescimento e a perda de biomassa no sistema com alta carga hidráulica, que dificultam o tratamento anaeróbio da vinhaça. Para que esses problemas sejam minimizados necessita-se de um pré-tratamento físico-químico. Os fenóis e o volume de lodo produzido, também causam problemas operacionais para o tratamento aeróbio. A ozonização foi demonstrada como uma boa tecnologia para o tratamento da vinhaça. (BELTRAN *et al.*, 1999; GUERRERO *et al.*, 1999; TORRES *et al.*, 2000).

A Tabela 2.2 mostra um levantamento de resultados de análises de pH, SS e DBO em efluentes de cervejarias dos Estados Unidos e, em 3 localidades do Brasil. A caracterização do efluente bruto de cervejaria é mostrada na Tabela 2.3. Nesta tabela, os resultados de DQO e DBO, da 2^a cervejaria, ficaram acima da média encontrada para as cervejarias dos EUA e do Brasil, constantes da tabela anterior, possivelmente devido à característica do seu efluente.

Tabela 2.2- Análises de pH, SS, DBO e de efluentes de quatro cervejarias americanas e três brasileiras.

Análises	Chicago	Louisville	Minster	Houston	Brasil 1	Brasil 2	Brasil 3
pH	6,1	7,4	5,5	-	6,5 a 7,5	5 a 10	-
SS (mg/L)	650	244	305	411	118	350 a 800	447
DBO (mg/L)	1200	419	1028	858	-	1000	1800

Fonte: BRAILE e CAVALCANTI, 1993.

Tabela 2.3- Caracterização do efluente bruto de cervejaria.

Tipologia / Parâmetros (mg/L)	Cervejaria ^a	Cervejaria ^b	Cervejaria ^c
ST	3898	-	-
STV	149	-	-
SST	1707	100 – 150	212
SSV	-	-	139
DQO	3258	80000	1290
DBO	1529	65000	890
N- NTK	-	110 – 210	23
P-PO ₄ ³⁻	-	90 – 100	9

Fonte: ^aBRAILE e CAVALCANTI, 1993; ^bINCE *et al.*, 2000;

^cYOUNG-HO *et al.*, 2001.

A Tabela 2.4 apresenta a utilização do reator UASB, em escala real, escala piloto e em batelada para tratamento de esgotos de várias origens.

Tabela 2.4- Utilização do reator UASB, em escala real, escala piloto e em batelada para tratamento de esgotos de várias origens.

Experimento (escala)	Características do esgoto			Características do reator			Referência*
	Origem	DQO (mg/L)	Vazão (m ³ /d)	TDH (h)	Carga DQO (kg/m ³ .d)	Remoção DQO (%)	
Real	Cervejaria	2500	23000	4,9	14	86	1
Real	Álcool	5300	2090	8,0	16	90	1
Real	Cervejaria	-	-	-	9	81	2
Piloto	Cervejaria	2600	-	-	-	85	3
Laboratório (contínuo)	Cervejaria	3500	-	13,3	6	80	4
Laboratório (batelada)	Refinaria de milho	3800	-	-	-	85	5

Fonte: * 1. SWITZENBAUM, 1983; 2. BORZACCONI e LÓPEZ, 1994; 3. MARTINEZ *et al.*, 2000; 4. NAGEL *et al.*, 1999; 5. EREMEKTAR, 2002.

2.3.6- Perspectivas do tratamento anaeróbio de efluentes

Devido à crise do petróleo, em 1973, as pesquisas em digestão anaeróbia passaram a ser difundidas com o objetivo principal de gerar fontes de energia alternativa. Dessa forma, resíduos de alta concentração orgânica, como lodos de esgotos, lixo urbano, esterco de animais, etc, serviram de tema para estudos de digestão anaeróbia visando à utilização do biogás (HIRATA, 1994).

Um entendimento dos processos microbiológicos e bioquímicos juntamente com o desenvolvimento de novas configurações dos reatores, promoveram o ressurgimento do interesse em usar a tecnologia anaeróbia para o tratamento de esgotos industriais e municipais (SWITZENBAUM, 1983; RINTALA, 1991; HIRATA, 1994).

A degradação dos corpos d'água no estado de Pernambuco não difere da maioria das regiões do Brasil. Este estado possuía, em 2000, cerca de 8 milhões de habitantes. Destes, a metade está concentrada na Região Metropolitana do Recife (RMR), a qual é formada por Recife e mais 13 cidades. Na RMR, menos de 25% da população possui coleta de esgoto e somente 10% dos esgotos gerados são tratados. Dessa forma, há uma descarga direta para os corpos d'água, causando a contaminação e poluição das águas superficiais e subterrâneas. Novas perspectivas para o tratamento anaeróbio de esgotos domésticos surgiram em Pernambuco naquele ano, a partir de um projeto onde a RMR foi dividida em 86 áreas, em que cada uma terá um sistema descentralizado de coleta e tratamento dos esgotos, usando o sistema condominial para a coleta e a tecnologia anaeróbia para o tratamento (FLORENCIO e KATO, 2001).

O UASB foi reconhecido, no Brasil, como uma efetiva tecnologia para tratamento de efluentes industriais de diferentes variedades, tal como a vinhaça, que possui uma alta concentração orgânica (15 a 40 g DQO/L). Nesses reatores, diferentes populações microbianas possuem a tendência de se agregarem formando o lodo granular para facilitarem a remoção de poluentes orgânicos através dos mecanismos de degradação tais como: hidrólise/fermentação, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Os autores LIU *et al.*

(2002), estudaram, através da microscopia eletrônica, os mecanismos e a população microbiana envolvida em um UASB tratando esgoto de cervejaria e obtiveram resultados mostrando que a primeira etapa foi realizada pelas bactérias hidrolíticas e fermentativas para degradar a cerveja em açúcares simples e ácidos graxos de cadeia curta. Estes compostos intermediários são degradados pelas bactérias acetogênicas, formando acetato, o qual é convertido, através das metanogênicas, em dióxido de carbono, hidrogênio e metano (HIRATA, 1994; LIU *et al.*, 2002).

Na primeira metade da década de 80, existiam filtros anaeróbios tratando efluentes industriais. Apesar disso, o tratamento anaeróbio só foi impulsionado, pelo UASB, a partir da segunda metade dessa década. Um bom exemplo da confiança no sistema anaeróbio, entre os usuários finais da tecnologia, foi o de uma cervejaria de São Paulo, fabricante de cervejas e refrigerantes, que começou a usar o sistema anaeróbio, a partir de meados da década de 80 (HIRATA, 1994).

Segundo HIRATA (1994), em 1990 haviam no país 102 plantas de tratamento anaeróbio para efluentes industriais, sendo 84 com reatores UASB. Em abril de 1994, existiam um total de 126 implantadas e em implantação. Dessas, 107 (85%) usavam UASB. O setor de cervejas e refrigerantes foi que alavancou e consolidou o tratamento anaeróbio no país, principalmente com o uso do UASB. Das 126 plantas, 48 eram de cervejas e refrigerantes, das quais 47 usavam o UASB e somente uma usava o filtro anaeróbio. Em seguida vinha o de laticínios que possuía 16 plantas, sendo 8 com o sistema UASB, 7 com filtro anaeróbio e 1 com o reator de contato. Em uma outra pesquisa, FRANKLIN (2001), levantou informações através de 9 fabricantes de sistemas de tratamento anaeróbio e constatou que no Brasil havia 82 estações de tratamento anaeróbio.

Existem indústrias que possuem o sistema de tratamento aeróbio, podendo ser introduzido o anaeróbio, que poderia servir como um pré-tratamento para diminuir a carga orgânica e a quantidade de lodo. Um pré-tratamento eficiente é muito importante para muitos dos resíduos que podem ser tratados anaerobicamente, como o chorume e efluentes ricos em gordura ou proteínas. Os principais setores industriais do país que já possuem experiência

com tratamento anaeróbio e que devem ter muito mercado para o futuro são os de álcool, laticínios, frigoríficos/abatedouros, alimentos, papel, etc (HIRATA, 1994; McCARTY, 2001).

A tecnologia anaeróbia está presente em aproximadamente 65 países e de acordo com dados dos fabricantes, existem 1162 sistemas de tratamento anaeróbio industriais em funcionamento (Tabela 2.5). Desses, o UASB está presente em 639 (55%), seguido do EGSB com 188 unidades (16%). Os autores, no entanto, estimam que existam 2000 sistemas anaeróbios em todo o mundo. Em 1997, o UASB representava 62% de todos os sistemas de tratamento anaeróbio. Esse número foi reduzido para 55% devido à demanda pelo EGSB, o que fez com que esses dois sistemas representassem 83% do total nos anos de 1997 a 2000 (FRANKLIN, 2001).

Tabela 2.5- Aplicação industrial dos sistemas de tratamento anaeróbio no mundo.

Tipologia	Número de ETEs	%
Cervejas e refrigerantes	304	26
Destilarias	206	18
Químicas	61	5
Papel	130	11
Alimentícia	371	32
Chorume de aterro sanitário	20	2
Outros	70	6
Total	1162	100

Fonte: FRANKLIN, 2001.

2.4- Utilização de testes de atividade metanogênica e de biodegradabilidade anaeróbia

Para o monitoramento de reatores anaeróbios em escala real é importante analisar-se a atividade dos microrganismos anaeróbios. A caracterização química de um efluente normalmente é feita para determinar a sua tratabilidade biológica, a carga orgânica que existe em um sistema de tratamento ou analisar se o efluente está dentro das normas para a descarga

final nos corpos d'água. Neste caso, um dos mais importantes parâmetros a ser analisado é a DQO, que representa os compostos orgânicos biodegradáveis e os que não são biodegradáveis. Em virtude da sua importância, serão apresentados a seguir os testes de AME dos lodos e de biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes.

2.4.1- Teste de atividade metanogênica específica

Para se obter a eficiência no tratamento anaeróbio, deve-se manter dentro dos reatores uma biomassa adaptada, que tenha alta atividade e seja resistente a choques. Essa biomassa pode ser monitorada através de técnicas que avaliam a atividade das arqueas metanogênicas. A medida da atividade metanogênica do lodo anaeróbio é importante para classificar seu potencial em converter substrato solúvel em metano e dióxido de carbono. Através desse parâmetro, é possível determinar a carga orgânica ótima para uma rápida e confiável partida. Um monitoramento da atividade do lodo pode constatar antecipadamente a sua deterioração devida, dentre outras coisas, à toxicidade, deficiência de nutrientes e acúmulo de sólidos suspensos. O teste de AME pode ser usado como análise de rotina para determinar a atividade metanogênica do lodo e para detectar algum tipo de inibição depois de um longo período de operação do reator. Portanto, para monitorar alguma mudança na quantidade ou atividade das arqueas metanogênicas no digestor, alguns pesquisadores usaram técnicas como microscopia eletrônica, contagem do número mais provável (NMP), adenosina tri-fosfato (ATP), coenzima F₄₂₀ e atividade metanogênica específica (AME), sob condições controladas (DOLFING, 1987; FIELD et al., 1988; JAMES et al., 1990; ALPHENAAR, 1994; INCE et al. 1995; MONTEGGIA, 1997).

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para determinar a atividade metanogênica em lodos anaeróbios. A 1ª tentativa foi feita em batelada, pela medida da produção de metano de um carga orgânica conhecida, aplicada em garrafas com volume variando de 1 a 5 L. O substrato usado variou de uma mistura de ácidos voláteis, como ácidos acético, propiônico e butírico para um substrato simples, geralmente o ácido acético. Entretanto, a exatidão deste

método, através do deslocamento do líquido, é duvidosa devido a medição do volume do biogás quando o volume de lodo é pequeno e sua atividade metanogênica específica é baixa. Desde que esse e outros problemas foram detectados, alguns pesquisadores tentaram encontrar uma melhor metodologia para determinar a atividade metanogênica (JAMES *et al.*, 1990).

Para monitorar alguma mudança na quantidade ou atividade das arqueas metanogênicas no digestor, alguns pesquisadores usaram técnicas como microscopia eletrônica, contagem do número mais provável (NMP), adenosina tri-fosfato (ATP), coenzima F_{420} e atividade metanogênica específica (AME), sob condições controladas. O uso da técnica da contagem do NMP para enumeração de várias sub-populações presentes em lodo anaeróbio não é uma metodologia prática devido ao tempo, geralmente o dobro, assim como devido às condições requeridas pelas anaeróbias estritas e a dificuldade do cultivo de algumas espécies envolvidas. Conseqüentemente, há interesse em métodos alternativos baseados nos componentes moleculares exclusivamente associados com certos grupos tróficos ou na determinação da atividade biológica específica de alguns microrganismos. Em virtude de a coenzima F_{420} estar exclusivamente presente nas espécies metanogênicas, a quantificação de sua atividade metanogênica específica foi sugerida por Delafontaine *et al.* (1979), *apud* INCE *et al.* (1995). No entanto, devido a variação da quantidade de F_{420} de diferentes metanogênicas e ao efeito das condições ambientais do nível de F_{420} em espécies individuais, não foi possível utilizar a determinação de F_{420} como um índice seguro do potencial de atividade metanogênica. Assim, o teste de AME é uma técnica mais rápida e confiável do que as outras e só mede a produção de metano do ácido acético, que é transformado pelas metanogênicas acetoclásticas e não inclui a produção do metano pelas hidrogenotróficas (INCE *et al.*, 1995).

De Zeeuw e Lettinga (1980), *apud* JAMES *et al.* (1990), realizaram testes em reatores em batelada e encontraram uma correlação de 0,80 entre a concentração da F_{420} e o teste de atividade metanogênica e sugeriram que ambos os testes poderiam ser aplicados para a avaliação da atividade metanogênica. Porém, para determinar a exatidão dos dois testes, Dolfing e Mulder (1985) *apud* JAMES *et al.* (1990), testaram a correlação do F_{420} e do potencial de atividade metanogênica de lodos granulares desenvolvidos em diferentes

substratos tais como: hidrogênio, acetato, propionato e etanol, e encontraram correlação zero entre a F_{420} e a atividade potencial para o metano formado a partir do acetato, ou seja, o total da concentração de coenzima F_{420} em lodos anaeróbios não é proporcional ao total da atividade. Posteriormente, Gorris *et al.* (1988), *apud* JAMES *et al.* (1990), tentaram correlacionar diferentes tipos de coenzima F_{420} , através de cromatógrafo líquido, e encontraram uma alta correlação entre as metanogênicas hidrogenotróficas e as acetoclásticas e seus respectivos cofatores. Entretanto, este teste requer tecnologia e equipamento sofisticados e a correlação é restrita a certas espécies de metanogênicas. Portanto, o desenvolvimento de uma metodologia simples, barata e confiável, capaz de melhorar o teste de AME, é de grande importância. JAMES *et al.* (1990), mostraram uma nova metodologia, usando um respirômetro Warburg modificado de 45 mL, para o monitoramento da produção de gás. Este instrumento foi anteriormente usado em testes de degradação aeróbia para monitoramento do oxigênio.

A AME é um dos importantes parâmetros de monitoramento da digestão anaeróbia e consiste em incubar uma pequena quantidade de biomassa, em meio contendo substrato e nutrientes, medindo-se a produção de gás por unidade de biomassa e por tempo. A quantidade de metano é medida usando um frasco Mariotte com uma solução alcalina (normalmente NaOH). O teste normalmente é realizado em batelada e pode ser feito de duas maneiras: uma medida da atividade total, a qual fornece informação a respeito de toda a degradação ou uma medida individual da atividade de cada uma das etapas básicas do processo de digestão anaeróbia. A atividade total permite a seleção de um lodo adaptado para ser usado como inóculo e a individual detecta situações instáveis entre as diferentes espécies de microrganismos. As bactérias anaeróbias são difíceis de serem isoladas e identificadas, por isso foram propostos vários métodos para quantificá-las e medir a sua máxima atividade metanogênica. Os métodos baseados neste princípio são de fácil operação, mas o volume necessário da amostra ainda é muito grande, cerca de 500 mL ou mais. Esse método, portanto, não é usado em alguns laboratórios de pesquisa. Entretanto, algumas alternativas foram propostas para diminuir o volume da amostra (30 a 125 mL) e automatizar o monitoramento do processo. Em virtude disso, há uma pequena produção de gás metano, e são necessárias técnicas sofisticadas para a sua medida (SOTO *et al.*, 1993; POETSCH e KOETZ, 1998,

MOHAMMAD e TARE, 1999).

Inicialmente, o teste foi usado para selecionar um lodo adaptado ou não que poderia ser usado como inóculo em reatores anaeróbios em escala real. Atualmente ele pode ser usado para outros fins, tais como: avaliar o comportamento do lodo para compostos inibidores, determinar o grau de biodegradabilidade de várias substâncias, acompanhar as mudanças na atividade do lodo devido a possíveis acúmulos de material inerte, determinar a toxicidade anaeróbia de compostos específicos ou de todo esgoto (FIELD *et al.*, 1988; SOTO *et al.*, 1993; MOHAMMAD e TARE, 1999).

Em todos os testes com microrganismos anaeróbios devem ser adicionados nutrientes essenciais ao crescimento bacteriano para evitar deficiência dos mesmos. No entanto, se houver um excesso de nutrientes, pode causar toxicidade aos microrganismos, inibindo o seu crescimento. A etapa limitante de materiais facilmente fermentáveis (resíduos ricos em ácidos graxos, açúcares, etc), geralmente é a metanogênica. Por outro lado, durante a digestão anaeróbia de materiais complexos, como por exemplo, esgotos agrícolas, que são compostos de celulose e pequenas quantidades de lipídios, a etapa limitante, normalmente é a hidrólise (FIELD *et al.*, 1988; SOTO *et al.*, 1993; SPEECE, 1996).

Nos testes de AME sem agitação, o lodo sedimenta e forma uma capa que limita a difusão do substrato através do leito do lodo. Este problema poderá ser minimizado, diminuindo-se as concentrações de lodo e elevando as de substrato. O substrato utilizado nos testes de AME em geral é o acetato ou uma mistura de ácidos graxos voláteis (AGV) composta por ácidos acético, propiônico e butírico. O uso dos ácidos propiônico ou butírico ou uma mistura deles serve para avaliação da atividade das acetogênicas em conjunto com as metanogênicas; e por fim, várias pesquisas demonstraram que ácido acético com concentração igual ou maior do que 200 mg/L pode retardar a degradação do ácido propiônico. No entanto, a concentração de substrato não pode ser demasiadamente alta, pois pode causar toxicidade pelo AGV ou pelo Na⁺ introduzido para a sua neutralização (FIELD *et al.*, 1988; MONTEGGIA, 1997).

Nos testes de AME, a concentração de biomassa, varia de 2,5 g SSV/L (JAMES *et al.*, 1990) a 5 g SSV/L, de acordo com Valcke e Verstraete (1983) *apud* MONTEGGIA (1997). Para o substrato, de Zeeuw (1984) *apud* MONTEGGIA (1997), sugere uma mistura de ácido acético, propiônico e butírico ou somente de ácido acético e propiônico, com uma concentração de 2,64 ou 1,55 g DQO/L, respectivamente. Como a concentração de sólidos suspensos voláteis em reatores anaeróbios de alta taxa é muito maior (10 a 30 g SSV/L), deve-se diluir o lodo com uma solução mineral (água de diluição), contendo os nutrientes necessários para a máxima atividade das arqueas metanogênicas. De acordo com Valcke e Verstraete (1983), *apud* MONTEGGIA (1997), a carga orgânica que poderá ser usada no teste de AME, varia de 0,3 a 1,0 g DQO/g SSV.

A produção de metano depende da disponibilidade de substrato e da quantidade de microrganismos. Dessa forma, o uso de altas concentrações de microrganismos, pode consumir o substrato em um curto espaço de tempo, reduzindo o crescimento de novos microrganismos. Assim como causar diminuição da máxima atividade, devido à limitação na transferência do substrato. Por outro lado, concentrações insuficientes de substrato também podem diminuir a máxima atividade. Entretanto, as variáveis mais importantes que influenciam os resultados são: atividade inicial dos microrganismos, composição de nutrientes, concentração inicial de substrato e a relação entre a concentração de substrato e a de biomassa (S_0/X_0). Para que se obtenha a máxima atividade biológica, deve ser observada a garantia de um ambiente anaeróbio que contenha as condições ótimas de temperatura, pH, potencial redox e nutrientes, assim como a seleção de uma adequada população de microrganismos e alimento suficiente (substrato), além de equipamento capaz de monitorar as mudanças da atividade metabólica, através da produção de gás ou do consumo do substrato com uma precisão satisfatória (MONTEGGIA, 1997; MORENO *et al.*, 1999).

Supondo-se que a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) do reator represente a concentração de biomassa, a AME do lodo pode ser calculada a partir da relação entre a quantidade de DQO convertida em metano e a concentração de SSV, por unidade de tempo (FORESTI, 1994).

A AME depende da adaptação do lodo ao substrato. Geralmente, durante a 1ª alimentação o lodo se adapta à degradação do substrato. Poderá haver um pequeno aumento da atividade do lodo nas alimentações posteriores devido ao crescimento de novas bactérias, quando ele está adaptado. Normalmente, a AME é maior na 2ª alimentação do que na 1ª, em virtude dessa adaptação ou devido ao crescimento de novas bactérias. O incremento da atividade teórica (IAT) devido ao crescimento de novas bactérias, expresso como fração da atividade original se calcula de acordo com a equação 1:

$$IAT = (0,02 * DQO_{AGV} * A) / (SSV * AT_1) \quad (1)$$

Em que:

0,02 = Fator de rendimento celular das arqueas metanogênicas (g SSV/g DQO)

DQO_{AGV} = Concentração de AGV consumida na 1ª alimentação (g DQO/L)

A = Atividade metanogênica específica de arqueas metanogênicas puras. A = 3, 0 e 1,5 g DQO_{CH_4} / g SSV.d, a 30 e 20° C, respectivamente.

SSV = Concentração do lodo no teste (g SSV/L)

AT_1 = Atividade metanogênica determinada na 1ª alimentação (g DQO_{CH_4} / g SSV.d)

O incremento da atividade observado (IAO), expresso como fração da atividade original, pode ser calculado a partir da equação 2.

$$IAO = (AT_2 - AT_1) / AT_1 \quad (2)$$

Em que:

AT_1 = Atividade metanogênica determinada na 1ª alimentação (g DQO_{CH_4} / g SSV.d)

AT_2 = Atividade metanogênica determinada na 2ª alimentação (g DQO_{CH_4} / g SSV.d)

Se $IAO > 2 * IAT$, o aumento da atividade observado é devido à adaptação. Neste caso, deve ser usado o resultado da 2ª alimentação. Se $IAO < 2 * IAT$, o aumento da atividade deve-

se ao crescimento de novas bactérias (FIELD *et al.*, 1988). Neste caso, deve ser utilizado o resultado da 1ª alimentação, porque senão se incorreria em erro na divisão pelos SSV determinados inicialmente.

Apesar de ter sido bem entendido que a operação estável do processo anaeróbio requer a medida regular dos parâmetros como: pH, alcalinidade, produção e composição do gás, remoção da matéria orgânica, assim como da manutenção da temperatura na faixa mesofílica ou termofílica, estes parâmetros somente informam o que acontece dentro dos reatores. Portanto, o uso do teste de AME pode fornecer informações seguras sobre mudanças na vazão afluyente e na concentração da matéria orgânica, além de também ser usado para determinar as condições ótimas de operação dos reatores anaeróbios (INCE *et al.*, 1995).

Para se obter uma eficiente digestão nos reatores anaeróbios é necessário haver o crescimento e manutenção de uma população elevada e estável de bactérias que produzam metano. Dessa produção, aproximadamente 70% é devido ao acetato e o restante ao H₂/CO₂. Portanto, para que os reatores obtenham um desempenho satisfatório, é necessário que o lodo apresente atividade metanogênica acetoclástica (INCE *et al.*, 1995; MONTEGGIA, 1997; FORESTI *et al.*, 1999).

Os resultados do teste de AME podem mudar de acordo com a metodologia empregada. Apesar de o teste de AME ser um instrumento muito importante, seus resultados devem ser usados com reservas, visto que não existe uma padronização aceita internacionalmente para o mesmo. Dessa forma, metodologias e condições experimentais diferentes, podem levar a resultados de AME também diferentes, tornando-se difíceis de serem comparados entre si. Em virtude disso, os resultados obtidos representam as atividades específicas relativas e não necessariamente, as absolutas. No entanto, mesmo que os resultados sejam relativos, são muito importantes para o monitoramento e avaliação dos reatores anaeróbios (CHERNICHARO, 1997). A Tabela 2.6 apresenta as concentrações de biomassa e substrato usadas em testes de AME, assim como os resultados de atividade metanogênica específica de lodos granulares e floculentos tratando esgotos de diversas fontes.

Tabela 2.6- Atividade metanogênica específica aproximada, concentração de SSV e de substrato usadas em testes de AME.

Tipo	Biomassa (g SSV/L)	Substrato (g DQO/L)	AME (g DQO/g SSV.d)	Referência *
Lodo Granular ^a	1,00 a 5,00	AGV (2,00 a 4,50)	0,50 a 1,50	1
Lodo Granular ^b	0,25 a 4,50	Acetato (4,00)	0,24 a 1,26	2
Lodo Granular ^b	—	Glicose*	0,86 a 1,20	3
Lodo Granular ^b	2,50 e 12,50	Acetato (0,60 e 1,20)	0,60	4
Lodo Granular ^c	2,50	AGV (0,92 a 3,64)	0,30	5
Lodo Granular ^c	1,55 a 2,20	Acetato (1,00)	0,87	6
Lodo Granular (Amido de trigo)	1,55 a 2,20	Acetato (1,00)	0,17	6
Lodo Granular (Amido de milho)	0,25	Acetato (4,00)	0,80 a 1,20	2
Lodo Granular ^d	2,00	Acetato (0,50 a 2,00)	0,15 a 0,18	7
Lodo Floculento ^a	1,00 a 5,00	AGV (2,00)	0,02 a 0,20	1
Lodo Floculento (UASB)	0,57 a 1,90	Acetato (2,00)	0,08 a 0,21	2
Lodo Floculento ^a (UASB)	20 a 40 ^e	AGV (2,00)	0,08 a 0,15	8

a - AGV (C₂: C₃: C₄ – mistura dos ácidos: acético, propiônico e n-butiílico –; b - Lodo de cervejaria; c - Lodo de destilaria de álcool; d - Lodo de indústria farmacêutica; e – concentração dentro do reator em escala real. * - A concentração de glicose não foi informada;

Fonte: 1. FIELD *et al.*, 1988; 2. ROCHA *et al.*, 2001; 3. YOUNG-HO *et al.*, 2001; 4. MORENO *et al.*, 1998; 5. CARVALHO *et al.*, 1993; 6. KATO, 1994; 7. INCE *et al.*, 2001; 8. SEGHEZZO *et al.*, 2001.

2.4.2- Teste de biodegradabilidade anaeróbia

O valor da DQO de um esgoto representa, em geral, os compostos orgânicos que são biodegradáveis e os que não são. No tratamento biológico, somente a fração biodegradável do efluente pode ser efetivamente removida. A que é não biodegradável passará inalterada pelo sistema. Em virtude disso, poderá haver produção de compostos solúveis pelos microrganismos dentro do sistema de tratamento. Alguns desses compostos serão resistentes à degradação biológica e aparecerão no efluente do reator (BARKER e STUCKEY, 1999; INCE *et al.*, 2000).

Quando se pretende aplicar o tratamento anaeróbio para a decomposição de resíduos, o objetivo principal é diminuir o seu poder contaminante, na ausência de oxigênio. A situação ótima seria transformar esses resíduos em compostos inertes que não prejudicassem o ambiente. Para essa situação não existe nenhum tratamento, nem químico e nem biológico. O que pode se obter é a transformação parcial dos resíduos, gerando produtos que afetem o menos possível o meio ambiente (SOUBES, 1994).

Os fatores que afetam a qualidade final do efluente e a remoção total da matéria orgânica no tratamento biológico, são a presença de DQO inerte e de produtos solúveis que são produzidos durante o tratamento biológico. Embora suas concentrações possam ter pouca implicação prática no tratamento de esgotos de baixas concentrações, elas podem ser muito importantes no tratamento de esgotos industriais de média e alta concentração. Por isso, um dos principais objetivos do tratamento de esgoto é a remoção de sólidos suspensos e da matéria orgânica (INCE *et al.*, 2000).

Os efluentes industriais diluídos que possuem uma DQO menor do que 2000 mg/L possuem esgotos solúveis de baixa concentração, os quais, geralmente, contêm matéria orgânica facilmente biodegradável, tais como ácidos graxos voláteis de cadeia curta e de cadeia longa, álcool e carboidratos. Contém ainda pequenas quantidades de sólidos suspensos, que podem possuir compostos complexos como as proteínas, os quais são mais difíceis de serem tratados anaerobicamente. Como exemplo de esgotos solúveis de baixa concentração

podem ser citados os de indústria de álcool, de engarrafamento de bebidas, reciclagem de papel e de cervejaria. Os esgotos com DQO maior do que 2000 mg/L são classificados como de média e alta concentração (KATO, 1994).

Muitos métodos desenvolvidos em laboratório para estudo da biodegradabilidade, envolviam microrganismos aeróbios que usam o oxigênio molecular, como acceptor de hidrogênio, durante o processo de respiração. Contudo, existem condições ambientais em que o oxigênio molecular se encontra em pequenas quantidades ou não existe. Nestes ambientes, existem microrganismos anaeróbios que podem usar os sulfatos, nitratos, dióxido de carbono, etc, como aceptores de hidrogênio (BIRCH *et al.*, 1989).

Há uma extensa literatura a respeito de testes de biodegradabilidade de compostos orgânicos sob condições aeróbias. Entretanto, há muito pouca sob as condições anaeróbias. Visto que esgotos industriais de média e alta concentração têm sido tratado eficientemente pelo sistema anaeróbio, a fração de DQO inerte e o composto solúvel produzido dentro do sistema de tratamento, deveriam ser pesquisados (KAMEYA *et al.*; 1995; INCE *et al.*, 2000).

Um dos métodos usados para avaliar a biodegradabilidade anaeróbia é a do carbono 14 (^{14}C). Neste teste, através da detecção do metano radioativo e do dióxido de carbono, mostra a última degradação do metano e do CO_2 . Esta técnica, no entanto, requer equipamento sofisticado, o que a torna inviável para procedimento de rotina. Existe um outro método que é baseado na determinação de alguns parâmetros analíticos como carbono orgânico dissolvido, DQO e carbono orgânico total. Porém, a maioria dos métodos descritos na literatura são baseados em técnicas de respirometria anaeróbia, que envolvem a medida da produção de metano e do dióxido de carbono, os quais são os produtos finais da biodegradação anaeróbia. Todos esses trabalhos consideram o método de SHELTON e TIEDJE (1984), em que uma amostra de lodo anaeróbio é diluída em um meio contendo sais minerais (água de diluição) juntamente com uma quantidade suficiente do produto químico, que é o substrato (acetato, ácido propiônico butírico), e são adicionados a um frasco fechado (controle do teste). A mistura é, então, digerida e a produção de gás é acompanhada pela medida da pressão no espaço vazio que fica acima do líquido digerido. A maior dificuldade em quantificar com

exatidão a produção de gás é devido à solubilidade do CO₂. Esta é afetada pela pressão, pH, temperatura, equilíbrio termodinâmico entre o dióxido de carbono e os carbonatos/bicarbonatos de cálcio, magnésio ou sódio. Para se avaliar os resultados é necessário conhecer a fração molar de cada gás produzido e a distribuição do CO₂ e do CH₄ entre as fases aquosas e gasosas (BIRCH *et al.*, 1989).

Assim como nos testes de degradação aeróbia, no sistema anaeróbio existem os testes em batelada e contínuos. Os testes em batelada foram introduzidos por diferentes autores e são baseados na medida da pressão ou do volume do biogás produzido com conseqüente decréscimo da DQO total do sistema, que é uma medida efetiva da real degradação biológica. A quantidade teórica de biogás pode ser calculada usando a fórmula da substância, a equação de Buswell ou a lei dos gases (FIELD *et al.*, 1988; BAUMANN e MÜLLER, 1997).

No teste de biodegradabilidade se adiciona lodo em excesso para evitar que a degradação do efluente seja limitada pela falta de biomassa. Recomenda-se usar uma concentração de lodo de 5 g SSV/L, mas se a atividade metanogênica do lodo for maior do que 0,2 g DQO-CH₄/g SSV.d, é possível utilizar concentrações menores, sendo 1,5 g SSV/L a mínima aplicável de acordo com FIELD *et al.* (1988) e GUERRERO *et al.* (1996). No entanto, KAMEYA (1995) e KAWAHARA *et al.* (1999) usaram concentrações variando de 0,03 a 5 g SSV/L. A degradação parcial do lodo resulta na formação de metano e AGV. Por esse motivo, no ensaio se deve incluir um branco que permite conhecer a contribuição dos produtos da biodegradação do próprio lodo. Para evitar erros experimentais, deve-se utilizar lodo estabilizado biologicamente, que possua menos de 20% da concentração da DQO do efluente.

A concentração da água residuária deve ser suficientemente alta para haver uma precisão na determinação do metano e do AGV. Geralmente recomenda-se realizar o teste com uma concentração máxima de 5 g DQO/L. A formação de AGV durante o teste pode causar a acumulação de ácidos não neutralizados dentro do reator. Para evitar um decréscimo do pH, deve-se assegurar que o efluente contenha uma alcalinidade mínima de 0,5 g NaHCO₃/g DQO. Caso contrário, deve-se colocar um agente tampão (FIELD *et al.*, 1988 e

GUERRERO *et al.*, 1996).

Os resultados do teste de biodegradabilidade podem variar de acordo com a metodologia empregada. Diferentes fontes de inóculo podem levar a resultados diferentes do teste de biodegradabilidade, devido à adaptação e à composição da população microbiana. A lavagem do lodo servirá para diminuir a concentração de carbono inorgânico dissolvido. Da mesma forma, a sua aclimação para um substrato específico pode estabilizar a comunidade microbiana, mantendo constantes a composição e a atividade dos microrganismos, independentemente da fonte do inóculo. No entanto, para efluentes industriais a aclimação do lodo nem sempre será ideal, visto que as bactérias podem não encontrar um substrato específico para a degradação. Portanto, se no teste de biodegradabilidade forem encontrados resultados duvidosos, os microrganismos que serão usados devem ser aclimatados ao substrato que se deseja tratar. As variáveis mais importantes que influenciam os resultados são: atividade dos microrganismos, a composição do meio e a taxa de concentração de substrato pela concentração de biomassa (S_0/X_0). Alguns autores concluíram que a taxa S_0/X_0 é muito importante para os testes em batelada (BIRCH *et al.*, 1989; NAGEL *et al.*, 1999; MORENO *et al.*, 1999).

No início do teste de biodegradabilidade, são anotados dados como, tempo, pressão atmosférica, temperatura do digestor, etc. Algumas experiências mostraram que o sistema tolera pequenas quantidades de oxigênio. No entanto, grandes concentrações podem inibir a biodegradação anaeróbia. Para demonstrar que as condições anaeróbias são mantidas, deve-se colocar o indicador redox, rezasurina, no frasco do teste. Se a coloração rosa persistir, no líquido, por mais de 24 horas após o início do teste, a solução contaminada deverá ser descartada. (BIRCH *et al.*, 1989).

Alguns efluentes industriais possuem uma ampla faixa de concentração, porque a sua DQO depende principalmente dos processos tecnológicos, das perdas ocorridas no processo de produção, das lavagens do assoalho, das garrafas e dos produtos orgânicos, tais como lubrificantes, detergentes e desinfetantes, usados na limpeza e na lubrificação. Um exemplo típico é o efluente de uma cervejaria que pode ter uma DQO variando de 0,6-0,9 g/L ou maior do que 160 g/L (média e alta concentração). No entanto, esses efluentes possuem

compostos solúveis e facilmente degradáveis, que podem ser tratados anaerobicamente (YU e GU, 1996; KATO *et al.*, 1999; NAGEL *et al.*, 1999).

As refinarias de milho possuem esgotos de alta concentração que são essencialmente orgânicos. Esta característica estimulou o processo biológico, usando as tecnologias de tratamento anaeróbia e aeróbia (lodos ativados). Como a legislação impõe uma remoção de DQO, o processo de tratamento deverá remover todo substrato biodegradável do esgoto. Portanto, a efetividade do tratamento depende da fração da DQO inerte solúvel presente no esgoto e do produto residual solúvel produzido durante o processo biológico (EREMEKTAR, 2002).

Embora o tratamento anaeróbio possa ser eficiente para reduzir a matéria orgânica biodegradável em cerca de 90%, não o é para a remoção de fosfato, nitrogênio e sulfatos. Então, dependendo das restrições legais para a descarga de efluentes nos corpos d'água, há a necessidade da aplicação de um pós-tratamento, para a remoção desses compostos e dos poluentes orgânicos remanescentes (LETTINGA e HULSHOFF POL, 1991). A existência do composto solúvel residual (DQO solúvel residual) produzido pelos microrganismos envolvidos no tratamento de esgotos foi demonstrada em 1961 (BARKER e STUCKEY, 1999; BARKER *et al.*, 1999).

3.0- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Descrição da simbologia adotada para denominar os efluentes e lodos das indústrias de bebidas

Para melhor entendimento, os lodos e efluentes utilizados neste trabalho foram denominados por símbolos, de acordo com a tipologia da indústria. Os lodos utilizados nos testes de AME receberam símbolos mediante a sua origem. Na Tabela 3.1 encontra-se detalhada a descrição para a simbologia adotada, bem como os testes realizados com cada efluente e respectivo lodo, oriundos das estações de tratamento das indústrias.

Tabela 3.1 – Simbologia adotada para representação dos efluentes e lodos provenientes das indústrias de bebidas e testes realizados.

INDÚSTRIA	LODO	EFLUENTE	TESTES REALIZADOS	
			AME	BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA
Refrigerante A	RE A	RA*	Sim	Sim
Refrigerante B	-	RB*	Não	Sim
Cervejaria C	-	CC*	-	Sim
Cervejaria E	CE	-	Sim	-
Aguardente D	-	AD**	-	Sim
Aguardente E	-	AE**	-	Sim
Refinaria de milho	RM	-	Sim	Não
Usina de açúcar	UA	-	Sim	Não

- Foram utilizados para o teste o afluente e o efluente do tanque de neutralização ** Foi utilizado para o teste somente o efluente do tanque de neutralização.

Para os testes de AME, foram utilizados lodos da indústria de refrigerante A (RE A), cervejaria (CE), refinaria de milho (RM) e de usina de açúcar (UA). A escolha do lodo da indústria de refrigerante A foi em virtude de que o mesmo era anaeróbio, ao passo que o da indústria de refrigerante B era aeróbio.

A indústria de refrigerante A fabrica refrigerante à base de guaraná, enquanto que a indústria de refrigerante B, produz à base de cola. O efluente das indústrias de refrigerante A, refrigerante B, cervejaria C e aguardente D, são recebidos em um tanque, que é denominado tanque de neutralização. Neste tanque há a adição dos macronutrientes (N e P) e o ajuste do pH (6,5-7,5). Após a mistura do efluente com os nutrientes e o ajuste do pH, essa mistura é encaminhada para o sistema de tratamento. Na engarrafadora de aguardente E, os nutrientes são adicionados diretamente no tanque de aeração.

O afluente ao tanque de neutralização da indústria de refrigerantes A era formado pelos efluentes industriais e sanitários. Esse tanque se situava antes do sistema de tratamento e havia a adição de nutrientes, como uréia e fosfato e o ajuste do pH, com NaOH ou H₂SO₄. O efluente desse tanque se encontrava com os nutrientes e pH requeridos pelos microrganismos presentes no sistema de tratamento.

Nos testes de biodegradabilidade, realizados sem agitação, foram avaliados os afluentes e efluentes do tanque de neutralização de 2 indústrias de refrigerantes (RA e RB) e de 1 cervejaria (CC). Para as 2 engarrafadoras de aguardente (AD e AE) foi utilizado apenas o efluente ao tanque de neutralização, de cada uma. Para o teste de biodegradabilidade foram utilizados 3 lodos: refrigerante A (RE A), refinaria de milho (RM) e de usina de açúcar (UA). No início destes testes, foram efetuados novos testes de AME desses 3 lodos (RE A, RM e UA).

Os testes de biodegradabilidade com agitação, foram realizados somente com o efluente da cervejaria C e com o lodo RM. Esta cervejaria C, cujo efluente CC, foi estudado no teste de biodegradabilidade era diferente do da cervejaria E, cujo lodo CE, foi estudado no teste de AME. Não houve a possibilidade de se realizar o teste de biodegradabilidade com o lodo CE, pelo fato de que, durante o decorrer da fase experimental houve o fechamento da cervejaria E, a qual apresentava 2 linhas de fabricação: refrigerante e cerveja. Com o fechamento da unidade da cervejaria E, passou a ser denominada, neste trabalho, refrigerante A, em virtude de que o sistema de tratamento, a partir de então, só tratava efluente de

efrigerante.

Devido a acordo firmado previamente, a autorização para o desenvolvimento da parte experimental foi concedida mediante o sigilo quanto ao nome das indústrias e, em virtude disto, não puderam ser fotografados os locais de coleta nas estações de tratamento e nem tampouco o processo industrial.

Todas as indústrias avaliadas encontram-se localizadas na Região Metropolitana de Recife-PE, exceto a usina de açúcar, que se localiza em Escada.

3.2- Sistemas de tratamento de efluentes das indústrias de bebidas

As características dos sistemas de tratamento de efluentes, fornecidas pelas indústrias utilizadas neste trabalho, assim como suas localidades são apresentadas na Tabela 3.2. o pH e a DQO são valores médios.

Tabela 3.2- Características dos sistemas de tratamento de efluentes fornecidas pelas indústrias pesquisadas.

Indústrias e localidades	Sistema de tratamento	pH	Vazão (m³/h)	DQO (mg/L)
Refrigerantes A (Olinda)	Anaeróbio	7,8	50 a 60	1000 a 1800
Refrigerantes B (Cabo)	Aeróbio	8,0	20	5500
Cervejaria C (Cabo)	Anaeróbio + Aeróbio	7,2	30	3000
Cervejaria E (Olinda)	Anaeróbio	-	-	-
Engarrafadora D (Cabo)	Lagoa facultativa	6,6	350	1300
Engarrafadora E (Vitória)	Aeróbio	8,2	45	ND

ND = não determinado pela indústria. Os nutrientes usados pelas indústrias são uréia (N) e ácido fosfórico (P), exceto para a engarrafadora E, que usa sulfato de amônio (N) e fosfato monoamônio (P)

Na Tabela 3.3 resume-se a origem dos lodos e dos efluentes usados nos testes de AME e de biodegradabilidade anaeróbia, assim como os substratos utilizados em cada teste.

Tabela 3.3- Origem dos lodos e dos efluentes usados nos testes de AME e de biodegradabilidade.

TESTES	LODO	SUBSTRATO
AME	RE A, CE, RM e UA	Acetato de sódio
Biodegradabilidade	RE A, RM e UA	RA , RB, CC AD e AE.

3.3- Descrição dos testes de AME

Para que fosse atingido o objetivo principal desse trabalho, foram implantadas as metodologias de AME e de biodegradabilidade anaeróbia, no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco (LSA).

Os testes foram realizados de acordo com FLORENCIO (1994) e ROCHA *et al.* (2001), em batelada e duplicata, sem agitação e em garrafas de soro de vidro de 600 mL . A solução contendo nutrientes+ acetato+água, ocupava um volume útil de 500 mL.

A incubação foi realizada em sala climatizada com temperatura controlada a $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$. O volume de metano produzido foi medido, diariamente, a partir do deslocamento da solução de NaOH (3% m/v), de uma garrafa de soro de 1000 mL invertida, causado pela entrada do biogás no sistema de medição. Uma vez que o CO_2 contido no biogás é absorvido pelo meio básico e transformado em carbonato de sódio, e como o metano é pouco solúvel em água, este ocupa o espaço livre do recipiente de medição. Ao deslocar uma quantidade equivalente de NaOH, que corresponde ao CH_4 produzido (mL), pode-se medi-lo indiretamente, por gravimetria. As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam a foto e o esquema do teste de AME, respectivamente.



Figura 3.1 – Sistema utilizado no teste de AME sem agitação.

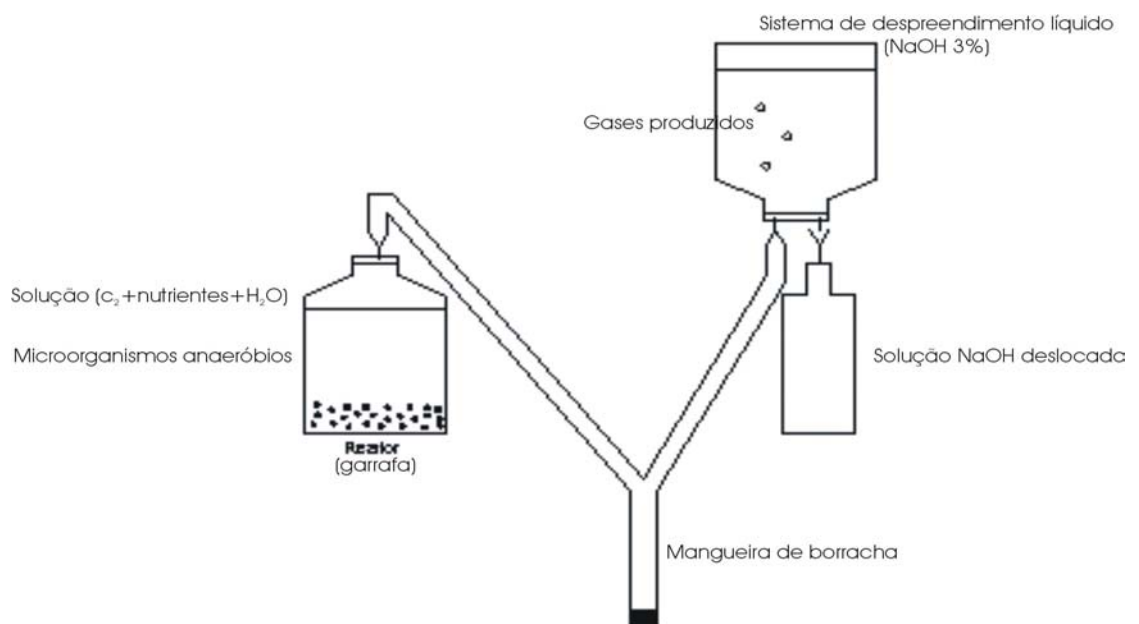


Figura 3.2 – Esquema do teste de AME sem agitação (adaptado de FIELD, 1988).

- **Biomassa**

Os 4 lodos utilizados eram provenientes de reatores UASB que tratavam efluentes de refrigerantes (RE A), cervejaria (CE) e de usina de açúcar (UA), assim como de um reator de circulação interna (IC), o qual tratava efluentes de refinaria de milho (RM). Todos os reatores operavam em escala real. As análises do teor de sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (STV) dos lodos foram realizadas de acordo com o APHA (1998).

Neste trabalho fez-se a determinação dos STV ao invés dos SSV, visto que o lodo era elutriado, ou seja, peneirado em peneira plástica com abertura de 0,125 mm, lavado com água da torneira e secado com papel absorvente para retirar o excesso de água; dessa forma removiam-se as partículas finas, ficando assim praticamente com a mesma concentração, tanto os sólidos totais voláteis, como os sólidos suspensos voláteis. O lodo obtido com esse procedimento foi denominado de lodo úmido (água + sólidos). As concentrações de ST, STV nos reatores em escala real, e as de STV e DQO como acetato usadas nos testes de AME são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4- Concentração de ST e STV nos reatores em escala real, e as de DQO e STV usadas nos testes de AME.

Concentração de sólidos /Lodo (Origem)	Sólidos dos reatores (% em relação ao lodo úmido)		Teste de AME (mg/L)	
	ST	STV	STV	DQO
RE A (Olinda)	11,0	10,0	0,25; 1,00 e 2,00	4
CE (Olinda)	10,3	8,3	0,58; 1,12; 1,69; 2,25; 3,38 e 4,50	2 e 4
			0,25; 0,46; 0,92	1, 2 e 4
RM (Cabo)	10,0	9,0	0,25; 1,00 e 2,00	4
UA (Escada)	13,4	10,2	0,50; 1,00, 2,00 e 4,00	2 e 4

Lodos: RE A - refrigerante A; CE – cervejaria; RM - refinaria de milho e UA - usina de açúcar.

O lodo granular de cervejaria (CE) utilizado estava acondicionado em geladeira há, aproximadamente, 3 anos, enquanto que os lodos granulares usados no tratamento de efluentes de refrigerantes, da refinaria de milho (Figura 3.2-a), por cerca de 2 anos, enquanto que o da usina de açúcar (Figura 3.2-b), por 1 ano aproximadamente. As fotos dos lodos foram tiradas em microscópio eletrônico e o aumento foi devido uma lupa. Estes lodos eram pesados no dia dos experimentos de AME, de acordo com a concentração que se desejava dentro da garrafa-reator. O volume do lodo a ser adicionado era calculado de acordo com a equação 3, descrita por CARVALHO *et al.*(1993).

$$V = \frac{AxB}{C} \quad (3)$$

Em que:

V = Volume de lodo úmido a ser adicionado ao reator

A = Concentração desejada de lodo dentro do reator (g STV /L)

B = Volume útil do reator (L)

C = Concentração de sólidos voláteis do lodo (g STV/L).

Como exemplo, supõe-se que a concentração de STV do lodo úmido originado do reator em escala real seja de 9%; para se obter uma concentração de 0,58 g STV/L dentro da garrafa-reator de 500 mL, deve-se medir: $V = 0,58 * 0,5/90 = 3,2$ mL ou pesar 3,2 g. Considerou-se a densidade do lodo úmido igual a 1.

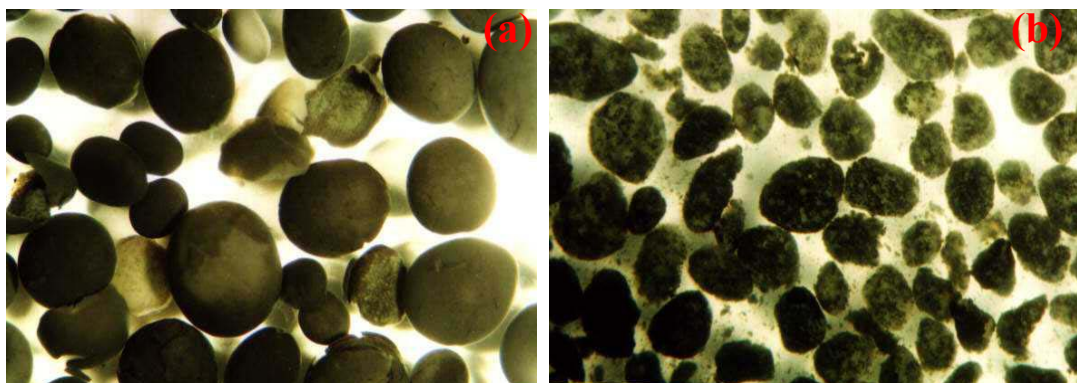


Figura 3.3- Lodos granulares RM (a) e UA (b).

- **Substrato**

O substrato era composto por acetato de sódio com as concentrações de 1, 2 e 4 g DQO/L, visto que ele é o precursor do gás metano (cerca de 70%), produzido em condições anaeróbias, via acetogênese.

- **Nutrientes e reagentes químicos**

Os nutrientes inorgânicos utilizados no experimento continham (em mg/L): NH_4Cl (280), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (330), $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (100) e $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (10), NaHCO_3 (400), levedura (100). Esta solução foi preparada com água deionizada e adicionada à mesma, 1 mL da solução de micronutrientes, apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5- Composição da solução de micronutrientes.

Composto adicionado^b	Nutriente	Concentração do composto (mg/ L)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fe	2000
ZnCl_2	Zn	50
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mn	500
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni	142
$\text{NaSeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Se	164
H_3BO_3	B	50
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu	38
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co	2000
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Al	90
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo	50

Fonte: FLORENCIO, 1994

^b A solução de micronutrientes continha ainda: EDTA (1000 mg/ L), resazurin (200 mg/ L) e 1 mL/ L de HCl a 36 % v.v.

Todos os produtos químicos utilizados foram de grau P.A., preparados com água deionizada, de acordo com FLORENCIO (1994). A solução de NaOH 3% (m/v), cujo pH era maior do que 12, foi utilizada para reter o CO_2 liberado pelas arqueas metanogênicas, como produto da transformação da matéria orgânica, transformando-o em Na_2CO_3 . Foi adicionado à essa solução, um indicador, azul de bromotimol, que indica a saturação do CO_2 , quando há a descoloração da solução.

- **Aclimação do lodo anaeróbio**

Cerca de 72 horas antes do teste de AME os lodos eram elutriados, ou seja, peneirados, lavados e secados, e aclimatados em sala a 30° C, juntamente com a solução de nutrientes e a concentração de acetato de sódio que seria utilizada no teste. No dia do experimento, o lodo era lavado novamente, peneirado, pesado de acordo com a concentração e colocado na garrafa de soro.

- **Cálculo da AME**

O volume de metano (CH₄) produzido e acumulado foi expresso em gramas de DQO, e corrigido de acordo com as condições normais de temperatura e pressão (CNTP) – 1g DQO produz 350 mL de CH₄ úmido. Ao se corrigir a temperatura para as condições do teste, 30° C, obtém-se que 1 g de DQO produzirá 405 mL de CH₄ úmido (FIELD *et al.*, 1988).

A relação entre a massa de DQO presente no reator que foi convertida a metano e a concentração de SSV (g DQO-CH₄/ g SSV) do lodo, deve ser plotada em gráfico em função do tempo do teste, o qual foi considerado concluído após a obtenção da fase exponencial de produção de gás. A atividade metanogênica específica de um lodo pode ser obtida através da taxa de produção de metano por unidade de SSV do lodo por unidade de tempo (de ZEEUW, 1984; CARVALHO *et al.*, 1993; FORESTI *et al.*, 1999).

Os dados foram tratados através de regressão linear simples e a atividade metanogênica específica máxima é obtida através da tangente no período de máxima inclinação da curva e é expressa em g CH₄-DQO/g SSV. d ou de acordo com a equação abaixo:

$$AME = \frac{\partial CH_4}{\partial t} \frac{1}{V * SSV * f_{CH_4}} \quad (4)$$

Em que:

AME = atividade metanogênica específica (g CH₄-DQO/g SSV. d)

$\partial CH_4/\partial t$ = taxa da produção de metano (mL CH₄/d)

f_{CH_4} = fator de conversão de DQO para metano (mL CH₄/g DQO)

V = volume do reator (L)

SSV = concentração do lodo na garrafa-reator (g SSV/L)

Exemplo: Supondo-se que na garrafa-reator de 500 mL foi colocada uma concentração de biomassa de 1 g STV/L, de substrato (4 g DQO/L) e que a taxa de produção máxima de metano obtida através da inclinação da reta, foi de 71 mL/d. A AME, será:

$$AME = 71 * 1 / (0,5 * 1 * 405) = 0,35 \text{ g DQO-CH}_4/\text{g SSV.d.}$$

3.4- Caracterização físico-química dos efluentes das indústrias de bebidas

A Tabela 3.6 indica quais os equipamentos foram utilizados para a caracterização físico-química e para os testes de atividade metanogênica específica de lodos e de biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes das indústrias de bebidas.

Tabela 3.6: Equipamentos utilizados durante a caracterização dos efluentes das indústrias de bebidas.

Equipamento	Marca / Modelo
pHmetro digital	LT LUTRON, pH-206
Centrífuga	FANEM, 204-N
Agitador magnético para tubos de DQO	FANEM, 258
Espectrofotômetro	HACH, DR 210
Chapa de aquecimento	QUIMIS
Balança analítica (sensibilidade 0,0001g e capacidade 200g)	BOSCH, S 2000
Balança analítica digital (sensibilidade 0,0001g e capacidade 200g)	SARTORIUS, BL 210-L
Balança semianalítica (sensibilidade 0,1g e capacidade 5 kg)	MARTE, A 5000
Estufa a 60-65 °C	FANEM, S15 SE
Estufa a 105 ± 5 °C	FANEM, S15 SE
Muflas	QUIMIS, ALTRÔNIC
Bloco para digestão de nitrogênio	TECNAL
Destilador de nitrogênio	TECNAL, TE-036/1
Digestor de DQO	HACH, COD Reactor
Incubadora para DBO	BOD Oxitop WTW / BSB

As análises do teor de sólidos totais e sólidos totais voláteis dos lodos, assim como do pH, DQO e alcalinidade dos efluentes, foram realizadas de acordo com o APHA (1998). Antes do início do teste de biodegradabilidade, o pH e alcalinidade, do afluente e efluente do tanque de neutralização, foram ajustados de acordo com as faixas ótimas para os microrganismos anaeróbios, ficando o pH próximo de 7,5 e a alcalinidade de 1g NaHCO₃ / 1g DQO. O pH foi determinado através de potenciômetro e ao término do teste não apresentava valor maior do que 7,5.

3.5- Descrição do teste de biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes das indústrias de bebidas

- **Biomassa e efluentes**

Foram utilizados, nesse experimento, três tipos de lodos granulares. Dois eram

provenientes de reatores UASB que tratava efluentes de indústria de refrigerantes “A” (RE A) e usina de açúcar (UA) e o outro de reator de circulação interna (IC), tratando efluente de refinaria de milho (RM). Esses lodos eram provenientes das cidades de Olinda, Escada e Cabo, respectivamente.

O lodo RE A foi coletado da indústria de refrigerantes A, cerca de 3 dias antes dos testes de biodegradabilidade, o lodo RM estava estocado há 8 meses. Os lodos ficaram armazenados em geladeira a 4° C. Para que se avaliasse a atividade desses microrganismos após o armazenamento, foram realizados testes de AME simultaneamente aos de biodegradabilidade. A origem, data da coleta e o tempo de estocagem máxima de cada lodo, até o dia dos novos testes de AME e biodegradabilidade, são dados na Tabela 3.6.

Os procedimentos para este teste foram similares ao do teste da AME, exceto o uso de efluente no lugar de acetato e nutrientes. As concentrações de lodos usadas foram 1, 2 e 4 g STV/L, para os lodos RE A e RM. Assim como 2 e 4 g STV/L para o lodo UA. Este lodo só foi usado para a degradação do efluente da indústria de aguardente D. A degradabilidade dos efluentes era avaliada a partir da diminuição da concentração de DQO ao longo do teste.

Os efluentes usados eram provenientes de 2 indústrias de refrigerantes A e B (RA e RB), de 1 cervejaria (CC) e de 2 engarrafadoras de aguardente D e E (ED e EA), foram coletados na véspera dos testes de biodegradabilidade. Estes testes foram realizados em duplicata.

Tabela 3.7- Tempo de estocagem dos lodos granulares usados no teste de biodegradabilidade.

Lodos	Reator	Coleta	Estocagem máxima (meses)
RE A	UASB	Ago/01	16
RM	IC	Jan/01	25
UA	UASB	Mar/02	3

Com a finalidade de se estudar o efeito da adição de micronutrientes aos esgotos para a sua biodegradabilidade, foram realizados testes com o afluente e efluente do tanque de neutralização da indústria de refrigerante A. Neste experimento, a concentração de cada um dos lodos (RE A e RM) foi adicionada a uma garrafa de soro e completado o volume para 500 mL com o afluente e o efluente do tanque de neutralização, com e sem adição de micronutrientes. Para cada litro de efluente foi adicionado 1 mL da solução de micronutrientes preparada de acordo com FLORENCIO (1994). Para as demais indústrias, desta e demais séries, foi estudado o efeito da concentração de biomassa na biodegradabilidade dos afluente e efluente do tanque de neutralização sem a adição de micronutrientes.

O teste com o efluente de cervejaria C foi realizado em três experimentos, sendo o 1º em batelada, sem agitação, em duplicata, garrafas de soro de vidro de 600 mL e ocupou o volume útil de 500 mL. Neste 1º teste os lodos usados foram RE A e RM, com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L, com o afluente e o efluente do tanque de neutralização. A incubação foi realizada em sala climatizada a 30 ± 2 °C (FIELD *et al.*, 1988; GUERRERO *et al.*, 1996).

O segundo e o terceiro experimentos foram realizados em garrafa Mariotte de 1 L, em duplicata, com agitação e ocupou 80% do volume útil (500 mL). No 2º experimento, o teste era com agitação intermitente, ficava agitado durante 1 h e parado por 5 horas. O 3º experimento era com agitação contínua, em que os reatores ficavam agitados durante todo o teste. Essas duas séries foram feitas com lodo RM na concentração de 2 g STV/L. Simultaneamente aos testes agitados, fazia-se um sem agitação (estático), para que servisse de controle. O volume de metano produzido foi medido gravimetricamente, diariamente, da mesma forma que no teste de AME.

A concentração de DQO foi determinada no início e, diariamente, ao longo do teste, pelo método colorimétrico. Para a realização da análise de DQO, agitava-se a garrafa-reator, esperava-se a decantação do esgoto, retirava-se uma amostra de 5 mL e em seguida, media-se o pH. A amostra era centrifugada a 6500 rpm, por 5 minutos. Após a centrifugação, retirava-

se uma alíquota de 2mL do sobrenadante e fazia-se o teste de DQO colorimétrico, em duplicata. O volume retirado para a análise de DQO, não excedeu 10% do volume útil do reator, em nenhum dos testes (estático e agitado). O pH permaneceu estável, devido a boa capacidade tampão. Em paralelo à degradação da DQO, fazia-se um branco (ensaio controle), em que se colocava a biomassa em contato com água e nutrientes ao invés da amostra. A degradabilidade do efluente era avaliada a partir da diminuição da concentração da DQO ao longo do teste e os fatores de conversão usados foram 1,067 g DQO/g acetato e 2,469 g DQO/L CH₄ a 30 °C.

Com o objetivo de se verificar a contribuição dos nutrientes e da agitação sobre o desempenho da biomassa, foram realizados testes com o afluente e o efluente do tanque de neutralização dos sistemas de tratamento das indústrias, conforme Tabela 3.7.

Tabela 3.8 - Concentração dos lodos utilizadas nos testes de biodegradabilidade e respectivos efluentes.

Lodo/conc. (g STV/L)		Tanque de neutralização	
		Afluente	Efluente
RE A	0,25*	RA	RA
	1	RA, RB e CC	RA, RB e CC
	2	RA, RB e CC	RA, RB, CC, AD e AE
	4	RA, RB e CC	RA, RB, CC, AD e AE
RM	1	RA, RB e CC	RA, RB e CC
	2	RA, RB e CC	RA, RB,CC**,AD e AE
	4	RA, RB e CC	RA, RB,CC,AD e AE
UA	2	-	AD
	4	-	AD

* Teste realizado com adição, no laboratório, de micronutrientes.** 1º experimento estático; 2º com agitação intermitente; 3º com agitação contínua. OBS: Todos os demais testes foram estáticos.

4.0- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados e discutidos em seguida, e para uma melhor compreensão, primeiro são apresentados aqueles relativos à atividade metanogênica, para cada um dos 4 lodos, e nos tópicos seguintes os resultados e discussões pertinentes aos testes de biodegradabilidade anaeróbia, de 5 efluentes.

4.1- Testes de AME dos lodos

Na Figura 4.1 são apresentados os resultados da produção de metano separadamente para cada concentração de lodo e substrato estudado, conforme Tabela 3.4, seguida da apresentação, em um único gráfico de todas as concentrações de lodos. A AME obtida encontra-se na Figura 4.2.

4.1.1- Produção de metano e AME do lodo granular de indústria de refrigerante A (lodo RE A)

Esse experimento foi realizado com três concentrações de biomassa (0,25, 1,00 e 2,00 g STV/L) e 4 g DQO/L, e acetato como substrato (Figura 4.1), com uma única alimentação.

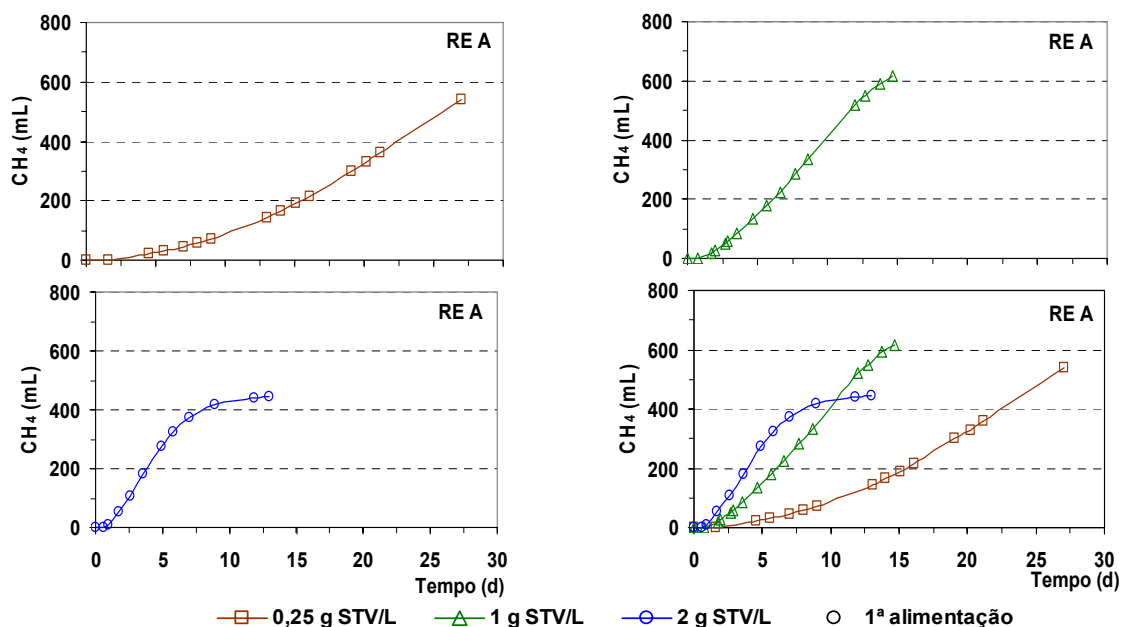


Figura 4.1- Produção de metano do lodo RE A com as concentrações de 0,25; 1,00 e 2,00 g STV/L e substrato com 4 g DQO/L de acetato.

A produção final de metano obtida com 0,25 g STV/L e 4 g DQO/L, cerca de 600 mL, em 27 dias é semelhante à obtida com 1 g STV/L e mesma concentração de substrato em 15 dias. Porém, quando se aumentou a concentração de biomassa para 2 g STV/L, o volume de metano decresceu em cerca de 25%, ficando em aproximadamente 450 mL em 13 dias. A AME do lodo RE A é apresentada na Figura 4.2.

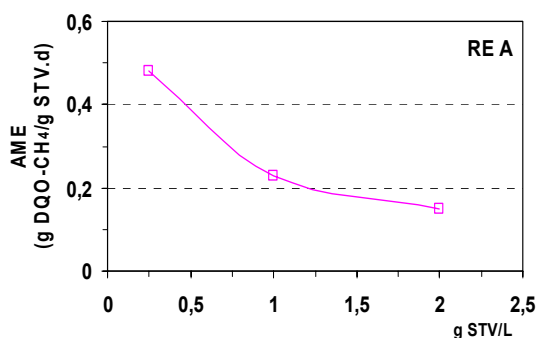


Figura 4.2- AME do lodo RE A com as concentrações de 0,25; 1,00 e 2,00 g STV/L e substrato com 4 g DQO/L.

A máxima AME foi com 0,25 g STV/L e 4 g DQO/L (0,48 g DQO_{CH₄}/gSTV.d). Observa-se que a AME é inversamente proporcional à concentração de biomassa. Nas concentrações de 1 a 2 g STV/L, a AME variou entre 0,23 a 0,15.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as concentrações de lodo RE A, a máxima tangente, a produção de metano diária e a AME máxima. Para todos os lodos, a AME foi calculada de forma idêntica à demonstrada nesta tabela.

Tabela 4.1- Concentrações de lodo, máxima tangente, produção de metano e a AME máxima para o lodo RE A.

Concentração de lodo (g STV/L)	Máxima tangente (mL CH ₄)	Período de Máxima Tangente (d)	Produção de CH ₄ (mL /d)	AME (g DQO-CH ₄ /g STV.d)
0,25	43,7 – 539,0	7,0 – 27,0	24,34	0,48
1	33,9 – 396,5	1,67 – 8,81	51,14	0,23
2	54,9 – 274,7	1,7 – 4,9	69	0,17

4.1.2- Produção de metano e AME do lodo granular de cervejaria (CE)

A Figura 4.3 mostra a produção de metano do lodo CE com diferentes concentrações de biomassa e de substrato com 2 e 4 g DQO/L, para a 1ª e 2ª alimentação, respectivamente.

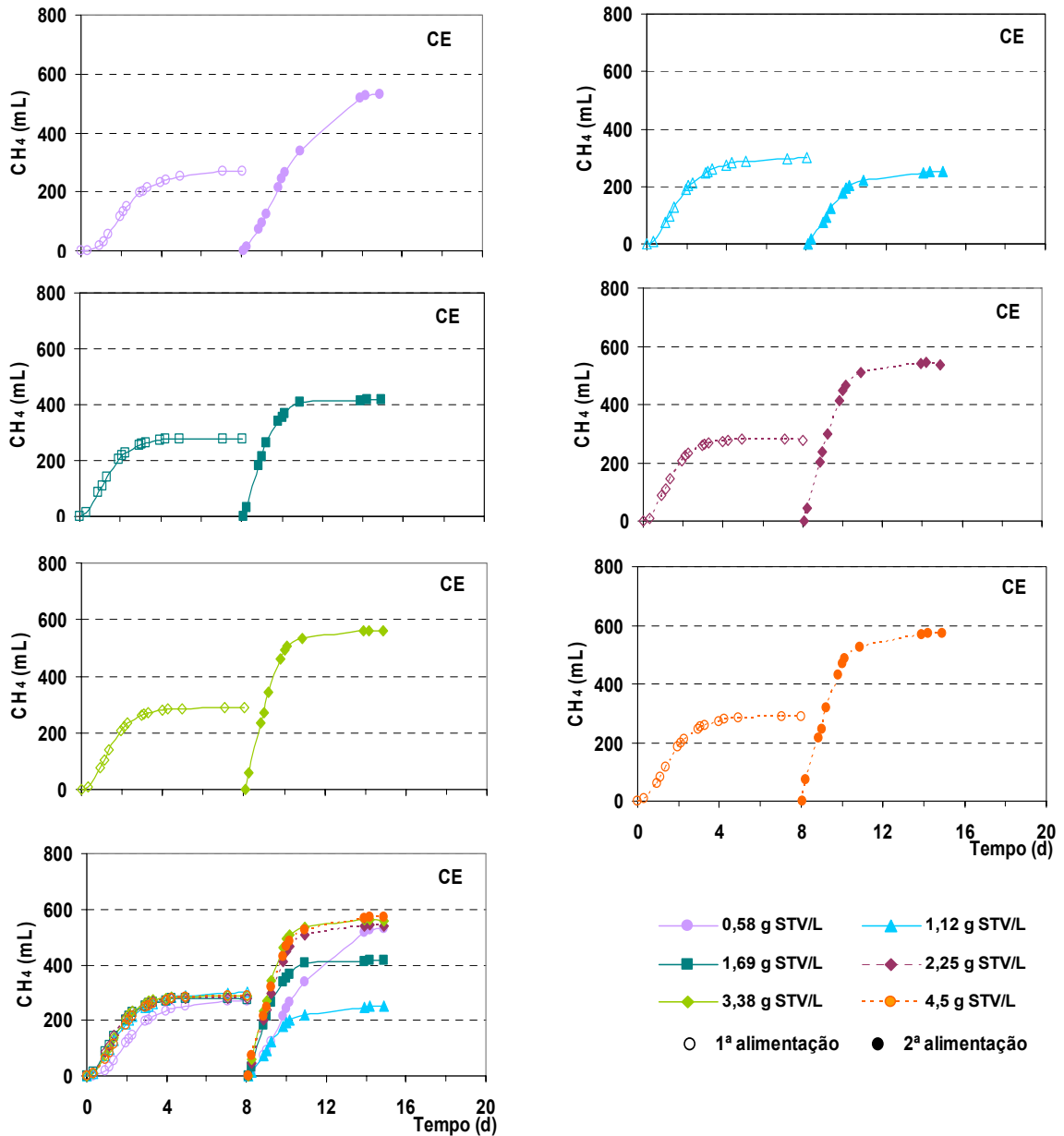


Figura 4.3 - Produção de metano do lodo CE com diferentes concentrações de biomassa e de substrato com 2 e 4 g DQO/L na 1ª e 2ª alimentação, respectivamente.

Quase todas as tangentes são iguais, ou seja, a máxima produção de metano para todas as concentrações de STV, na 1ª alimentação, são praticamente iguais; da mesma forma para a 2ª alimentação, exceto para as concentrações de 1,12 e 1,69 g STV/L. A produção de metano pelas metanogênicas acetoclásticas, é de cerca de 70%. O potencial máximo de produção de metano pelas metanogênicas acetoclásticas é 1000 mL CH₄/g SSV.d, se toda a biomassa medida como SSV for composta por metanogênicas acetoclásticas. O percentual ficou próximo ao encontrado na 2ª alimentação do lodo CE com as concentrações de 0,58, 2,25, 3,38 e 4,5 g STV/L e com 4 g DQO/L do substrato. (de ZEEUW, 1984; FIELD et al. 1988; SOTO et al., 1993; INCE et al. 1995; MONTEGGIA, 1997).

A AME do lodo CE da 1ª alimentação com 2 g DQO/L e 2ª alimentação com 4 g DQO/L é apresentada na Figura 4.4.

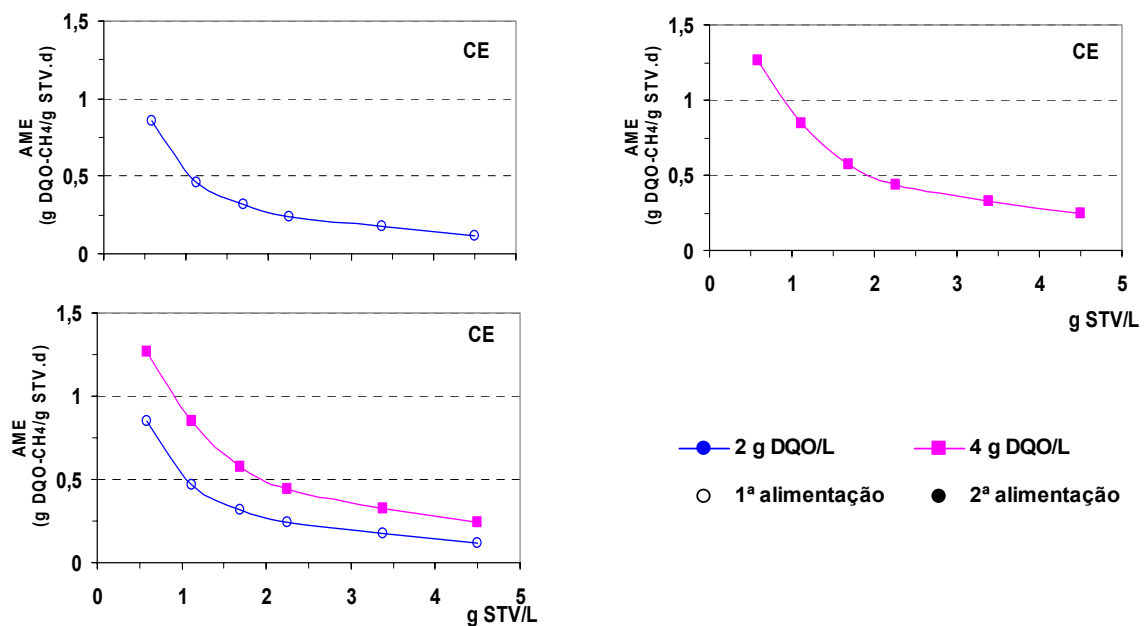


Figura 4.4- AME do lodo CE com concentrações de biomassa de 0,58; 1,12; 2,25; 1,69; 3,38 e 4,5 g STV/L e de substrato com 2 e 4 g DQO/L, na 1ª e 2ª alimentação, respectivamente.

As concentrações de STV (biomassa) variaram entre 0,58 g STV/L e 4,5 g STV/L. O valor máximo de AME encontrado nesta série foi 1,26 g DQO-CH₄/g STV.d para 0,58 g STV/L e 4 g DQO/L.

De acordo com as equações de IAO e IAT, a AME máxima considerada foi a da 2ª alimentação, visto que é devido à adaptação da biomassa, pois $IAO > 2 \cdot IAT$.

Com a finalidade de se encontrar a AME máxima maximum do lodo CE, foi realizado outro experimento com as concentrações de 0,25; 0,46 e 0,92 g STV/L e de 1, 2 e 4 g DQO/L. A produção de metano está representada nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, respectivamente para as concentrações de 1, 2 e 4 g DQO/L.

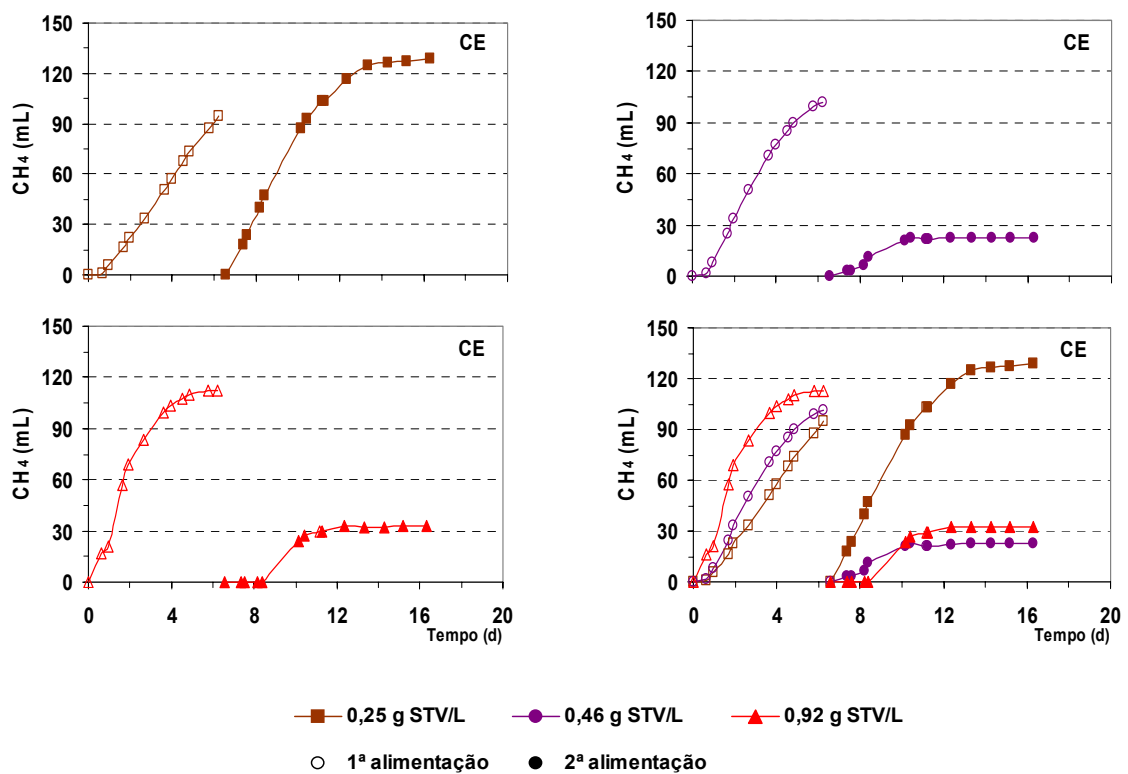


Figura 4.5- Produção de metano do lodo CE com 0,25; 0,46 e 0,92 g STV/L e substrato com 1 g DQO/L, na 1ª e 2ª alimentação.

A produção máxima de metano foi obtida na 2ª alimentação para a biomassa com 0,25 g STV/L e com substrato de 1 g DQO/L (280 mL). Em relação à produção, na 2ª alimentação, das concentrações de biomassa com 0,46 e 0,92 g STV/L certamente houve algum vazamento de gás, pois deveria ser pelo menos igual à da 1ª alimentação.

Geralmente, durante a 1ª alimentação o lodo se adapta à degradação do substrato e poderá haver um pequeno aumento da atividade do lodo nas alimentações posteriores devido ao crescimento de novas bactérias, quando ele está adaptado. Normalmente, a AME será maior na 2ª alimentação que na 1ª, em virtude dessa adaptação ou devido ao crescimento de novas bactérias. A Figura 4.8 apresenta a AME do lodo CE com substrato 1, 2 e 4 g DQO/L.

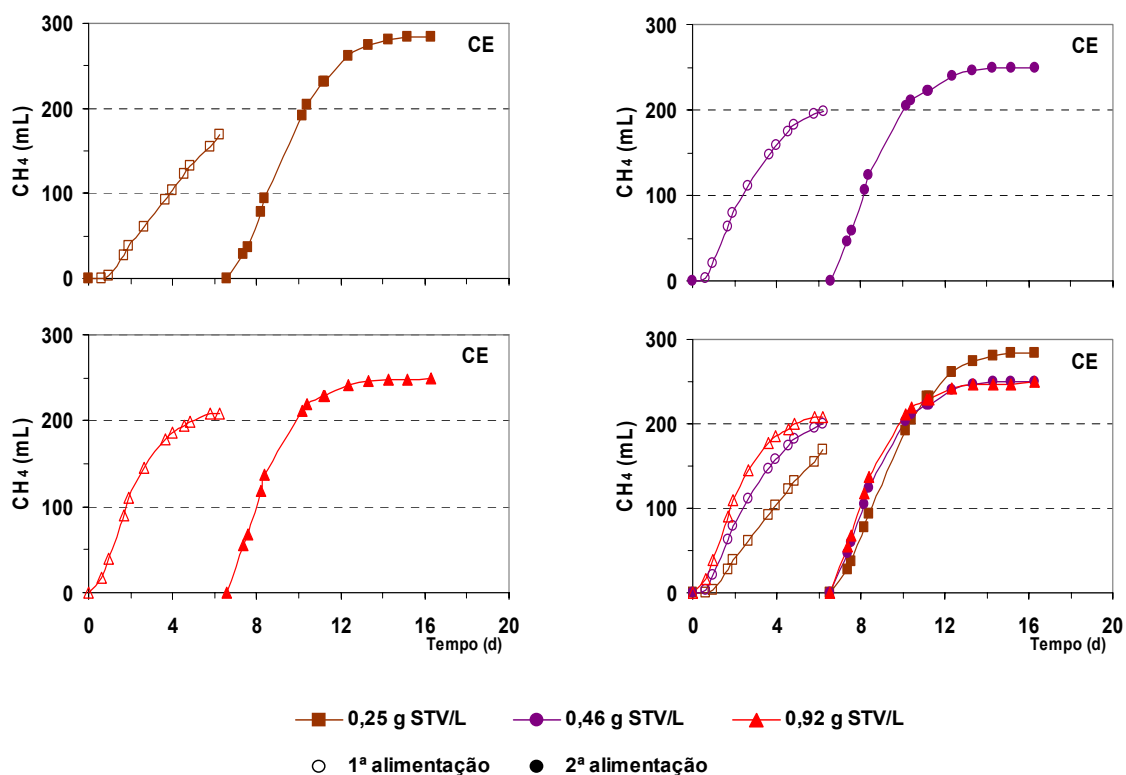


Figura 4.6- Produção do lodo CE com diferentes concentrações de biomassa e substrato 2 g DQO/L.

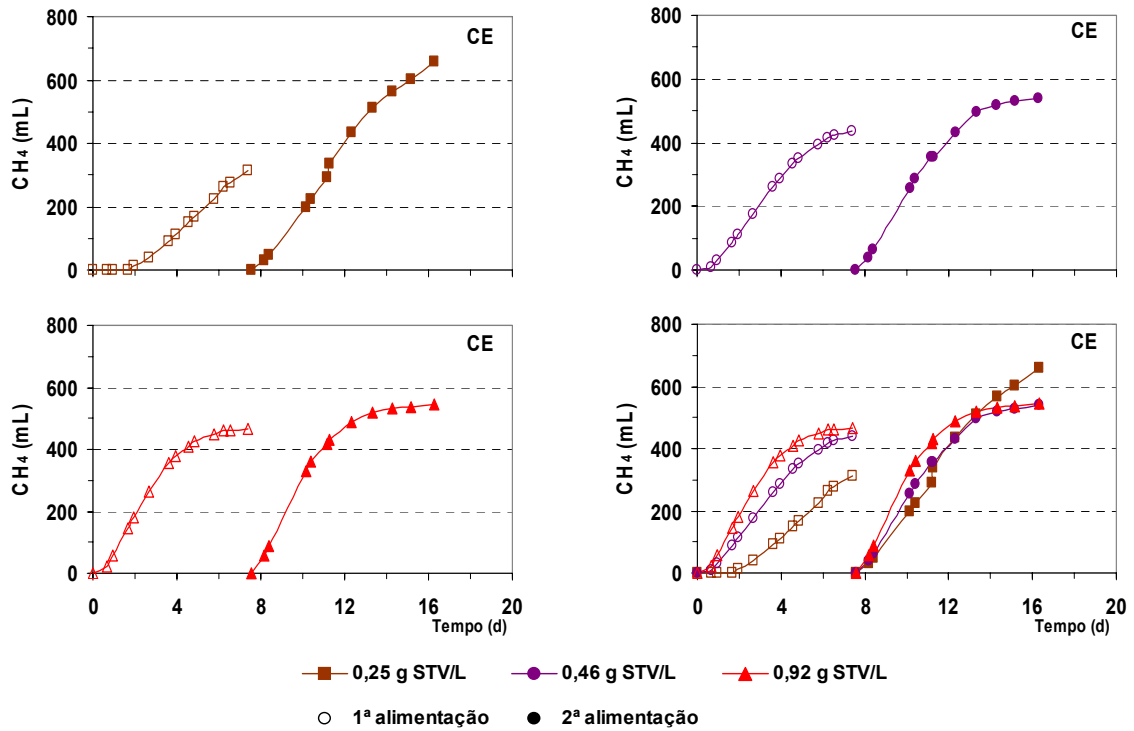


Figura 4.7- Produção de metano do lodo CE com 0,25; 0,46 e 0,92 g STV/L e substrato com 4 g DQO/L.

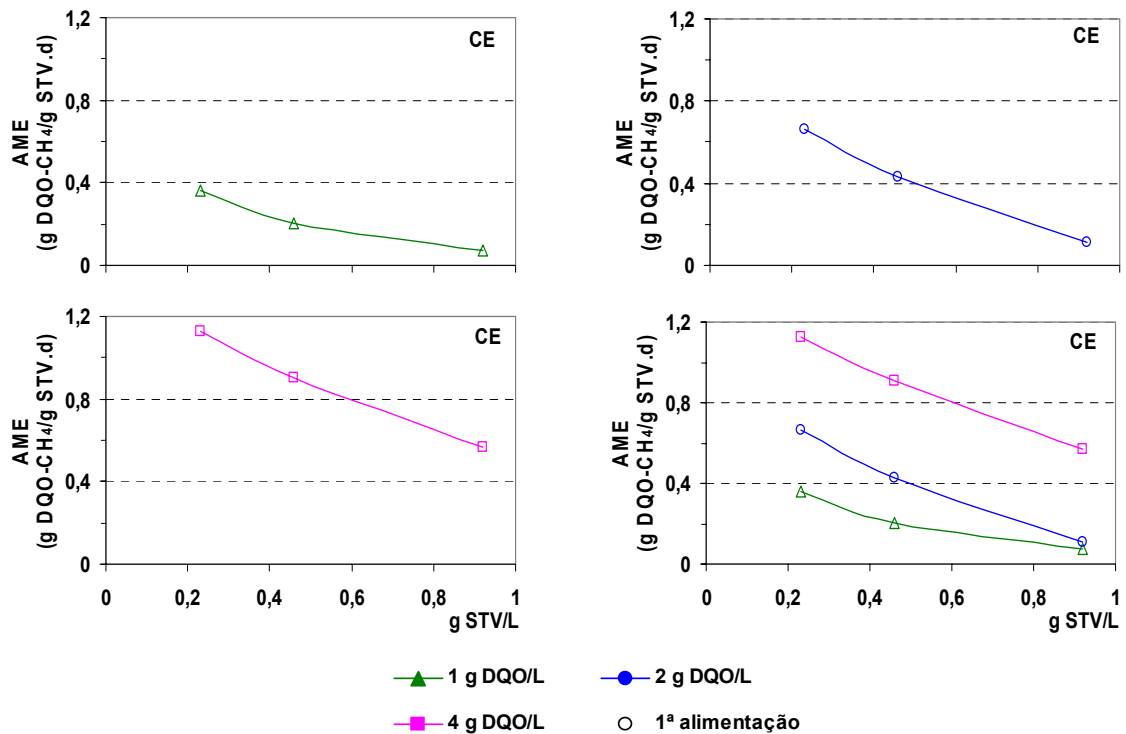


Figura 4.8- AME do lodo CE com diferentes concentrações de biomassa e substrato 1, 2 e 4g DQO/L, da 1^a alimentação.

A AME máxima escolhida foi a da 1ª alimentação, pois o seu aumento na 2ª alimentação foi devido ao desenvolvimento de microrganismos, exceto para a concentração de 0,92 g STV/L e 2 g DQO/L, em que houve a adaptação e a escolhida foi a da 2ª alimentação. Observa-se ainda que a AME é inversamente proporcional à concentração de biomassa, e diretamente proporcional à de substrato, sendo a máxima obtida com 0,25 g STV/L e 4 g DQO/L.

Para que haja a escolha de qual AME máxima, se da 1ª ou 2ª alimentação, faz-se necessário se conhecer as concentrações de lodo e substrato, a AME do lodo da 1ª e 2ª alimentação, o incremento da atividade observada (IAO) e o incremento da atividade teórica (IAT), os quais estão demonstrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Concentração de lodo CE, AME da 1ª e 2ª alimentação, incremento da atividade observada e da atividade teórica .

Concentração de biomassa (g STV/L)	Concentração de substrato											
	1 g DQO/L				2 g DQO/L				4 g DQO/L			
	1ª alim.	2ª alim.	IAT	IAO	1ª alim.	2ª alim.	IAT	IAO	1ª alim.	2ª alim.	IAT	IAO
0,25*	0,36	0,37	0,27	0,03	0,66	1,05	0,30	0,59	1,13	1,74	0,33	0,54
0,46*	0,21	0,17	0,29	-0,26	0,43	0,49	0,28	0,14	0,91	1,05	0,31	0,15
0,58	-	-	-	-	0,85	-	0,16	-	-	1,26	-	0,48
0,92*	0,07	0,07	0,52	0,0	0,11	0,24	0,20	1,18	0,57	0,64	0,26	0,12
1,12	-	-	-	-	0,46	-	0,17	-	-	0,85	-	0,85
1,69	-	-	-	-	0,32	-	0,15	-	-	0,58	-	0,81
2,25	-	-	-	-	0,24	-	0,15	-	-	0,44	-	0,83
3,38	-	-	-	-	0,17	-	0,15	-	-	0,32	-	0,88
4,50	-	--	-	--	0,11	-	0,17	-	-	0,24	-	1,18

* Teste de AME realizado em época posterior às outras concentrações.

O IAO do lodo CE de concentração 0,46 g STV/L e de substrato com 1 g DQO/L foi negativo porque a 1ª alimentação foi maior do que a 2ª, talvez devido a algum problema com vazamento de gás da garrafa-reator, como explicado anteriormente, na produção de metano.

Provavelmente, aconteceu o mesmo problema com o lodo de concentração 0,92 g STV/L e mesma de DQO, onde a 1ª alimentação foi igual a 2ª. A AME máxima considerada foi a da 1ª alimentação, em virtude do crescimento de microrganismos, para as concentrações de 0,25 e 0,46 g STV/L, com 1, 2 e 4 g DQO/L, assim como para a concentração de lodo de 0,92 g STV/L com 1 e 4 g DQO/L. Por outro lado, nesta concentração e com 2 g DQO/L, e nas concentrações de 0,58; 1,12; 1,69, 2,25; 3,38 e 4,50 com 2 e 4 g DQO/L, na 1ª e 2ª alimentação, respectivamente, a AME máxima selecionada foi a da 2ª alimentação, por ser devida à adaptação dos microrganismos ao substrato.

4.1.3- Produção de metano e AME do lodo granular de refinaria de milho (RM)

A Figura 4.9 mostra a produção de metano do lodo RM com diferentes concentrações de biomassa e substrato com 4 g DQO/L, na 1ª alimentação.

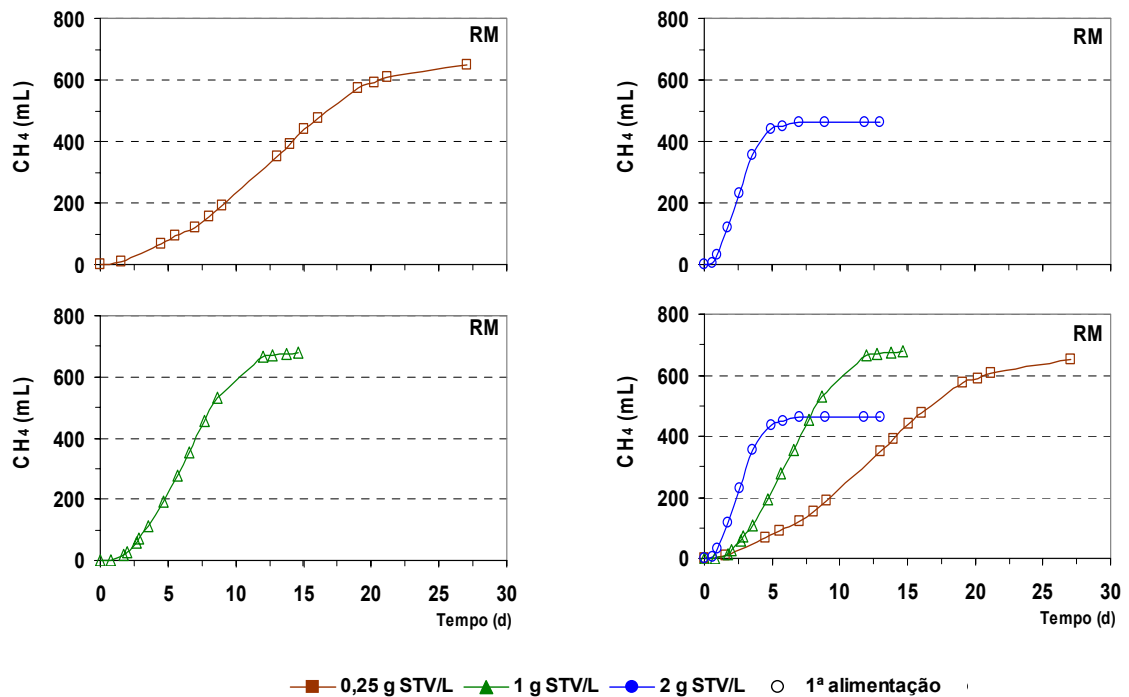


Figura 4.9- Produção de metano do lodo RM com diferentes concentrações de biomassa e substrato 4 g DQO/L, na 1ª alimentação.

A produção de metano da biomassa com 1 e 0,25 g STV/L e 4 g DQO/L de substrato foi 50% maior do que com 2 g STV/L e mesma concentração de substrato, provavelmente devido à difusão do substrato.

A Figura 4.10 apresenta a AME do lodo RM com diferentes concentrações de biomassa e substrato com 4 g DQO/L.

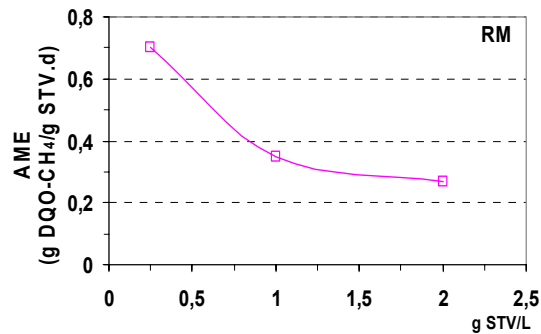


Figura 4.10- AME do lodo RM com 0,25; 0,46 e 0,92 g STV/L e substrato com 4 g DQO/L.

A máxima AME, desta série, foi obtida com 0,25 g STV/L, sendo 0,70 g DQO-CH₄/gSTV.d e a menor foi com a maior concentração de biomassa (2 g STV/L), resultando em 0,27 g DQO-CH₄/g STV.d.

4.1.4- Produção de metano e AME do lodo granular de usina de açúcar (UA)

As Figura 4.11 e 4.12 apresentam a produção de metano do lodo UA com diferentes concentrações de biomassa e substrato com 2 e 4 g DQO/L, respectivamente.

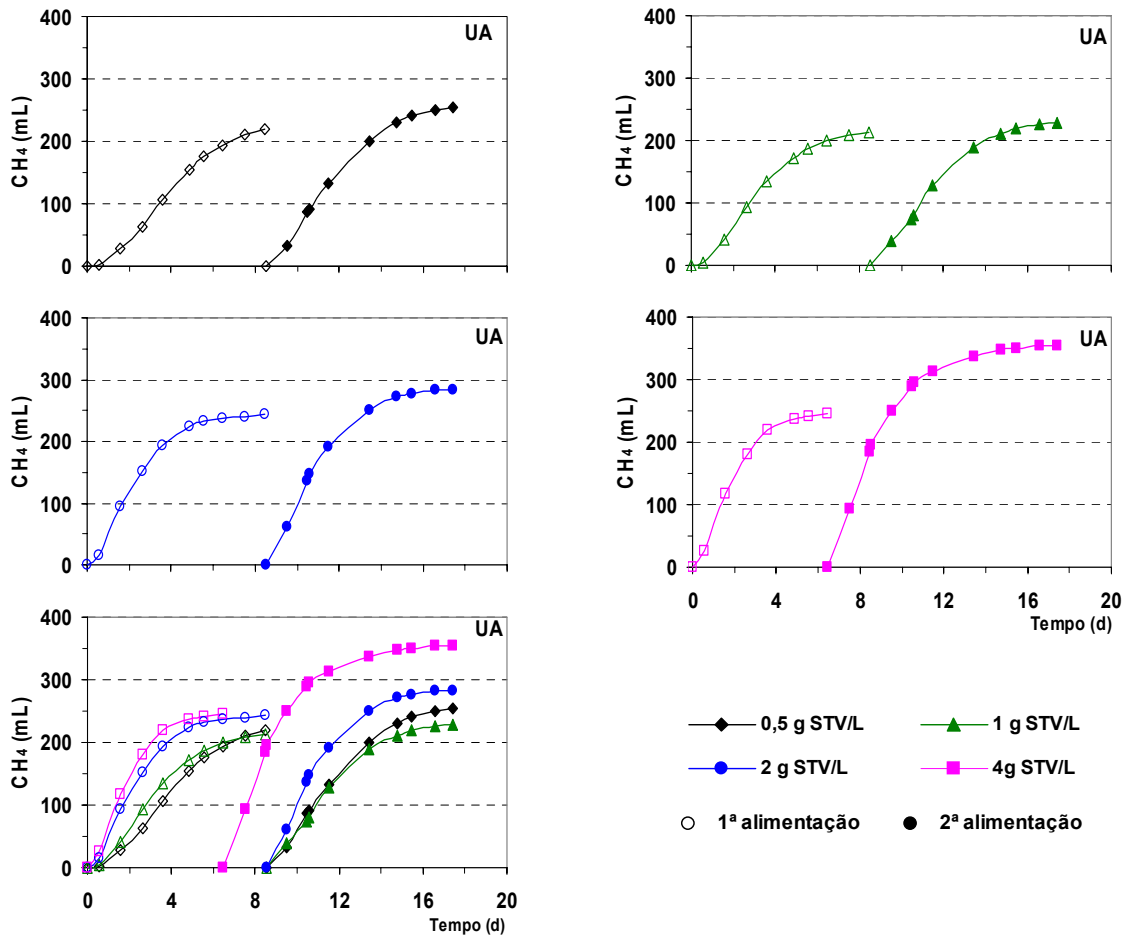


Figura 4.11- Produção de metano do lodo UA com diferentes concentrações de biomassa e substrato com 2 g DQO/L.

A produção de metano do lodo com a concentração de 4 g STV/L ficou praticamente estabilizada com 6,5 d de operação, diferentemente do que aconteceu com as concentrações de 0,5, 1 e 2 g STV/L, que só estabilizaram com 8,5 d. Conseqüentemente, a 2ª alimentação do lodo com 4 g STV/L foi antecipada, em relação a das outras concentrações.

A declividade da reta foi igual para as concentrações de 0,5 e 1 g STV/L, na 1ª alimentação. Já na 2ª, ela foi igual para o lodo com as concentrações de 0,5, 1 e 2 g STV/L.

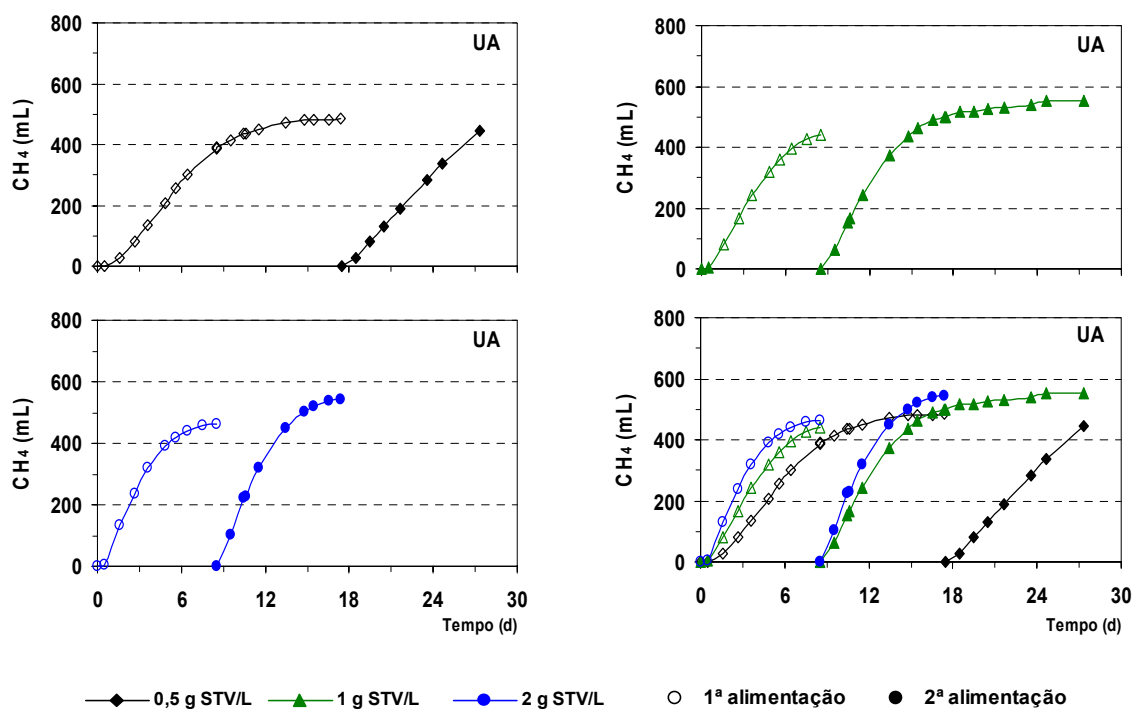


Figura 4.12- Produção de metano do lodo UA com concentrações de biomassa (1 e 2 g STV/L) e substrato com 4 g DQO/L.

A produção de metano, na 1ª alimentação, da biomassa com 1 e 2 g STV/L, foi praticamente igual (450 mL), com o mesmo tempo de operação (8,5 d). A biomassa com concentração de 0,5 g STV/L, nesta alimentação, demorou o dobro de tempo para estabilizar a produção (17 d).

A Figura 4.13 representa a AME do lodo UA com 0,5; 1,0 e 2,0 g STV/L de biomassa e substrato 2 e 4 g DQO/L.

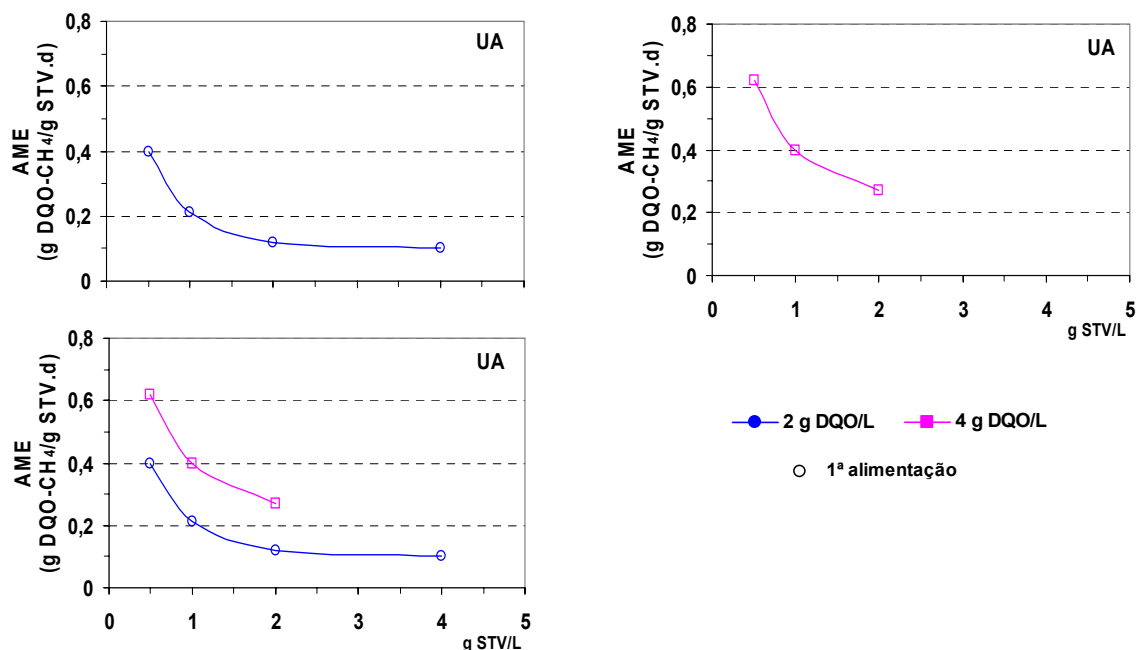


Figura 4.13- A AME máxima do lodo UA com concentrações de biomassa (0,5, 1 e 2 g STV/L) e substrato com 2 e 4 g DQO/L, na 1^a alimentação.

A AME máxima foi obtida com 0,5 g STV/L e 4 g DQO/L (0,64 g DQO-CH₄/g STV.d). A menor AME, desta série, foi com 4 g STV/L e 2 g DQO/L, ficando cerca de 6 vezes menor (0,10 g DQO-CH₄/g STV.d).

A Tabela 4.3 apresenta a AME do lodo UA da 1^a e 2^a alimentação, o incremento da atividade observada (IAO) e o incremento da atividade teórica (IAT),

Tabela 4.3- Comparação entre AME, com substrato de 2 e 4 g DQO/L, em diferentes concentrações de biomassa, na 1^a e 2^a alimentação para o lodo UA

Concentração de biomassa g STV/L	2 g DQO/L (acetato)				4 g DQO/L (acetato)			
	1 ^a alim.	2 ^a alim.	IAT	IAO	1 ^a alim.	2 ^a alim.	IAT	IAO
0,50	0,40	0,50	0,33	0,25	0,62	-		
1,00	0,21	0,29	0,30	0,38	0,40	0,44	0,33	0,10
2,00	0,12	0,19	0,30	0,58	0,27	0,27	0,25	0
4,00	0,10	0,13	0,19	0,30	-	-		

A AME selecionada para todas as concentrações de STV, com 2 e 4 g DQO/L, foi a da

1ª alimentação, pois o aumento da AME da 2ª alimentação foi devido ao crescimento de novos microrganismos.

4.1.5- Comparação entre a AME dos lodos com substrato com 2 g DQO/L

A AME da 1ª e 2ª alimentação, utilizando 1 e 2 g DQO/L, com diferentes concentrações de biomassa é demonstrada na Tabela 4.1.

A Figura 4.14 apresenta a comparação entre AME dos lodos CE e UA com 2 g DQO/L.

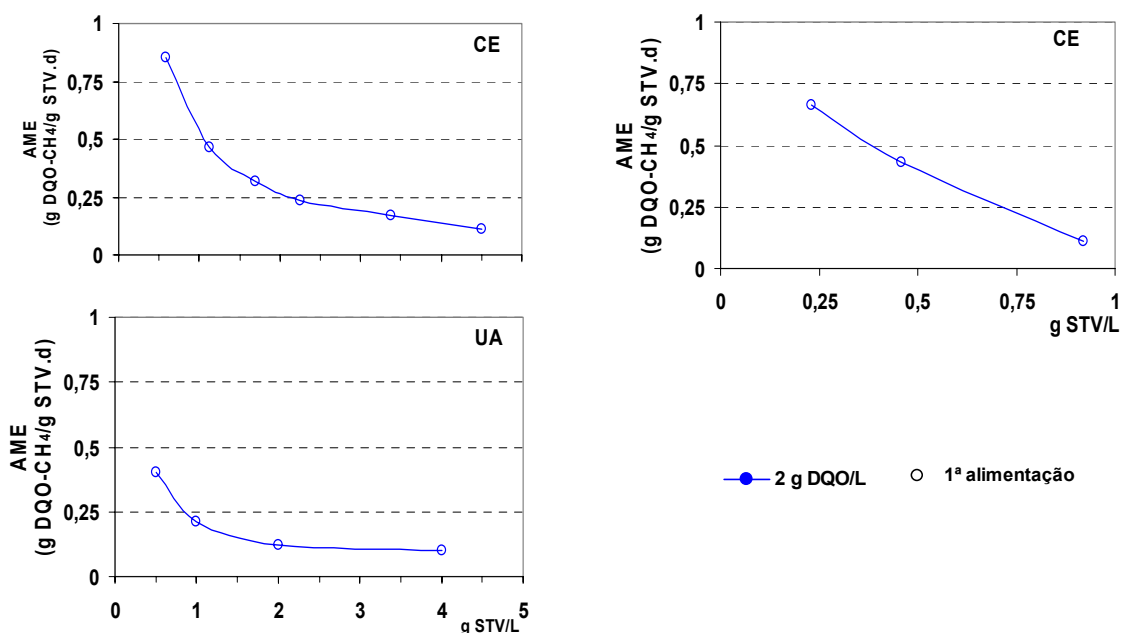


Figura 4.14 - Comparação entre AME dos lodos CE e UA com 2 g DQO/L, 1ª alimentação.

Como comentado anteriormente, o teste de AME com as concentrações de 0,25; 0,46 e 0,92 g STV/L foi realizado em época posterior ao do teste com as concentrações de 0,58; 1,12; 1,69; 2,25; 3,38 e 4,5 g STV/L. Em ambos os testes, a menor AME foi obtida com a maior concentração de biomassa, 0,92 e 4,5 g STV/L, resultando em 0,10 g DQO-CH₄/g STV.d, nas duas concentrações de biomassa. Da mesma forma que nos testes de AME com lodo CE, a menor AME do lodo UA foi com 4,0 g STV/L (0,10 g DQO-CH₄/g STV.d), ou

seja, a AME do lodo CE com as concentrações de 0,92 e 4,5 g STV/L foi igual a do lodo UA com 4,0 g STV/L.

4.1.6- Comparação entre a AME dos lodos com substrato de 4 g DQO/L

A Figura 4.15 apresenta a comparação entre a AME dos lodos RE A, CE e RM da 1ª alimentação com substrato de 4 g DQO/L.

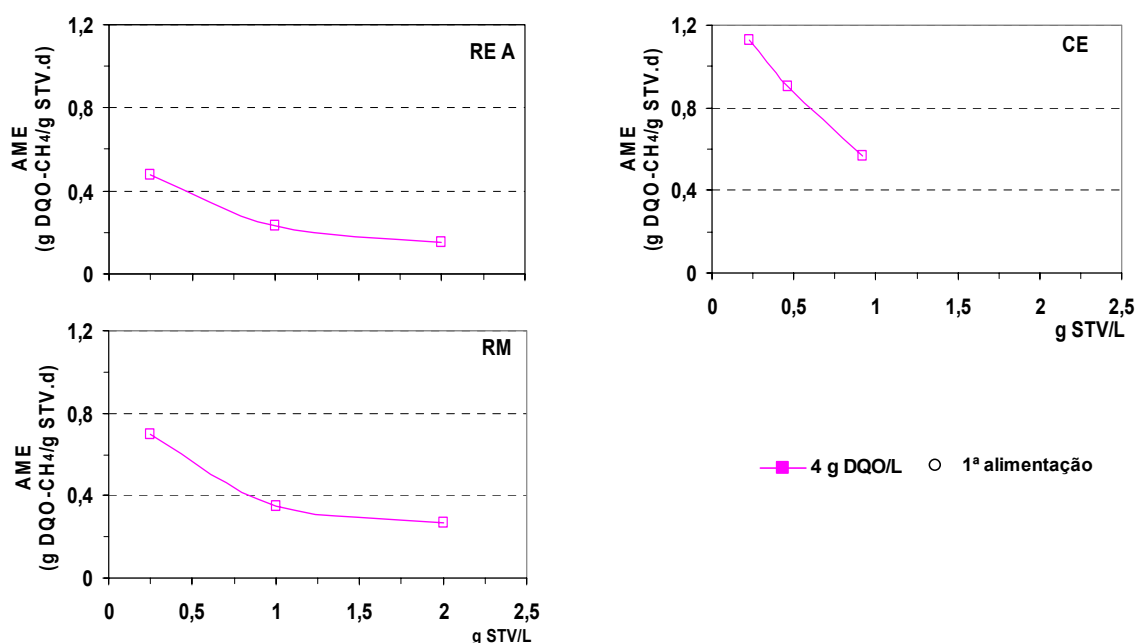


Figura 4.15 - Comparação entre a AME dos lodos RE A, CE e RM com substrato de 4 g DQO/L

Várias concentrações do substrato foram usadas no teste de AME, com os lodos granulares RE A, CE, RM e UA, a fim de se obter a atividade metanogênica específica máxima em função da concentração de substrato. A concentração de substrato mais favorável foi de 4 g DQO/L (como ácido acético).

A maior AME dos lodos estudados foi a do lodo CE, quando se utilizou, 0,25 g STV/L

e 4 g DQO/L, resultando em 1,13 g DQO_{CH4}/g STV.d e 1,74 g DQO_{CH4}/g STV.d, para a 1^a e 2^a alimentação, respectivamente. No entanto, ao aumentar-se a concentração de biomassa para 4,5 g STV/L com substrato de 4 g DQO/L, obteve-se valores de AME de 0,24 g DQO_{CH4}/g STV.d, na 2^a alimentação. Este valor é menor do que os encontrados por FIELD *et al.*, 1988; ROCHA *et al.*, 2001; KATO, 1994, que encontraram valores de AME, para lodo granular, variando de 0,5 a 2,0 g DQO-CH4/g SSV.d. A diminuição da AME em relação aos autores citados, talvez possa ser explicada devido à sedimentação do lodo, que forma uma capa que limita a difusão do substrato aos microrganismos, visto que o teste é estático.

Para testes estáticos, FIELD *et al.* (1988) sugerem as concentrações de biomassa de 1,0 a 1,5 g SSV/L e substrato (AGV) de 3,5 a 4,5 g DQO/L. E para testes agitados a concentração de biomassa sugerida foi de 2,0 a 5,0 g SSV/L e a de substrato, de 2,0 a 4,0 g DQO/L. No entanto, se a atividade do lodo for menor do que 0,1 g DQO_{CH4}/g SSV.d, deve-se usar o sistema agitado e o volume do digestor deverá ser superior a 2 L, com uma concentração de biomassa e AGV de 5,0 g SSV/L e 2 g DQO/L, respectivamente. Portanto, as concentrações de biomassa e substrato (acetato) normalmente usadas por alguns autores, variam de 1,0 a 5,0 g SSV/L e 0,5 a 4,5 g DQO/L, respectivamente. De acordo com FIELD *et al.* (1988), a atividade metanogênica específica para arqueas metanogênicas puras é de 1,5 e 3,0 g DQO-CH4/g SSV.d, a 20 e 30 ° C, respectivamente.

O ácido acético foi utilizado como substrato ao invés de uma mistura de AGV em virtude de que: o ácido acético é o precursor de 70 a 75% do gás metano gerado pelas metanogênicas; o uso dos ácidos propiônico ou butírico ou uma mistura deles, é eficaz para a avaliação da atividade das acetogênicas em conjunto com as metanogênicas e, por fim, várias pesquisas demonstraram que o ácido acético com concentração igual ou maior do que 200 mg/L pode retardar a degradação do ácido propiônico (de ZEEUW, 1984; FIELD *et al.*, 1988; MONTEGGIA, 1997).

4.2- Caracterização físico-química dos afluentes e efluentes das indústrias de bebidas

A Tabela 4.4 apresenta as análises de pH e alcalinidade dos afluentes e efluentes do tanque de neutralização da indústria de refrigerante A. Para a realização dos testes estáticos de biodegradabilidade, no mês de Agosto/01, adicionaram-se micronutrientes aos afluente e efluente do tanque de neutralização. E no mês de Out/01 não foram adicionados micronutrientes.

A caracterização dos afluente e efluente do tanque de neutralização usados nos testes estáticos de biodegradabilidade, sem a adição de micronutrientes, da indústria de refrigerantes B, é dada na Tabelas 4.5.

Somente com o efluente da cervejaria C é que foi realizado o teste de biodegradabilidade agitado. Os testes estáticos e agitados estão representados na Tabela 4.6, onde no mês de Nov/01, foi estático, e em Dez/02 e Fev/03 foram agitados (agitado 1 e 2, respectivamente). Já a caracterização do efluente do tanque de neutralização para as engarrafadoras de aguardente D e E é demonstrada nas Tabelas 4.7 e 4.8, respectivamente.

Tabela 4.4- Análises de pH e alcalinidade do afluente e efluente ao tanque de neutralização da indústria de refrigerantes A.

Parâmetro ^a	Ago/01		Out/01	
	AF*	EF**	AF	EF
pH	6,59	7,43	5,50	6,60
Alcalinidade	351	275	121	339
DQO	1017	1276	1050	723

* Afluente ao tanque de neutralização, ** Efluente do tanque de neutralização. ^a As unidades são em mg/L, exceto para o pH.

Tabela 4.5- Caracterização do afluente e efluente ao tanque de neutralização da indústria de refrigerantes B.

Parâmetro ^a	Jan/02		Fev/03	Jul/03	Ago/03
	AF	EF	EF	EF	EF
pH	4,00	8,40	11,80	11,52	9,36
Alcalinidade	10	46	860	2785	135
DQO	3880	3873	2691	3330	5446
DBO	-	-	2400	3010	3800
ST	-	-	5794	6324	2531
STV	-	-	1493	2898	1174
SS	-	-	132	157	55
SSV	-	-	90	77	43
N-NTK	-	-	9,0	9,0	8,0
P-PO ₄ ³⁻	-	-	9,0	3,6	3,2
AGV	-	-	110,0	34,8	85,2
DQO:N:P	-	-	100:0,33:0,33	100:2,70:0,11	100:0,15:0,06

^a As unidades são em mg/L, exceto para o pH.

De acordo com HENZE E HARREMÖES (1983), que estimaram que a taxa mínima teórica DQO:N:P no substrato é de 100:5:2 , a maior carência de nutrientes foi observada no mês de Ago/03, sendo de 70% para nitrogênio e fósforo.

Tabela 4.6- Caracterização do afluente e efluente do tanque de neutralização de cervejaria C.

Parâmetro	Nov/01		Dez/02	Fev/03	Jul/03	Ago/03
	AF	EF	EF	EF	EF	EF
pH	4,70	6,00	7,60	6,45	6,42	6,74
Alcalinidade	79	390	500	170	940	630
DQO	2580	2424	1425	1430	2089	1770
DBO	-	-	1050	-	1500	1400
ST	-	-	1907	-	2538	2021
STV	-	-	977	-	1284	940
SS	-	-	520	-	437	607
SSV	-	-	230	-	330	337
N-NTK	-	-	20,2	-	35,3	16,1
P-PO ₄ ³⁻	-	-	5,70	-	2,88	8,50
AGV	-	-	432	-	264	236
DQO:N:P	-	-	100:1,4:0,4	-	100:1,7:0,1	100:0,9:0,5

^a As unidades são em mg/L, exceto para o pH.

Tabela 4.7- Caracterização do efluente do tanque de neutralização de engarrafadora de aguardente D

Parâmetro	Jun/02	Fev/03	Jul/03	Ago/03
	EF	EF	EF	EF
pH	7,30	8,60	6,11	6,21
Alcalinidade	430	430	565	530
DQO	1200	710	2295	-
DBO	-	450	700	-
ST	-	3250	1408	1597
STV	-	488	385	679
SS	-	83	148	321
SSV	-	51	93	206
N-NTK	-	21,0	24,1	21,5
P-PO ₄ ³⁻	-	15,8	25,4	24,6
AGV	-	40,0	49,2	49,2
DQO:N:P	-	100:2,9:2,2	100:1,0:1,1	-

^a As unidades são em mg/L, exceto para o pH.

Tabela 4.8- Caracterização dos efluentes ao tanque de neutralização de engarrafadora de aguardente E .

Parâmetros	Jul/02	Fev/03	Jul/03	Ago/03
	EF	EF	EF	EF
pH	8,20	8,24	6,66	6,70
Alcalinidade	1000	1000	630	600
DQO	773	376	433	332
DBO	-	340	240	175
ST	-	2070	1678	1666
STV	-	342	341	370
SS	-	58	101	77
SSV	-	36	70	55
N-NTK	-	13,0	2,7	5,3
P-PO ₄	-	2,0	2,6	4,6
AGV	-	30,0	39,6	34,8
DQO:N:P	-	100:3,4:0,07	100:0,6:0,6	100:1,6:1,4

^a As unidades são em mg/L, exceto para o pH.

No efluente de todas as indústrias, houve carência de nutrientes (N e P), de acordo com o recomendado por HENZE E HARREMÕES (1983). A alcalinidade dos efluentes do

tanque de neutralização das indústrias, exceto a da engarrafadora de aguardente E, estava abaixo do mínimo recomendado por GUERRERO *et al.* (1996), que é 0,5 g NaHCO₃/g DQO. No entanto, FIELD *et al.* (1988) afirmam que se deve adicionar 1 g NaHCO₃/g DQO, e a alcalinidade foi ajustada para 1 g NaHCO₃/g DQO, antes da realização do teste da biodegradabilidade.

4.3- Testes de biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes de indústrias de bebidas

Os testes de biodegradabilidade anaeróbia foram realizados com o afluente e o efluente do tanque de neutralização das indústrias de refrigerante A e B, cervejaria C e engarrafadora de aguardente D. A amostra da engarrafadora de aguardente E, foi coletada do afluente ao tanque de aeração. A apresentação dos resultados está organizada na sequência conversão e remoção da DQO e em seguida o percentual de remoção com as concentrações de biomassa estudadas.

4.3.1- Efluente de indústria de refrigerante A com e sem adição de micronutrientes

- Lodo RE A com 0,25 g STV/L tratando afluente e efluente do tanque de neutralização com e sem a adição de micronutrientes.

O lodo RE A trata os efluentes da indústria de refrigerantes A. Na Figura 4.16 é vista a influência da adição de micronutrientes à biodegradabilidade do afluente e efluente do tanque de neutralização com e sem adição de micronutrientes, tratados com lodo RE A.

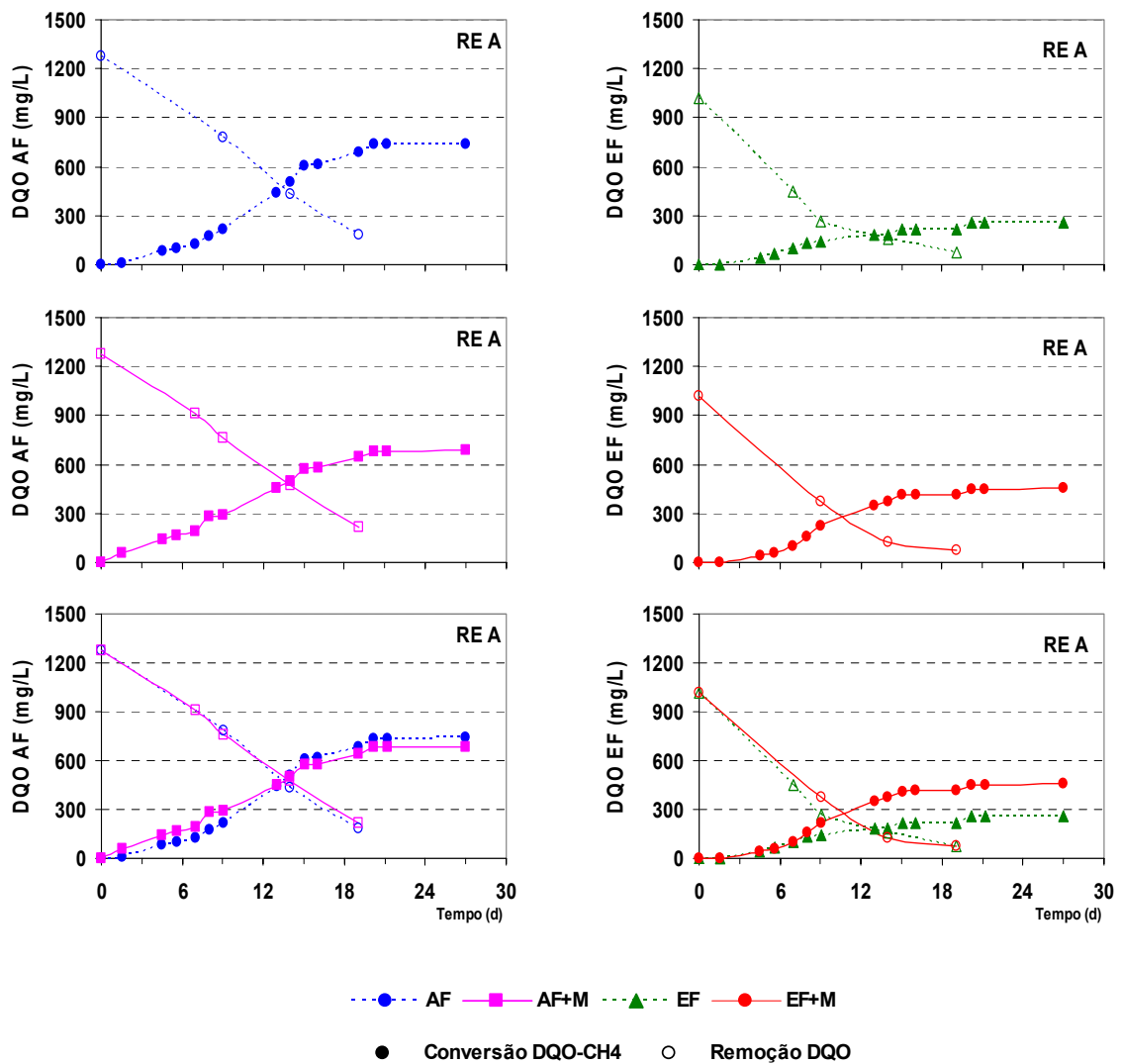


Figura 4.16 – Influência da adição de micronutrientes à biodegradabilidade do afluente e efluente do tanque de neutralização de refrigerante A, com e sem micronutrientes (AF, AF+M, EF e EF+M), usando lodo RE A com 0,25 g STV/L.

A Figura 4.17 demonstra a remoção da DQO do AF, AF+M, EF e EF+M, quando tratados com lodo RE A (0,25 g STV/L)

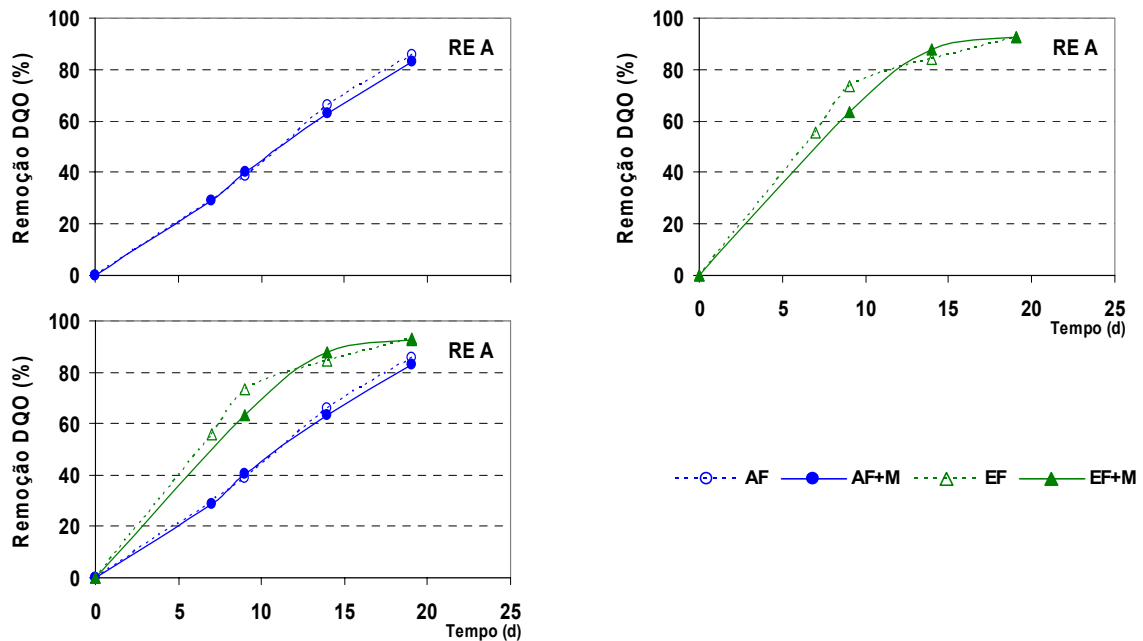


Figura 4.17- Remoção da DQO do afluente e efluente de refrigerante A, com adição de micronutrientes, tratados com lodo RE A (0,25 g STV/L)

Ao fim do experimento, observou-se o mesmo percentual de remoção da DQO (cerca de 85%), para o AF ao tanque de neutralização, com e sem adição de micronutrientes. Em relação ao EF do tanque de neutralização, o percentual foi de 93%, independentemente da adição de micronutrientes. Vale salientar que no tanque de neutralização há o ajuste de pH e a adição de macronutrientes. MARTÍNEZ et al. (2000) e YOUNG - HO et al. (2001), encontraram uma biodegradabilidade de 85 e 90%. Assim, os dados encontrados são semelhantes aos desses pesquisadores.

- **Lodo RE A com 1, 2 e 4 g STV/L tratando afluente e efluente do tanque de neutralização sem adição de micronutrientes**

A Figura 4.18 demonstra a conversão e remoção da DQO do afluente e efluente ao tanque de neutralização, utilizando lodo RE A com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L.

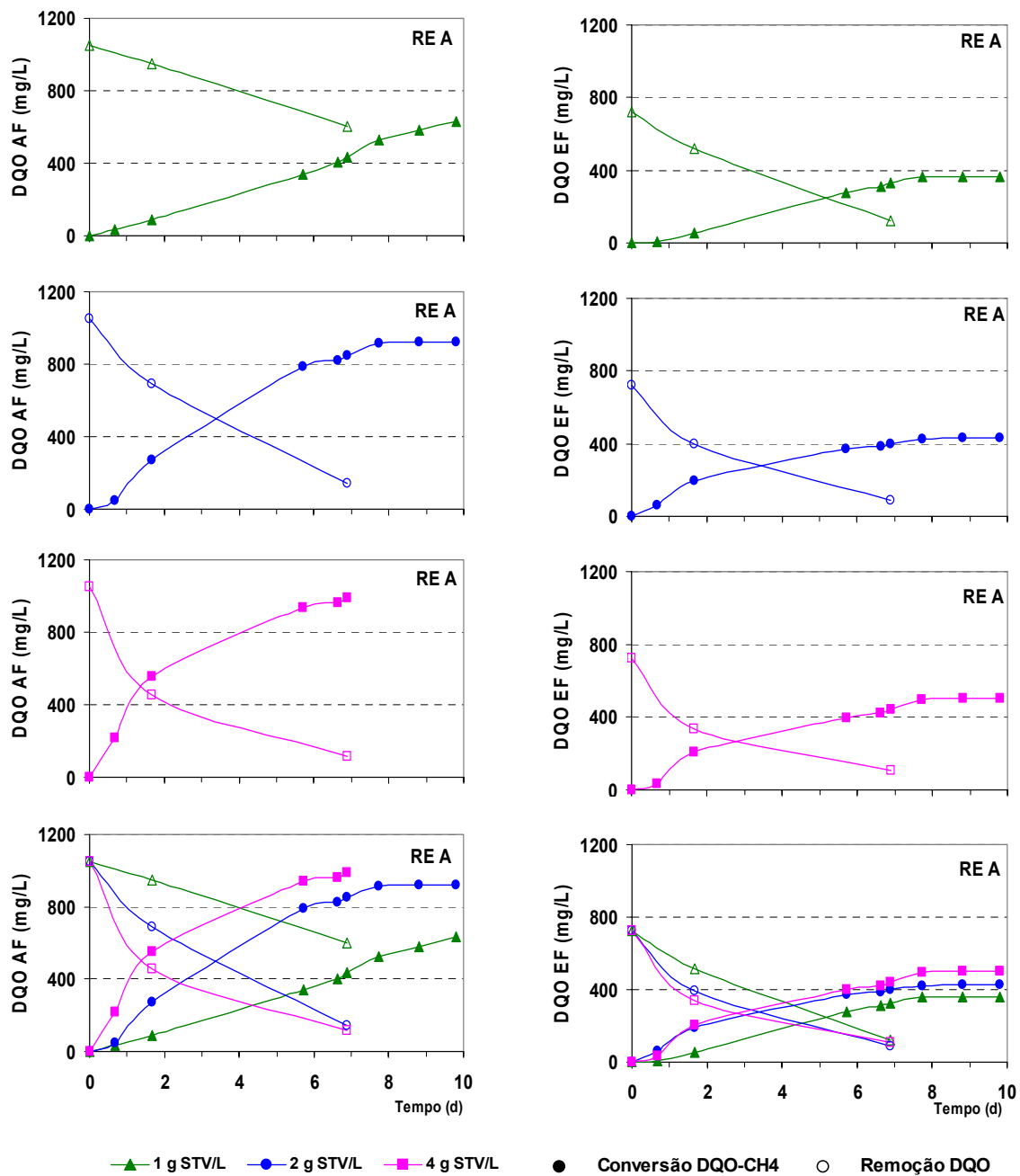


Figura 4.18- Conversão e remoção da DQO do afluente e efluente ao tanque de neutralização de refrigerante A, utilizando lodos RE A com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L, sem adição de micronutrientes.

A Figura 4.19 representa o percentual de remoção da DQO com lodo RE A com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L

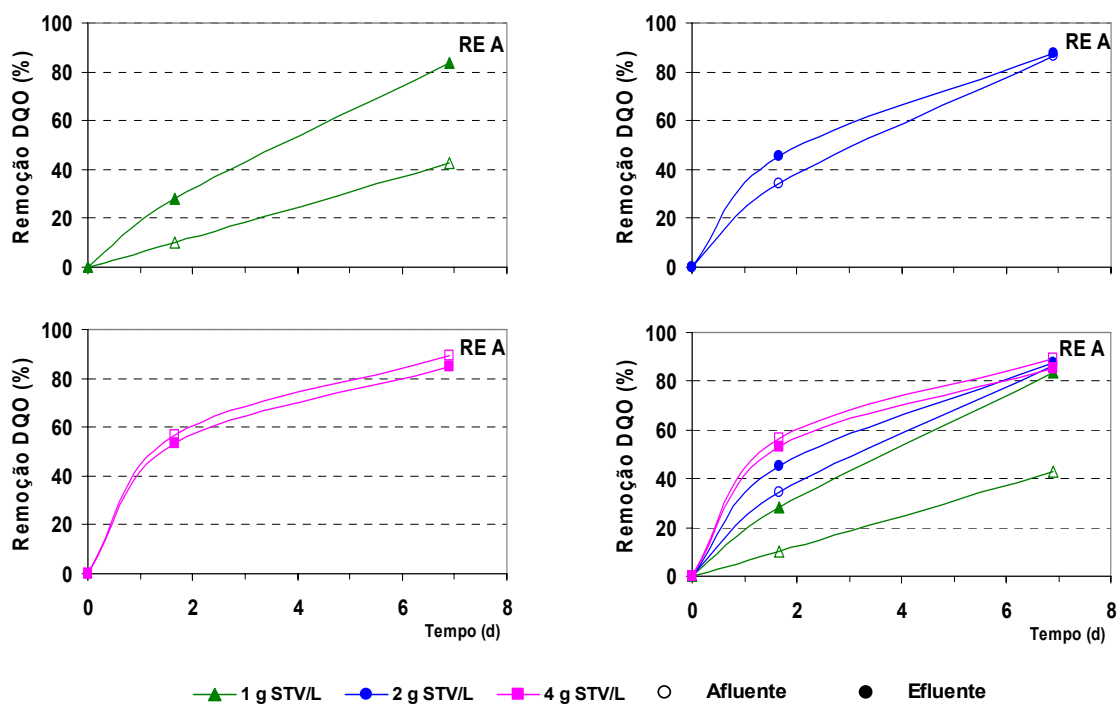


Figura 4.19- Percentual de remoção da DQO do afluente e efluente de refrigerante A com lodo RE A com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L

A biodegradabilidade para o afluente ao tanque de neutralização da indústria de refrigerante A, utilizando o lodo RE A com 1 g STV/L, ficou em torno de 43% da remoção da DQO. Para as demais concentrações (2 e 4 g STV/L), assim como para o efluente com 1 g STV/L, foi de aproximadamente 87%.

- **Lodo RM com 0,25 g STV/L tratando afluente e efluente ao tanque de neutralização com e sem adição de micronutrientes**

A Figura 4.20 mostra a variação da DQO e da fração convertida em metano, em função do tempo, com os lodos RM, tratando afluente e efluente do tanque de neutralização com e sem adição de micronutrientes, no laboratório.

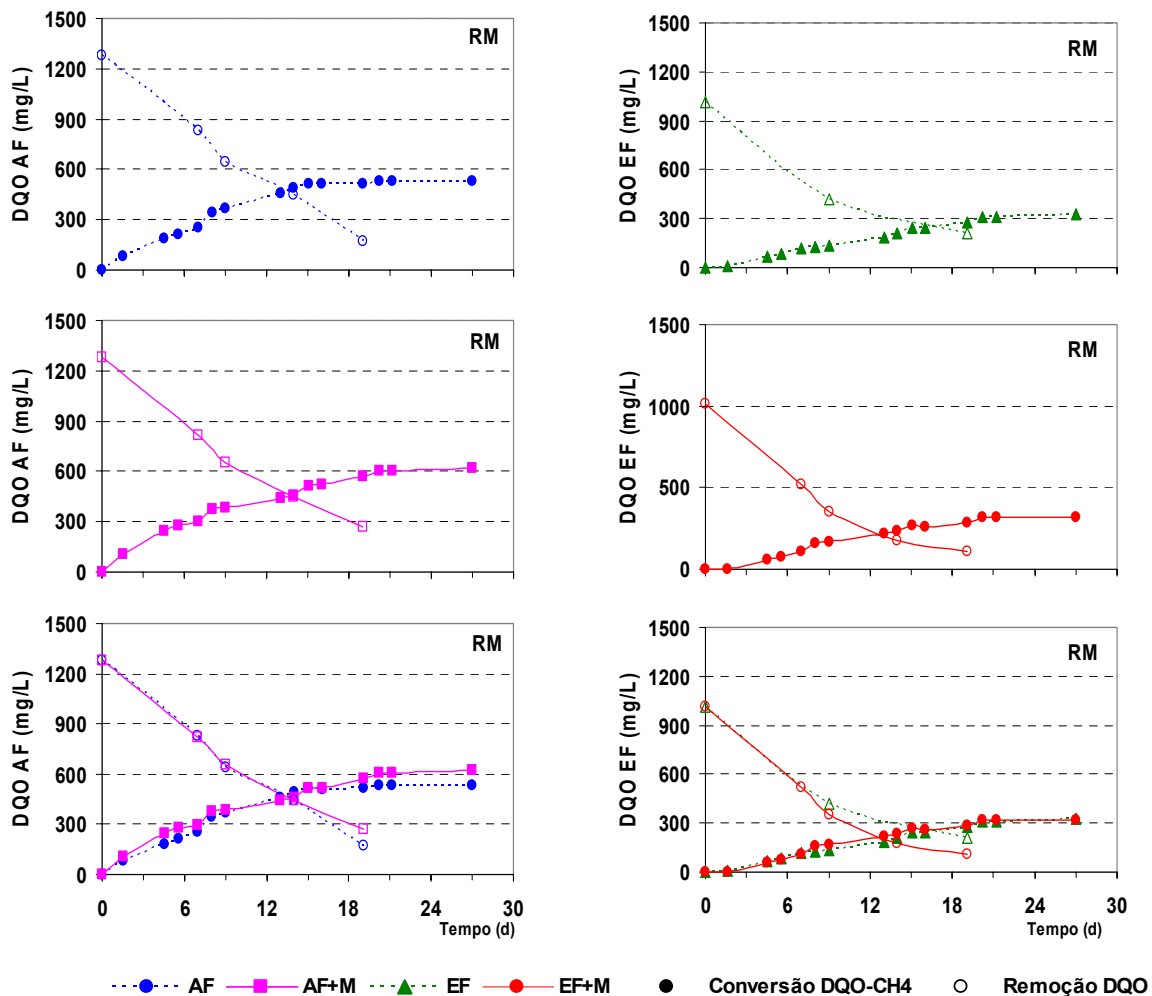


Figura 4.20 – Influência da adição de micronutrientes à biodegradabilidade dos afluente e efluente do tanque de neutralização de refrigerante A (AF, AF+M, EF e EF+M), usando lodo RM com 0,25 g STV/L.

No teste de biodegradabilidade da Figura 4.20, a DQO inicial do afluente ao tanque de neutralização foi de 1276 mg O₂/L e a final, sem adição de micronutrientes ficou em torno de 170 mg O₂/L. No entanto, com adição de micronutrientes, a DQO final foi de 270 mg O₂/L. Já para o efluente do tanque de neutralização a DQO inicial foi de 1017 mg O₂/L e a final de 200 mg O₂/L, sem adição de micronutrientes, e de 100 mg O₂/L com adição de micronutrientes.

A Figura 4.21 mostra a remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização de refrigerante A, com e sem adição de micronutrientes, tratados com lodo RM.

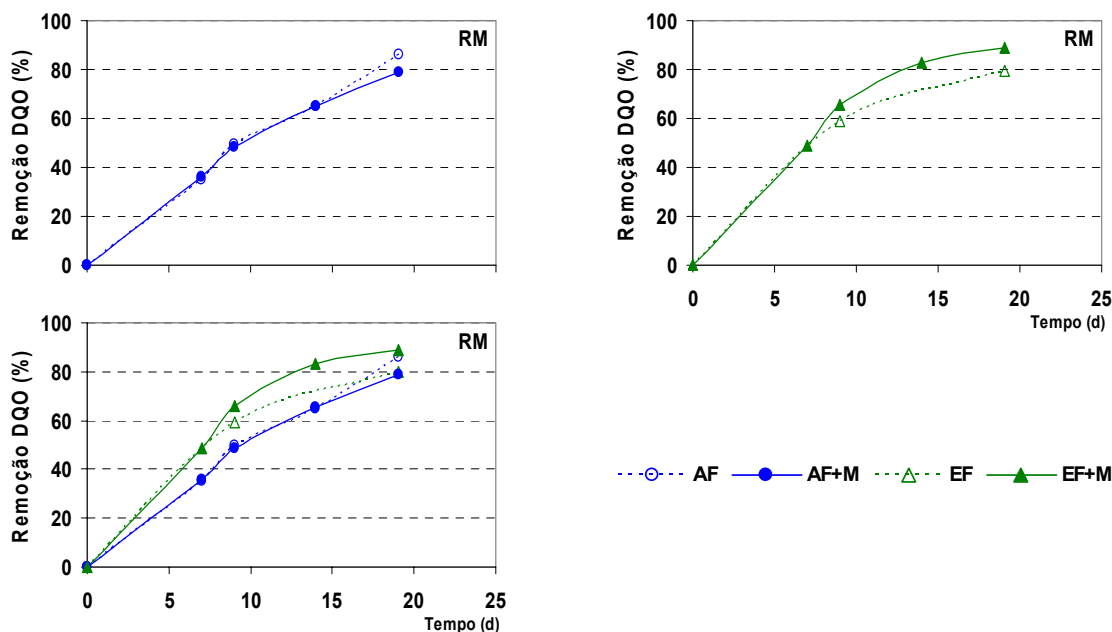


Figura 4.21- Remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização, com e sem adição de micronutrientes, tratados com lodo RM (0,25 g STV/L).

Em relação à degradação, praticamente não houve diferença significativa para o AF e EF ao tanque de neutralização, com e sem adição de micronutrientes, ficando em torno de 85%. Os resultados encontrados estão semelhantes aos dos autores (YOUNG-HO Et al. 2001; MARTINÉZ et al., 2000; AUSTERMANN et al, 1997).

- **Lodo RM com 1, 2 e 4 g STV/L tratando afluente e efluente do tanque de neutralização sem adição de micronutrientes**

A Figura 4.22 demonstra a influência da concentração do lodo para a remoção e conversão da DQO, com lodo RM com 1, 2 e 4 g STV/L, tratando afluente e efluente ao tanque de neutralização, respectivamente.

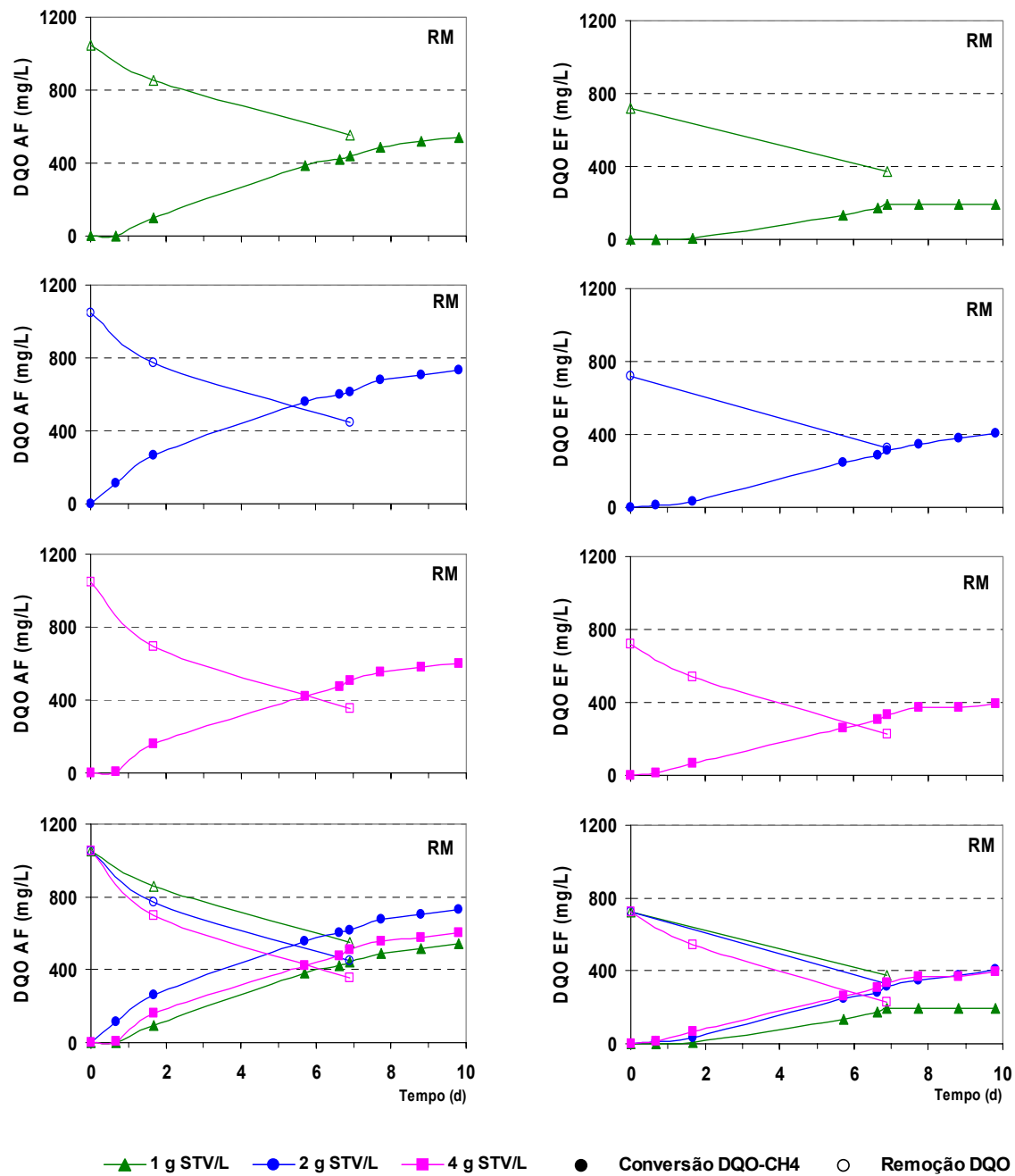


Figura 4.22- Influência da concentração do lodo para a remoção e conversão da DQO, com lodo RM, tratando afluente e efluente ao tanque de neutralização de refrigerante A, sem adição de micronutrientes.

A Figura 4.23 demonstra o percentual de remoção da DQO de refrigerante A, com lodo RM com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L

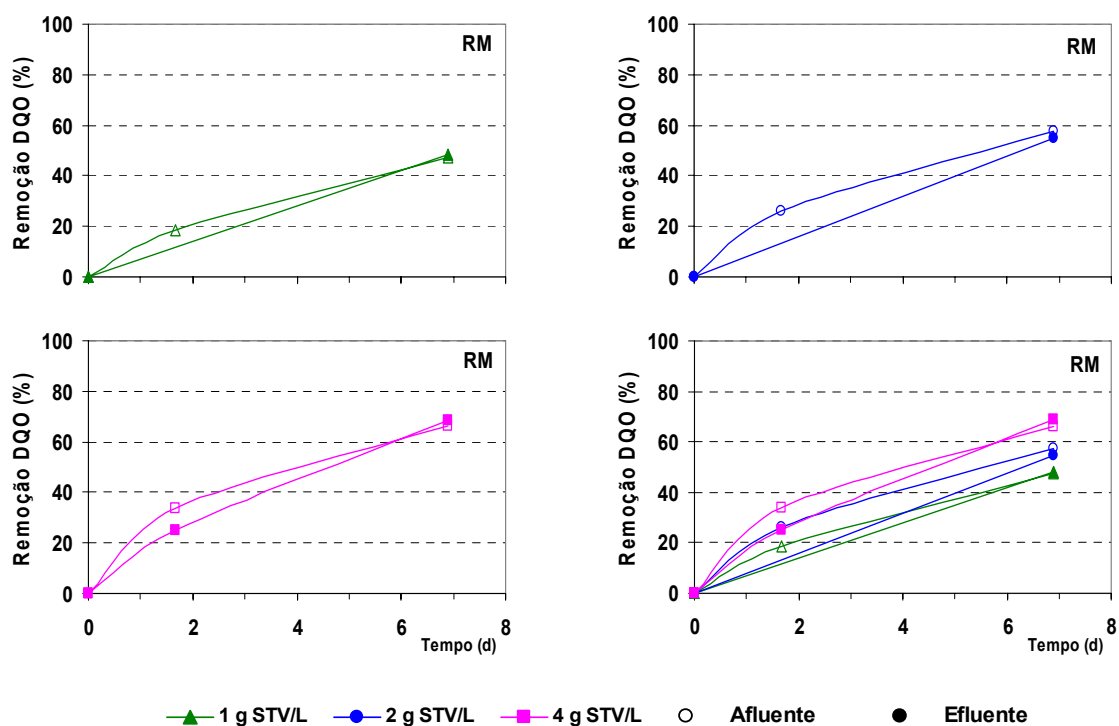


Figura 4.23- Influência da concentração do lodo para a remoção e conversão da DQO, com lodo RM, tratando afluente e efluente do tanque de neutralização de refrigerante A.

A máxima remoção da DQO foi aproximadamente 70% para o efluente do tanque de neutralização, com 4 g STV/L.

4.3.2- Efluente de indústria de refrigerante B

- **Lodo RE A com 1, 2 e 4 g STV/L, tratando afluente e efluente do tanque de neutralização**

A Figura 4.24 mostra a biodegradabilidade anaeróbia do afluente e efluente do tanque de neutralização da refrigerante B, tratados com lodo RE A, nas concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L.

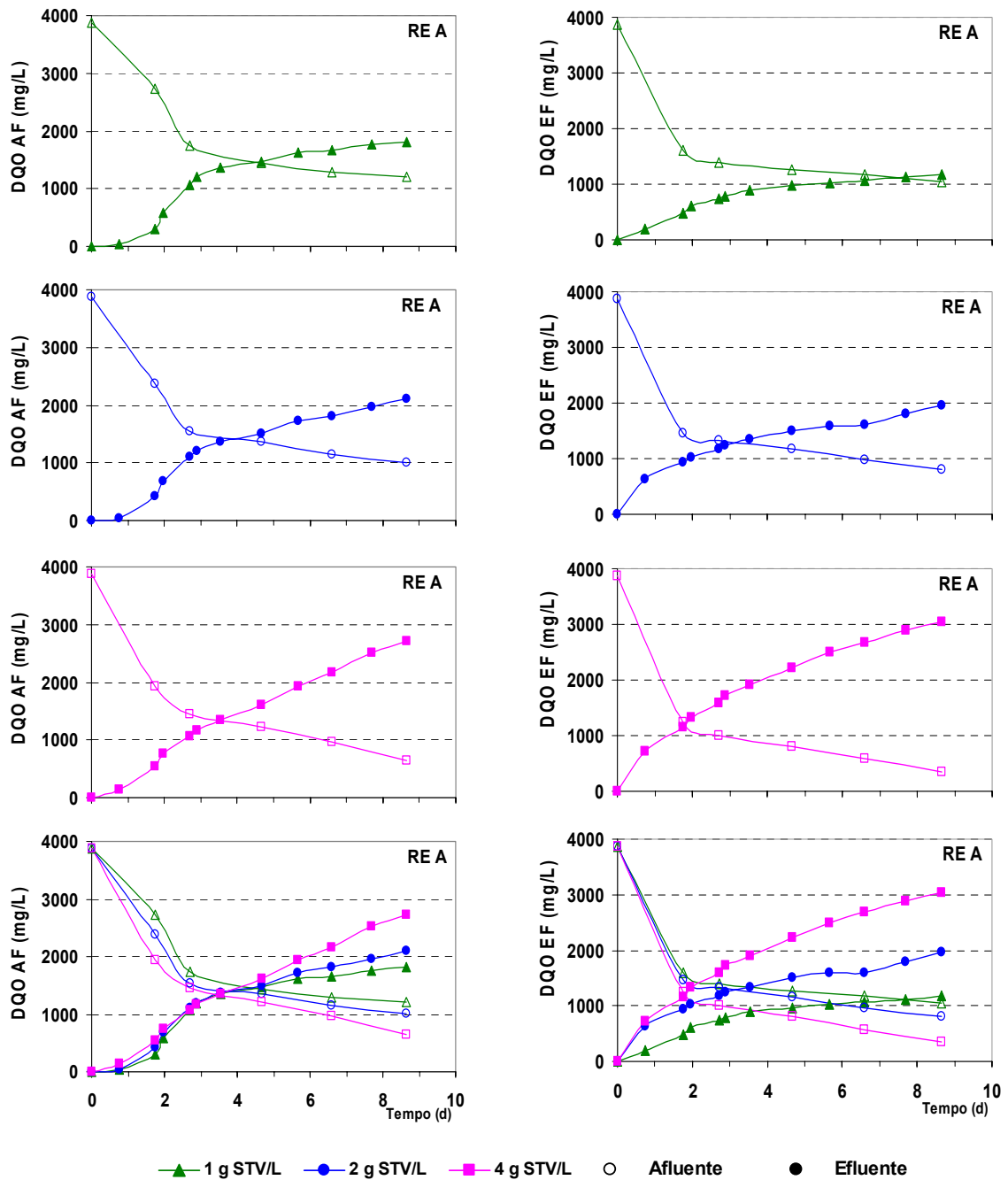


Figura 4.24- Biodegradabilidade anaer6bia do afluente e efluente do tanque de neutraliza77o de refrigerante B, tratado com lodo RE A, nas concentra77es de 1, 2 e 4 g STV/L.

A DQO inicial para o afluente e efluente do tanque de neutralização foi praticamente a mesma, cerca de 3880 mg O₂/L e a mínima final foi conseguida com a maior concentração de biomassa (4 g STV/L), ficando em aproximadamente 250 mg O₂/L, no efluente. O que indica que a adição de nutrientes e o ajuste do pH, favorecem a uma maior velocidade de remoção da DQO. A remoção da DQO, tanto no afluente como no efluente, foi diretamente proporcional à concentração de biomassa. No entanto, para as concentrações de 1 e 2 g DQO/L, praticamente não houve diferença na remoção final da DQO.

A remoção da DQO do afluente e efluente, em função da concentração de lodo RE A é apresentada na Figura 4.25.

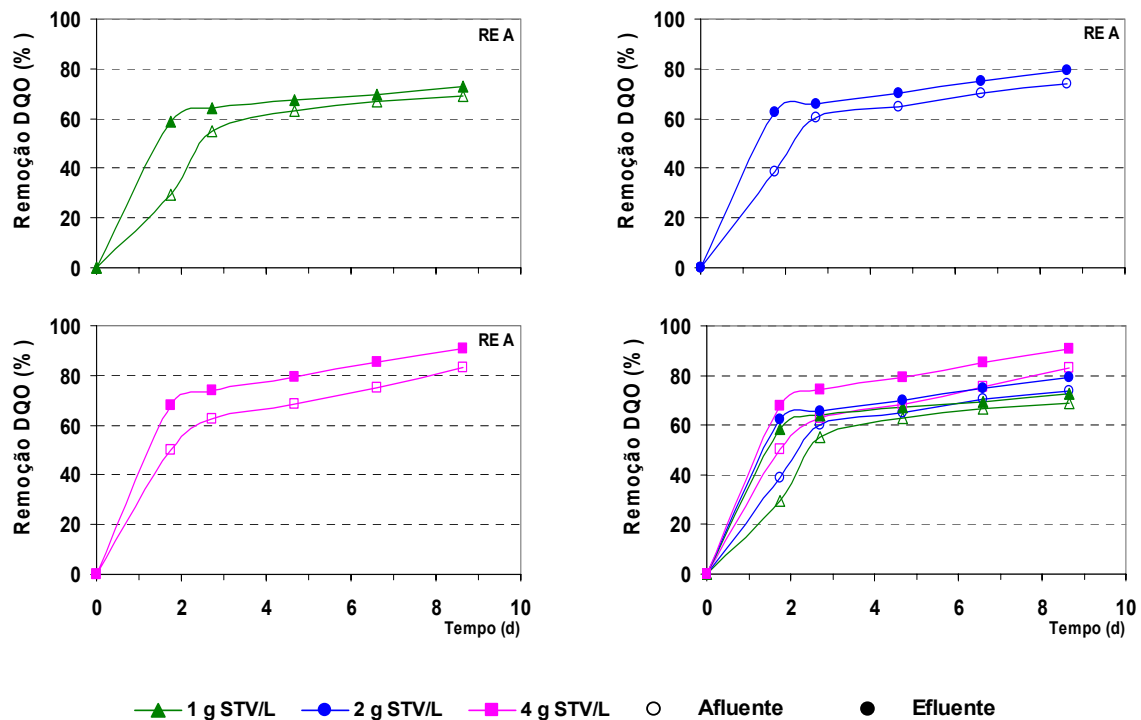


Figura 4.25- Remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização da refrigerante B, em função da concentração de lodo RE A.

A máxima remoção da DQO foi do efluente com 4 g STV/L (90%). Observa-se que o efluente obteve um percentual maior de remoção do que o afluente, pois no tanque de neutralização há o suplemento de N e P, pela indústria, além do ajuste do pH.

- Lodo RM com 1, 2 e 4 g STV/L, tratando afluente e efluente do tanque de neutralização

A Figura 4.26 apresenta a biodegradabilidade do afluente e efluente do tanque de neutralização, tratados com lodo RM, com as concentrações de biomassa de 1, 2 e 4 g STV/L.

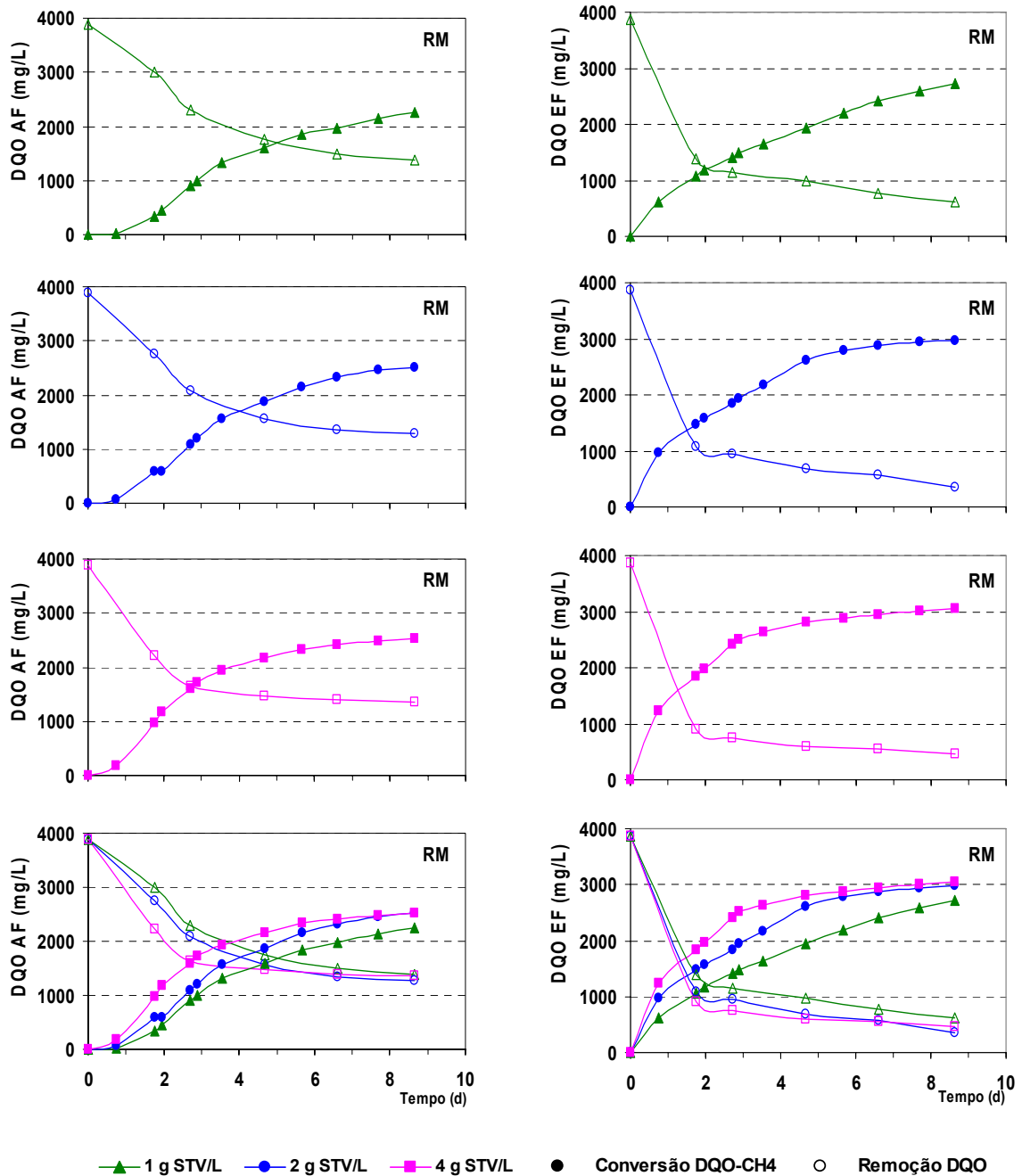


Figura 4.26- Biodegradabilidade anaeróbica do afluente e efluente do tanque de neutralização da refrigerante B, tratado com lodo RM, com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L.

O lodo RM com a concentração de 1 g STV/L, tratando o afluente do tanque de neutralização, teve uma DQO inicial de 3880 mg O₂/L e a final de aproximadamente 1280 mg O₂/L. No tratamento do efluente com 2 g STV/L, a DQO mínima ficou em torno de 350 mg O₂/L. A concentração de biomassa não influenciou na remoção final da DQO para o afluente. Já no efluente, só houve diferença para a concentração de 1 g STV/L.

A Figura 4.27 apresenta a remoção da DQO do afluente e efluente ao tanque de neutralização, tratado com lodo RM, com as concentrações de biomassa de 1, 2 e 4 g STV/L.

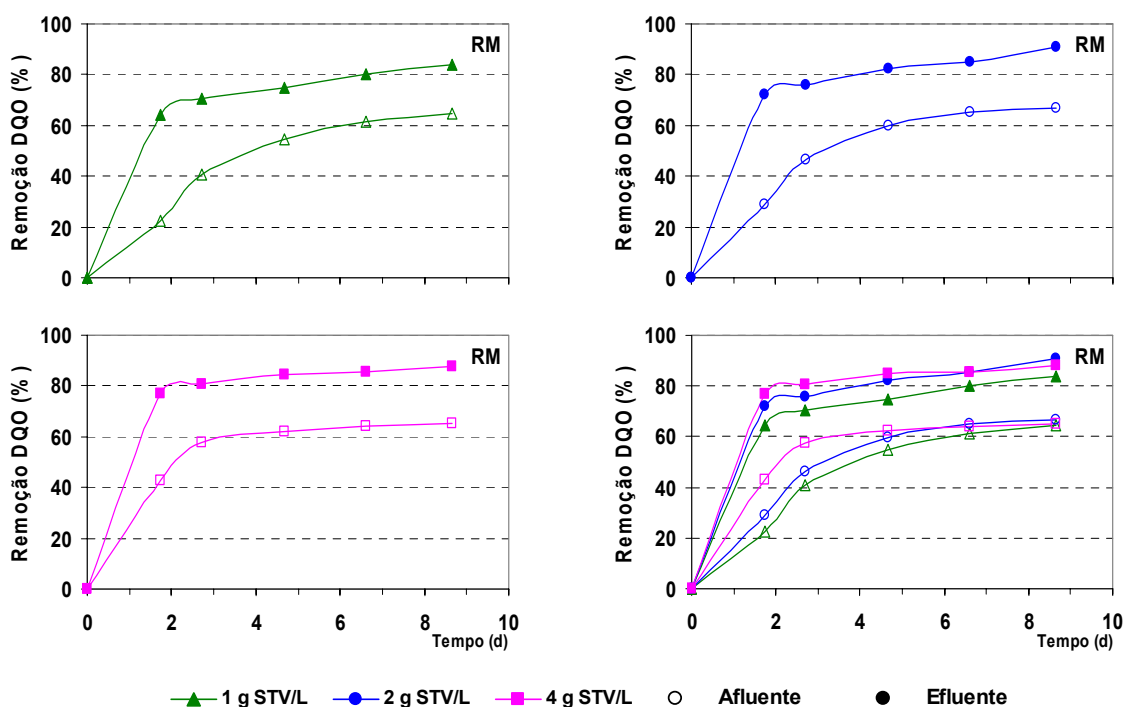


Figura 4.27 - Remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização, da refrigerante B, tratado com lodo RM, com as concentrações de biomassa de 1, 2 e 4 g STV/L.

O lodo RM, com as concentrações de 1, 2 e 4 g STV/L, tratando o afluente e o efluente do tanque de neutralização degradou 67% e 86% da DQO, respectivamente. Certamente esse acréscimo de remoção da DQO do efluente em relação ao afluente, deve-se à adição de nutrientes e ao ajuste de pH no tanque de neutralização.

4.3.3- Efluente de indústria de cervejaria C

Lodo RE A com 1, 2 e 4 g STV/L

A Figura 4.28 mostra a conversão e remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização, respectivamente, tratados com lodo RE A (1, 2 e 4 g STV/L).

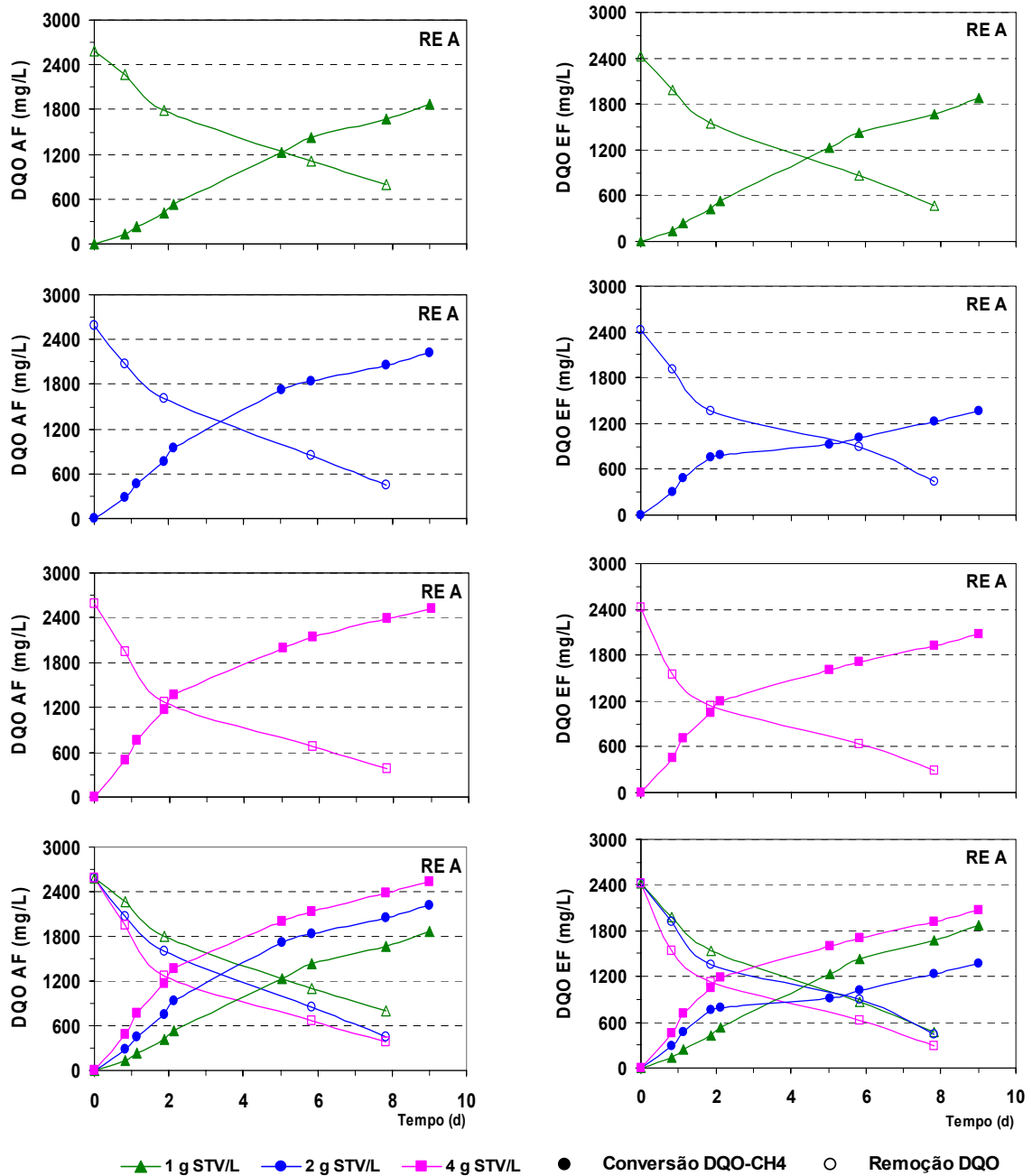


Figura 4.28 - Biodegradabilidade do afluente e efluente do tanque de neutralização da cervejaria C, tratado com lodo RE A com 1, 2 e 4 g STV/L.

O lodo RE A (4 g STV/L), removeu uma maior concentração de DQO do efluente do que do afluente. As concentrações de 1 e 2 g STV/L não apresentaram diferença para a remoção da DQO do efluente. Em relação ao afluente não houve diferença significativa para a remoção da DQO com as concentrações de 2 e 4 g STV/L.

A Figura 4.29 apresenta o percentual de remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização.

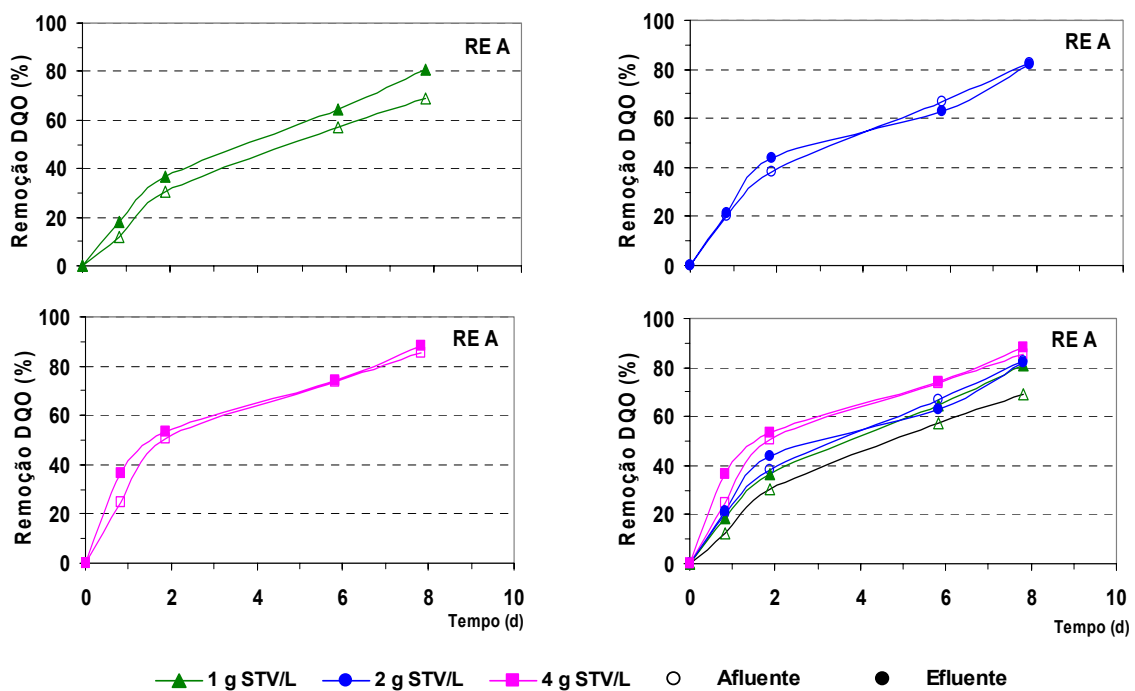


Figura 4.29 - Percentual de remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização da cervejaria C, tratados com lodo RE A com 1, 2 e 4 g STV/L.

O maior percentual de remoção foi com a concentração de 4 g STV/L, tratando o efluente (83%) e o menor foi com a menor concentração de lodo RE A (1 g STV/L), tratando o afluente (70%). A variação da concentração do lodo não apresentou diferença na remoção da DQO do afluente e efluente, exceto, com a concentração de 1 g STV/L, tratando o afluente.

- Lodo RM com 1, 2 e 4 g STV/L

A Figura 4.30 apresenta a conversão e remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização da cervejaria C, tratados com 1, 2 e 4 g STV/L do lodo RM.

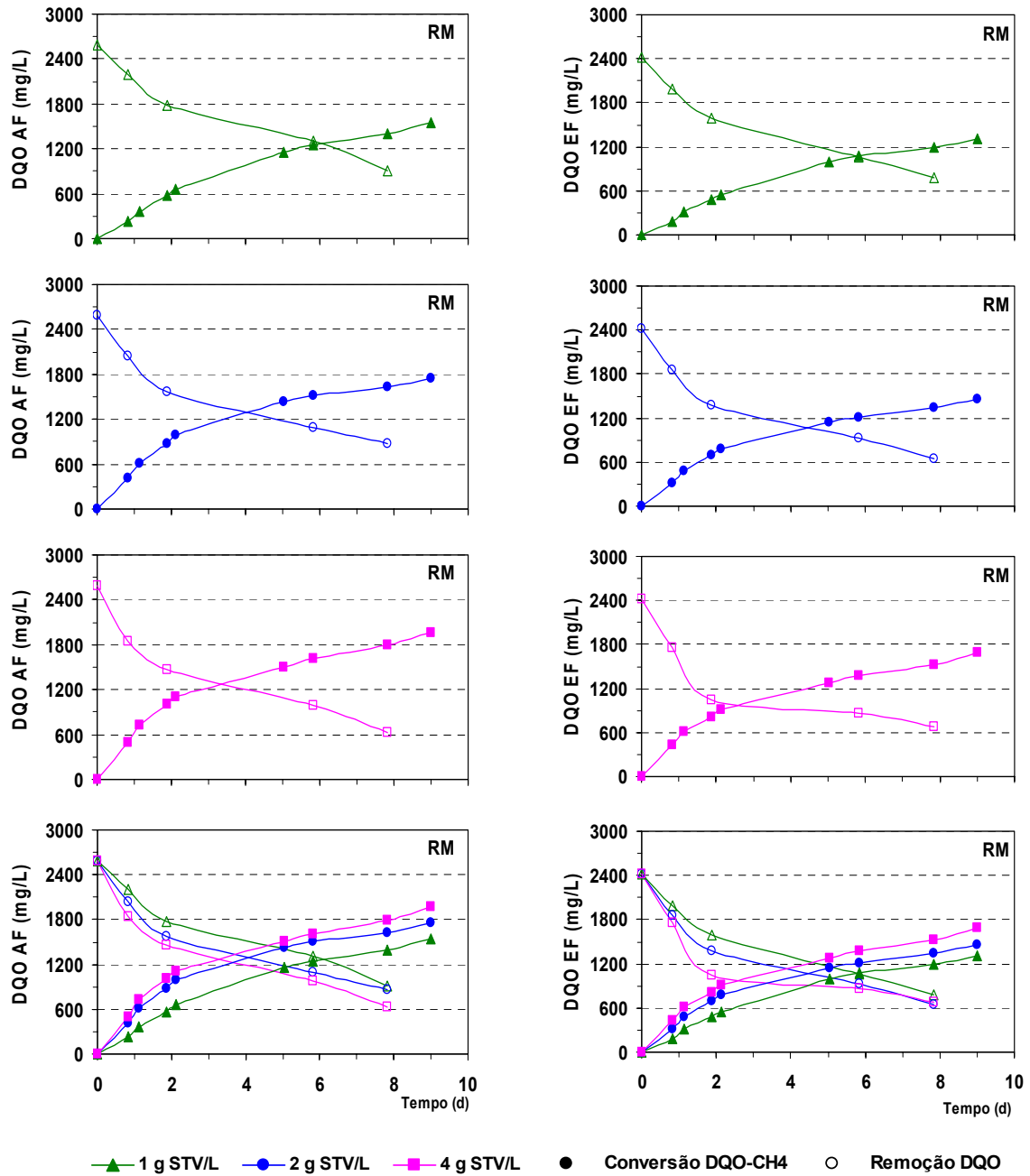


Figura 4.30- Biodegradabilidade do afluente e efluente do tanque de neutralização da cervejaria C, tratado com lodo RM com 1, 2 e 4 g STV/L.

A presença de nutrientes e o ajuste do pH, no tanque de neutralização, não influenciaram na remoção final da DQO, quando o afluente e o efluente foram submetidos à concentração de lodo de 4 g STV/L. Novamente, observa-se que houve uma proporcionalidade direta entre a concentração de lodo e a remoção de DQO tanto do afluente quanto do efluente.

A Figura 4.31 apresenta o percentual de remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização, tratados com lodo RM com 1, 2 e 4 g STV/L.

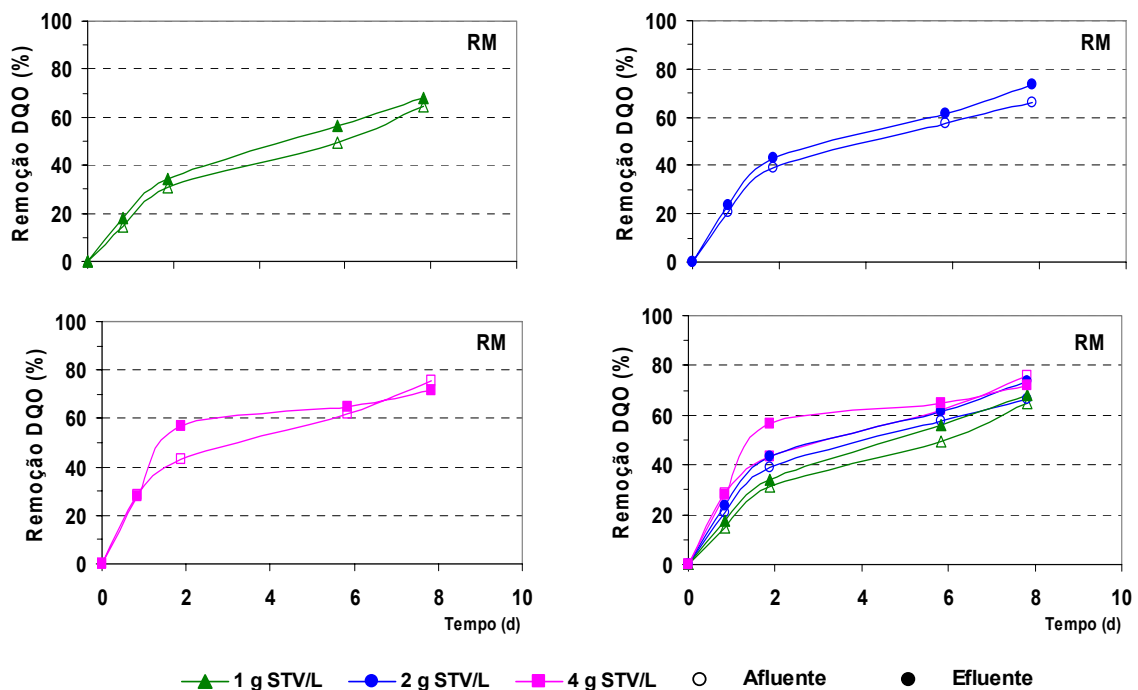


Figura 4.31 Remoção da DQO do afluente e efluente do tanque de neutralização da cervejaria C, tratado com lodo RM com 1, 2 e 4 g STV/L.

O maior percentual de remoção da DQO foi 76%, com 4 g STV/L do lodo tratando o afluente ou efluente, independentemente. A remoção variou entre 66 e 76%, sendo diretamente proporcional à concentração de lodo.

4.3.4. Engarrafadora de aguardente D

Lodos RE A, RM e UA com 2 e 4 g STV/L

A Figura 4.32 demonstra a remoção e conversão da DQO do efluente do tanque de neutralização tratado com lodos RE A, RM e UA com 2 e 4 g STV/L.

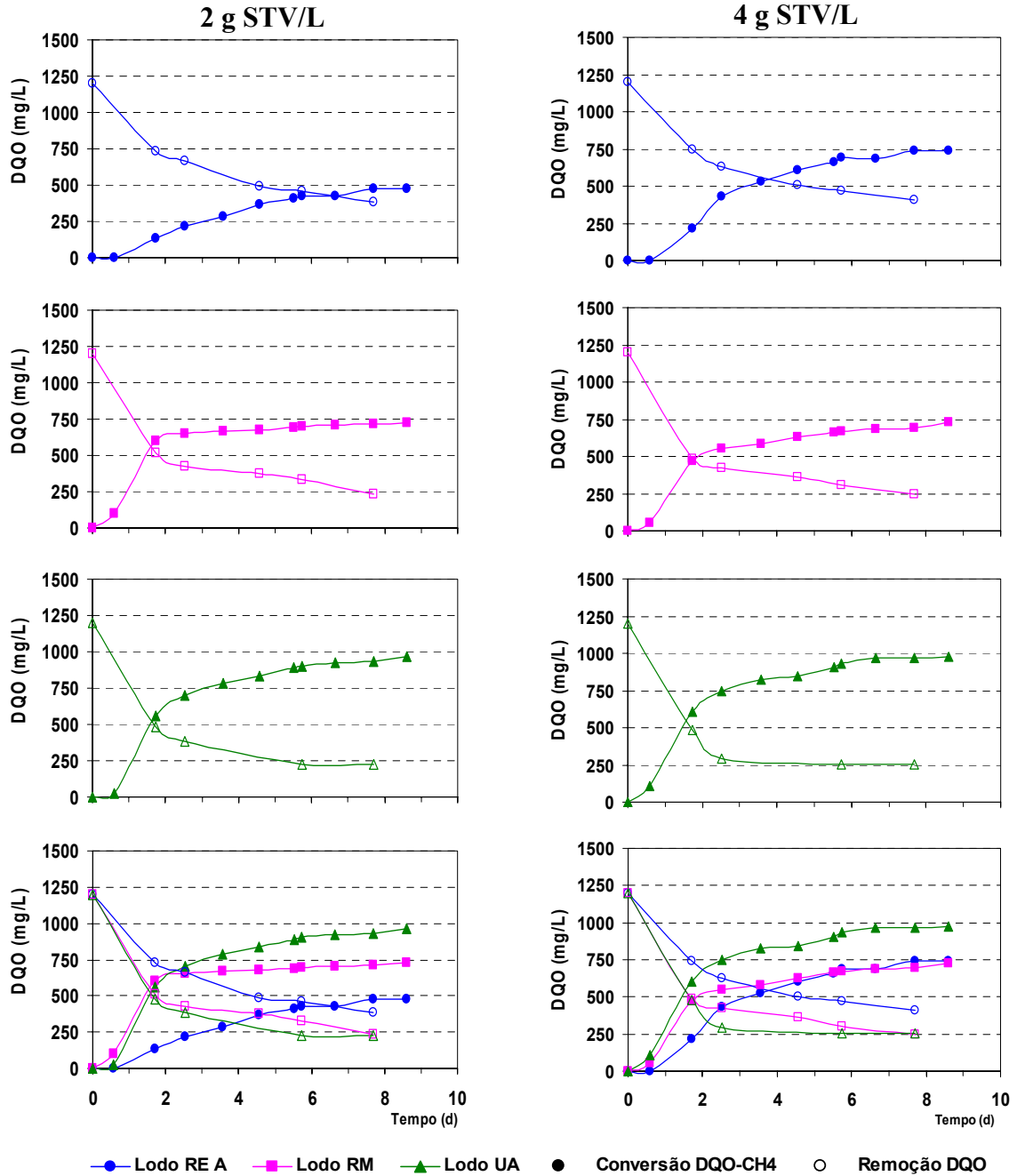


Figura 4.32- Remoção e conversão da DQO do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente D, tratado com lodos RE A, RM e UA com 2 e 4g STV/L.

A concentração de DQO ao fim do 8º dia foi a mesma para o efluente tratado com lodos RM e UA (250 mg/L), independentemente da concentração do lodo. Já para a conversão da DQO-CH₄, o lodo UA produziu uma maior concentração de metano. Porém, ao de duplicar a concentração dos 3 lodos (2 g STV/L para 4 g STV/L), houve um aumento na velocidade de degradação da DQO, pois o maior decaimento com 2 g STV/L foi em 5 dias, ao passo que com 4 g STV/L, em 3 dias.

A Figura 4.33 apresenta o percentual de remoção da DQO do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente D, tratado com lodos RE A, RM e UA com 2 e 4 g STV/L.

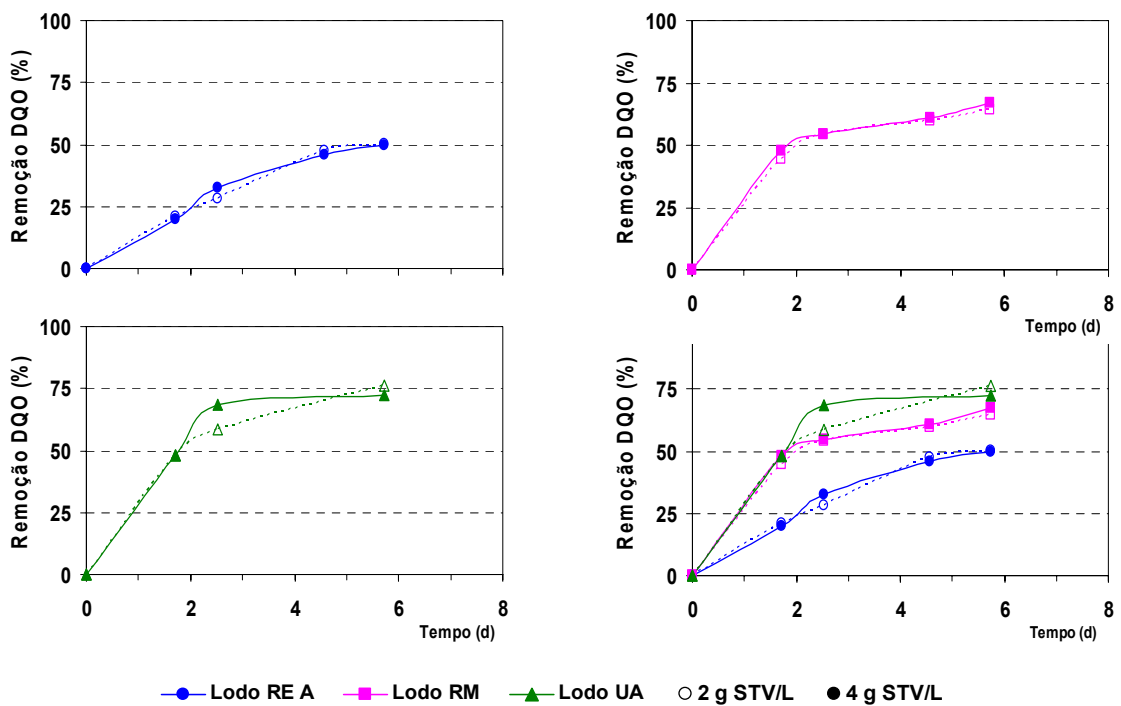


Figura 4.33- Percentual de remoção da DQO do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente D, tratado com lodos RE A, RM e UA com 2 e 4g STV/L.

A remoção da DQO foi menor com lodo RE A (50%), e com o lodo UA obteve a máxima remoção, cerca de 75%, independentemente da concentração do lodo (2 ou 4 g STV/L). A variação da concentração dos 3 lodos utilizados não apresentou diferença para a

remoção da DQO. Possivelmente, o aumento da eficiência na remoção da DQO pelo lodo UA, deve-se ao fato de que o mesmo trata produtos alcoólicos. Por esse motivo, os microrganismos estão mais adaptados ao efluente (substrato).

4.3.5. Engarrafadora de aguardente E (AE)

- Lodo RE A com 2 e 4 g STV/L

A Figura 4.34 apresenta a remoção e conversão da DQO do efluente do tanque de neutralização tratado com lodo RE A com 2 e 4 g STV/L.

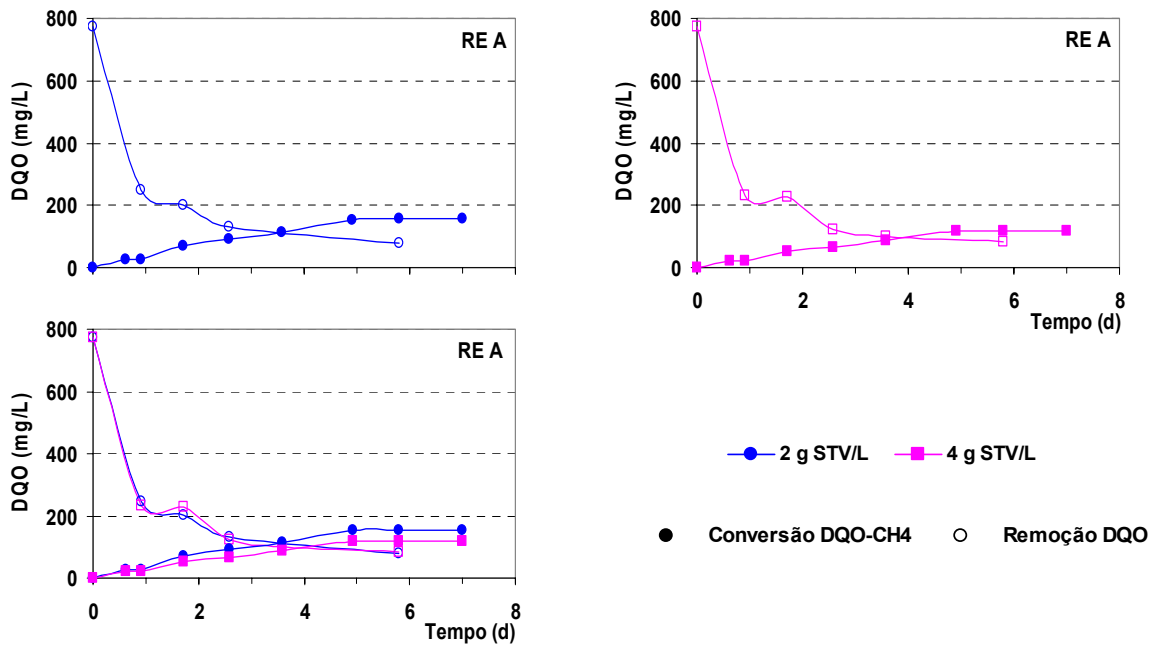


Figura 4.34- Remoção e conversão da DQO do efluente do tanque de neutralização engarrafadora de aguardente E, tratado com lodo RE A com 2 e 4 g STV/L.

Aparentemente a velocidade de degradação da DQO foi a mesma para as concentrações de lodo de 2 e 4 g STV/L, resultando, ao fim do experimento, em 85 mg DQO/L.

- **Lodo RM com 2 e 4 g STV/L**

A Figura 4.35 apresenta a remoção e conversão da DQO do efluente do tanque de neutralização tratado com lodo RM com 2 e 4 g STV/L.

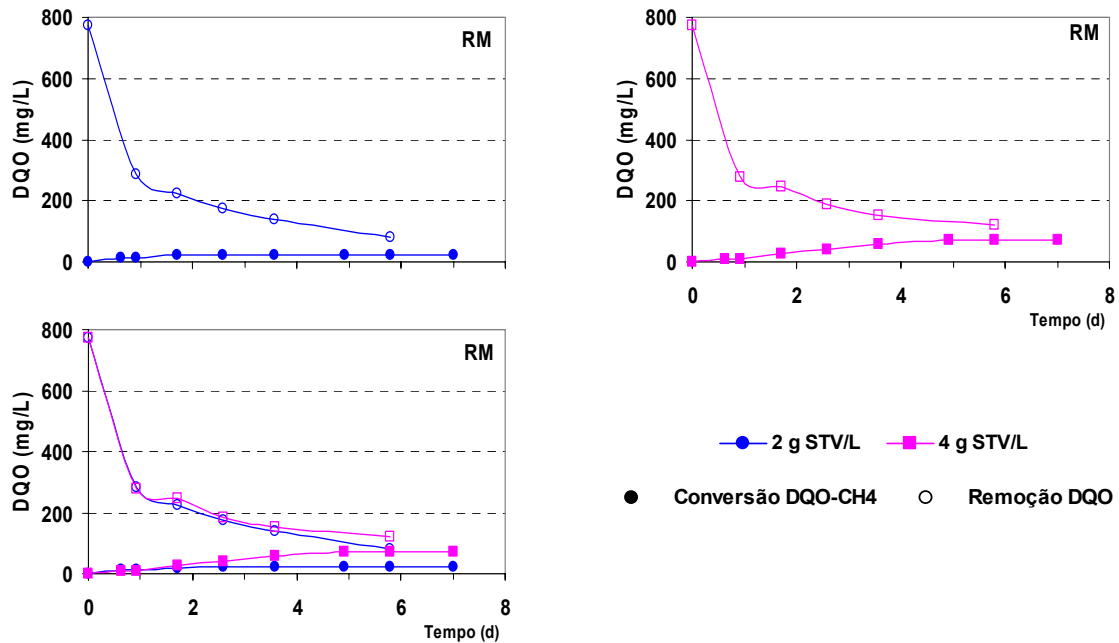


Figura 4.35- Remoção e conversão da DQO do efluente do tanque de neutralização da engarrafadora de aguardente E, tratado com lodo RM com 2 e 4 g STV/L.

A DQO inicial foi de 773 mg/L e a final, para o lodo com 2 g STV/L foi de 82 mg DQO/L, enquanto que para a concentração de 4 g STV/L, de 120 mg DQO/L.

A Figura 4.36 apresenta o percentual de remoção da DQO do efluente do tanque de neutralização, tratado com lodos RE A e RM com 2 e 4 g STV/L

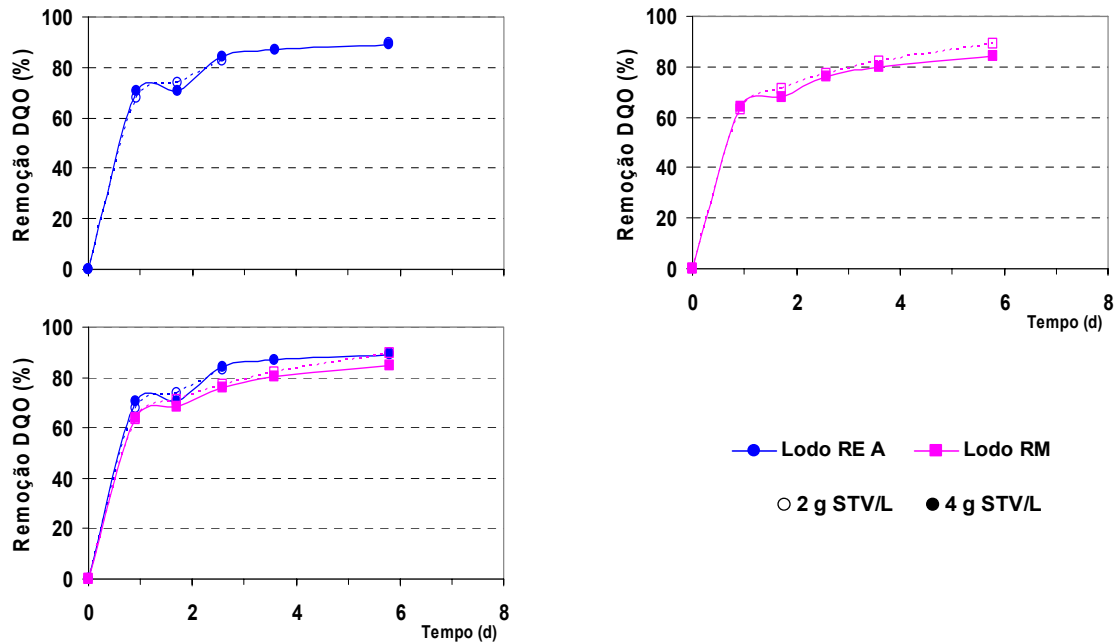


Figura 4.36- Percentual de remoção da DQO do efluente ao tanque de neutralização, engarrafadora de aguardente E, tratado com lodos RE A e RM com 2 e 4 g STV/L.

Os lodos RE A com 2 e 4 gSTV/L e o RM com 4 g STV/L removeram o mesmo percentual de DQO (90 %). O lodo RM com 2 g STV/L removeu 84 % da DQO.

4.3.6. Indústrias de Refrigerante A e B (RA e RB), Cervejaria C (CC) e Engarrafadoras de Aguardente D e E (AD e AE) - Teste estático.

A comparação da biodegradabilidade do efluente do tanque de neutralização, das indústrias de refrigerantes A e B (RA e RB), cervejaria C (CC) e engarrafadoras de aguardente D e E (AD e AE), usando 2 e 4 g STV/L dos lodos RE A e RM, é ilustrada na Figura 4.37.

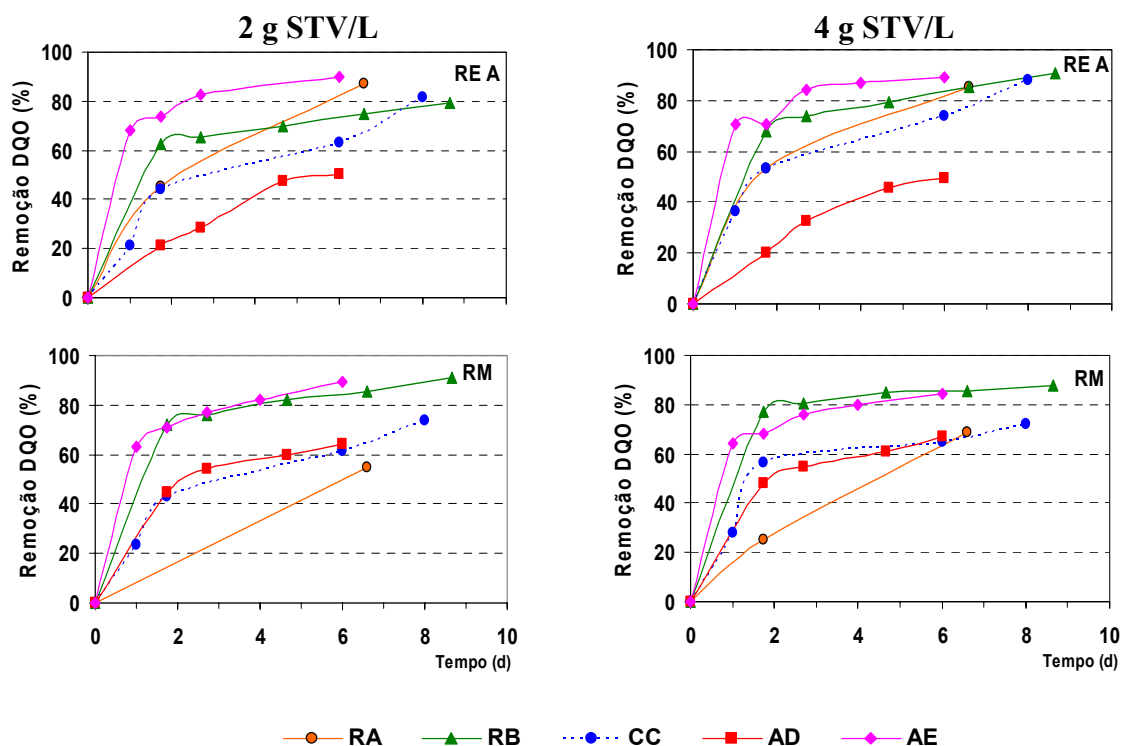


Figura 4.37- Comparação da biodegradabilidade dos efluentes do tanque de neutralização, das indústrias de refrigerantes A e B, cervejaria C e engarrafadoras de aguardente D e E, usando 2 e 4 g STV/L dos lodos RE A e RM.

O lodo RE A, ao tratar os efluentes da refrigerante B (RB) e da aguardente E (AE), removeu cerca de 90% da DQO, independentemente da concentração do lodo, se 2 ou 4 g STV/L. A concentração também não foi significativa para a remoção da DQO do efluente da aguardente D (AD), resultando em 50%. Apesar desta remoção ter sido baixa, BELTRAN *et al.* (1999) e TORRES *et al.* (2000) dizem que o resíduo da cachaça possui compostos orgânicos tais como os lignocelulósicos (possuem uma baixa biodegradabilidade) e os fenóis (compostos orgânicos recalcitrantes e inibidores para os microrganismos), que causam a inibição da digestão.

Ao duplicar-se a concentração de lodo RE A para 4 g STV/L, no entanto, houve um aumento no percentual de remoção da DQO dos efluentes provenientes da refrigerante A (RA) e da cervejaria C (CC), obtendo-se uma remoção máxima de 85 e 88%, respectivamente.

Para todos os efluentes das indústrias, exceto o da engarrafadora D, quando tratados com lodo RE A, a remoção foi semelhante à encontrada para Cervejaria (75 a 85%), pelos autores: AUSTERMANN *et al.*, 1997; MARTINÉZ *et al.*, 2000; YOUNG – HO *et al.*, 2001.

A remoção da DQO com o lodo RM foi de aproximadamente 90, 72, 65 e 87 % para as indústrias de refrigerantes B, cervejaria e engarrafadoras D e E, independentemente da concentração do lodo. No entanto, para a indústrias de refrigerantes A, a remoção foi de 55 e 69 %, para as concentrações de 2 e 4 g STV/L, respectivamente. . Na indústria de refrigerante A, a remoção foi maior com o lodo que trata o seu esgoto (lodo RE A). O que pôde também ser observado com a degradação do efluente da engarrafadora D quando usou o lodo de usina de açúcar (lodo UA), o qual está adaptado ao tratamento de destilados alcoólicos, a remoção da DQO foi de 76 e 72%, com as concentrações de 2 e 4 g STV/L, respectivamente. Constatando-se assim que, a adaptação do lodo ao efluente favorece a uma maior biodegradabilidade.

A remoção da DQO encontrada com o lodo RM, está de acordo com a estimada pelos autores citados no parágrafo acima, exceto para o efluente da indústria de refrigerantes A, tratado com 2 g STV/L (55%). Mesmo com a deficiência dos nutrientes, segundo HENZE E HARREMÖES (1983), que estimaram que a taxa mínima teórica DQO:N:P no substrato é de 100:5:2; os lodos RM e RE A com 4 g STV/L, obtiveram uma excelente remoção da DQO dos efluentes da refrigerantes A e B (RA e RB), cervejaria C (CC) e aguardente E (AE), ficando entre 67 e 90%, excetuando-se o lodo RE A tratando o efluente da aguardente D que apresentou uma remoção de somente 50% .

4.3.7- Comparação entre os testes de biodegradabilidade anaeróbia, agitados e estáticos, do efluente de cervejaria C

Com a finalidade de se avaliar a eficiência da agitação para a remoção da DQO, foram realizadas duas séries de testes agitados e estáticos (Figura 4.38), com o efluente do tanque de neutralização, em épocas distintas. A agitação era feita por meio de agitador magnético. Os testes da 1ª série são denominados estático 1 e agitado 1. O estático 1 serviu de controle para o agitado 1, o qual ficava com agitação durante 1 hora e 5 horas em repouso. Da mesma forma que na 1ª série, o estático 2 serviu de controle para o agitado 2. Neste experimento, o agitado 2, ficava com agitação contínua (24 h/d).

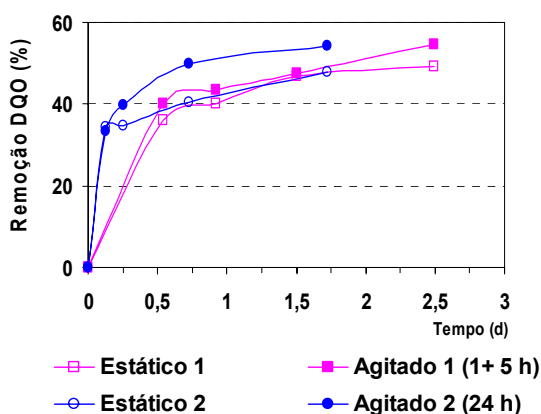


Figura 4.38 – Remoção da DQO da cervejaria em dois experimentos (1 e 2), com 2 g STV/L do lodo RM.

Na 1ª série (estático 1 e agitado 1), praticamente não houve diferença na remoção da DQO, ao longo do teste, obtendo-se, ao fim do teste, cerca de 50 e 55% de remoção da DQO, para o estático 1 e agitado 1, respectivamente. Com o teste agitado 2, também não houve diferença em relação ao estático 2, nas primeiras horas. No entanto, houve um pequeno aumento da remoção da DQO do agitado 2 em relação ao estático 2, após 20 horas do experimento; e essa diferença se manteve até o final, obtendo-se cerca de 55% para o agitado 2 e de 48% para o estático 2. Por outro lado, quando comparam-se os testes agitados (séries 1 e 2), a velocidade de degradação foi maior na 2ª série. Certamente por causa da agitação constante, a qual pode evitar problemas na difusão do substrato.

5.0- CONCLUSÕES GERAIS

5.1- Teste de AME dos lodos

A AME do lodo de cervejaria foi maior do que a do lodo de refinaria de milho. Possivelmente, o efluente de cervejaria possui uma maior quantidade de acetato em relação ao da refinaria de milho.

Obteve-se uma AME máxima, nos lodos granulares, quando se utilizou uma menor concentração de biomassa e maior de substrato. Com o aumento da concentração de lodo, provavelmente, ocorre problemas na transferência de massa devido à difusão do substrato através do leito de lodo, em virtude de o teste ser estático.

A AME do lodo RM permaneceu praticamente constante (0,8 g DQO-CH₄/ g STV.d), nas mesmas condições do teste, mesmo tendo estado acondicionado em geladeira a 4° C por um período de até 25 meses.

A máxima AME foi obtida com lodo granular de cervejaria na concentração de 0,25 g STV/L e 4 g DQO/L (1,74 g DQO-CH₄/ g STV.d). Já para a concentração de 4,5 g STV/L do mesmo lodo com 2 g DQO/L, a atividade foi de 0,11 g DQO-CH₄/ g STV.d.

O teste de AME mostrou ser um método barato e eficaz, o que é importante para o nosso laboratório.

5.2- Teste de biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes de indústrias de bebidas

A adição de micronutrientes ao afluente e efluente, no laboratório, da indústria de refrigerantes A não apresentou diferença significativa na remoção da DQO, tornando-se

desnecessária para os demais testes nas mesmas condições;

As análises de pH dos efluentes contidos nas garrafas de soro mostraram que o mesmo permaneceu estável devido a sua boa capacidade de tamponamento;

A remoção da DQO dos efluentes das indústrias de refrigerantes A e B, cervejaria C e engarrafadora E, variou entre 83 e 90%, quando tratados com lodo RE A, independentemente da concentração do lodo. Para a engarrafadora D, no entanto, a remoção foi de 50%.

A remoção da DQO do efluente da indústria de refrigerante A, foi maior com o lodo que trata o seu efluente (lodo RE A), resultando em 85%;

Para os afluentes da indústria de refrigerante B (RB) e da cervejaria C (CC) tratados com lodo RE A, a máxima remoção da DQO foi 85%.

A remoção da DQO do afluente e efluente da indústria de refrigerante B (RB) e cervejaria C (CC) foi maior para o lodo RE A, quando comparados com os demais, apesar de sua AME máxima (0,25 g DQO-CH₄ /g STV.d) ser menor do que a do lodo RM (0,37 g DQO-CH₄/g STV.d);

A remoção da DQO com o lodo RM foi de aproximadamente 90, 72, 65 e 87 % para as indústrias de refrigerante B, cervejaria C e engarrafadoras D e E, respectivamente, independentemente da concentração do lodo. No entanto, para a indústria de refrigerantes A, a remoção foi de 55 e 69 %, para as concentrações de 2 e 4 g STV/L, respectivamente.

Para os afluentes da indústria de refrigerante B (RB) e da cervejaria C (CC) tratados com lodo RM, a máxima remoção da DQO foi 76%.

Nos testes de biodegradabilidade anaeróbia realizados com agitação (agitado 1 e 2), a influência da agitação não foi significativa para remoção da DQO.

Mesmo com deficiência dos nutrientes, os lodos RE A e RM com 4 g STV/L, obtiveram uma excelente remoção da DQO dos efluentes das indústrias de refrigerante A e B (RA e RB), cervejaria C (CC) e aguardente E (AE), ficando entre 67 e 90%. Para o efluente da aguardente D tratado com o lodo RE A, a remoção foi de somente 50%.

A biodegradabilidade do efluente da engarrafadora D foi maior quando ele foi tratado com o lodo UA (76 e 72%), com as concentrações de 2 e 4 g STV/L, respectivamente. Já com os lodos RE A e RM, foi de 50 e 65%, respectivamente

6.0- SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS

Tendo em vista os resultados apresentados ao longo da dissertação seguem abaixo sugestões para novas pesquisas:

- A análise de AME poderá ser complementada com diferentes concentrações de lodo anaeróbios das quatro indústrias, em futuras pesquisas, com a finalidade de se obter a AME máxima maximorum.
- Para que se consiga uma maior reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados nas análises dos gases produzidos pelos microrganismos anaeróbios, deve-se fazer a sua caracterização por meio de cromatografia gasosa;
- Deve-se injetar nitrogênio nas garrafas de soro, em testes de AME e de biodegradabilidade, para que se obtenha uma atmosfera livre de oxigênio, e assim diminuir possíveis erros experimentais, melhorando o balanço de massa no sistema;
- Pode-se complementar o estudo de biodegradabilidade e de caracterização dos efluentes das indústrias de Pernambuco, separando-as por bacia hidrográfica e propor um plano de gerenciamento e sugestão de um melhor tratamento para seus efluentes;
- A tecnologia anaeróbia já está consolidada na América Latina, portanto é importante que possa se estabelecer uma padronização para medir a atividade metanogênica e a biodegradabilidade anaeróbia dos efluentes. Com isso, poderão ser comparados, sobre a mesma base, os resultados de pesquisas dos diferentes países, havendo uma troca de experiências para um maior desenvolvimento dessa tecnologia.

7.0- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALPHENAAR, A. Anaerobic granular sludge: characterization, and factors affecting its functioning. Dissertation (PH.D). Wageningen Agricultural University - Wageningen, The Netherlands. 1994.
2. ANNACHHATRE, A. P. Anaerobic treatment of industrial wastewaters. Resources, conservation and recycling. n. 16, p. 161-166, 1996.
3. APHA-AWWA-WEF. Standard methods for examination of water and wastewater. 19 th edition, Washington. DC. 1998.
4. AUSTERMANN-HAUN, U.; KARL-HEIN, R. Two examples of anaerobic pre-treatment of wastewater in the beverage industry. Wat. Sci. Tech. n. 36, v. 2-3, p. 311-31. 1997.
5. ARAYA, P., AROCA, G.; CHAMY, R. Anaerobic treatment of effluents from na industrial polymers synthesis plant. Waste Management. n. 19, p. 141- 146, 1999.
6. BARKER, J. D.; MANNUCCHI, G. A.; SALVI, S. M. L.; STUCKEY, D. C. Characterization of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents. Wat. Res. v. 33, n. 11, p. 2499-2510, 1999.
7. BARKER, D. J.; STUCKEY, D. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. Wat. Res. v. 33, n. 14, p.3063-3082, 1999.
8. BAUMANN, U.; MÜLLER, M. T. Determination of anaerobic biodegradability with simple continuous fixed-bed reactor. Water Res. v. 31, n. 6, p.1513–1517, 1997.

9. BELTRAN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; ÁLVAREZ, P. M. Wine distillery wastewater degradation. 2. Improvement of aerobic biodegradation by means of an integrated chemical (ozone)-biological treatment. J. Agric. Food Chem. v. 47, p. 3919-3924, 1999.
10. BIRCH, R. R.; BIVER, C.; CAMPAGNA, R.; GLEDHILL, W. E.; PAGGA, U.; STEBER, J.; REUST, H.; BONTINCK, W. J. Screening of chemicals for anaerobic biodegradability. Chemosphere. v. 19, n. 10 /11, p.1527-1550, 1989.
11. BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. CETESB: São Paulo, p. 219-231, 1993.
12. BORZACCONI, L.; LÓPEZ, I. Relevamiento de reactores anaerobios en América Latina, en digestión anaerobia. In: III TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES. Montevideo, Anais... octubre 1994.
13. CARVALHO, J. L.; PEREIRA, A. C. B.; VIEIRA, S. M. M. Determinação da atividade metanogênica específica para acompanhamento de processos anaeróbios de tratamento de efluentes. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Natal – RN, Anais..., p 721-730. 1993.
14. CHERNICHARO, C. A. L Reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 246 p.
15. CONAMA- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 20, 18 de junho de 1986. Classificação de corpos d'água. Diário Oficial da União, Brasília, 23 jan.1990.
16. CRAVEIRO, A. M., SOARES, H. M AND SCHMIDELL, W. Technical aspects and cost estimations for anaerobic systems treating vinasse and brewery/soft drink wastewater. Wat. Sci. Technol. v.18, p.123-134, 1986.

17. CRONIM, C.; LO, K. V. Anaerobic treatment of brewery using UASB reactors seeded with activated sludge. Bioresource Technology. v. 64, p.33-38, 1998.
18. DOLFING, J. Microbiological aspects of granular sludge. Dissertation (PH.D). Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands. 1987.
19. EREMEKTAR, G., KARAHAN-GUL, O.; GERMIRLI-BABUNA, F.; OVEZ, S.; UNER, H.; ORHON, D. Biological treatability of corn wet mill effluente. Wat. Sci. Technol. v. 45, n.12, p. 339-346, 2002.
20. FANG H. H. P.; GUOHUA, L.; JINFU, Z. Treatment of brewery effluent by UASB process. Journal of Environmental Engineering, ASCE. V.116, n. 3, p. 454-460, 1990.
21. FIEPE - FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE PERNAMBUCO. Site Oficial. Disponível em: <[http:// www.fiepe.org.br](http://www.fiepe.org.br)>. Acesso em: julho, 2003.
22. FIELD, J.; ALVAREZ, R. S.; LETTINGA, G. Ensayos anaeróbios. In: DEPURACION ANAEROBIA DE AGUAS RESIDUALES. Actas del 4º seminario D.A.A.R. Valladolid, España, p.53-75, 1988.
23. FLORENCIO, L. (1994). The fate of Methanol in anaerobic bioreactors. Ph.D. dissertation. Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands
24. FLORENCIO, L.; KATO, M. T. Perspectives of anaerobic treatment for domestic sewage in Recife Metropolitan Region. In: ANAEROBIC DIGESTION FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. Wageningem, The Netherlands. Anais... Wageningem, march 2001.
25. FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: III TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES. Montevideo, Anais... Montevideo, octubre 1994.

26. FORESTI, E.; FLORENCIO, L. VAN HANDEEL. A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Fundamentos do tratamento Anaeróbio. CAMPOS, J. R. (Coord). ABES: Rio de Janeiro – RJ, p 29-52, 1999.
27. FORESTI, E. Perspectives on anaerobic treatment in developing countries. Water Sci. Tech. v. 44, n.8, p. 141–148, 2001.
28. FRANKLIN, R. J. Full scale experiences with anaerobic treatment of industrial wastewater. In: ANAEROBIC DIGESTION FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. Wageningen, The Netherlands. Anais... Wageningen, march 2001.
29. GUERRERO, L.; ALKALAY, D.; KERA, M. (1996) Biodegradabilidad anaerobia de los efluentes residuales de una fábrica de chocolates. In: IV SEMINÁRIO – TALLER LATINO AMERICANO SOBRE TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES, Bucaramanga – Colômbia. Anais... Bucaramanga, noviembre 1996.
30. GUERRERO, L.; OMIL, F.; MENDEZ, R.; LEMA, M. Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. Wat. Res. v. 33, n.15, p. 3281-3290, 1999.
31. HENZE, M.; HARREMÖES, P. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors- a literature review. Water Sci. Tech. v. 15, p.1–101, 1983.
32. HIRATA, Y.S. Experiências e perspectivas do tratamento anaeróbio no Brasil. In: III TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES, Montevideo. Anais... Montevideo, octubre 1994.
33. INCE, O.; ANDERSON, G. K.; KASAPGIL, B. Control of organic loading rate using the specific methanogenic activity test during start-up of an anaerobic digestion system. Wat

Res. v.29, n.10, p. 349-355. 1995.

34. INCE, B. K.; INCE, O.; SALLIS, P. J.; ANDERSON, G. K. Inert COD production in a membrane anaerobic reactor treating brewery wastewater. Wat. Res. v. 34, n.16, p. 3943-3948, 2000.
35. INCE, O.; INCE, B. K.; YENIGUN, O. Determination of potential methane production capacity of a granular sludge from a pilot-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor using a specific methanogenic activity test. J. Chem Technol Biotechnol. v. 76, p. 573-578, 2001.
36. JAMES, A.; CHERNICHARO, C. A. L.; CAMPOS, C. M. M. The development of a new methodology for the assessment of specific methanogenic activity. Wat. Res. v. 24, n. 7, p. 813-825, 1990.
37. KAMEYA, T.; MURAYAMA, T.; KITANO, M.; URANO, K. Testing and classification methods for the biodegradabilities of organic compounds under anaerobic conditions. The Science of the Total Environment. v. 170, p. 31- 41, 1995.
38. KATO, M. T. The anaerobic treatment of low strength soluble wastewaters. Dissertation (PH.D). Wageningen Agricultural University - Wageningen, The Netherlands. 1994.
39. KATO, M. T.; REBAC, S.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of low-strength brewery wastewater in expanded granular sludge bed reactor. Applied Biochemistry and Biotechnology. v. 76, p. 15-32, 1999.
40. KAWAHARA, K.; YAKABE, Y.; OHIDE, T.; KIDA, K. Evaluation of laboratory-made sludge for an anaerobic biodegradability test and its use for assesment of 13 chemicals. Chesmophere. v. 39, n.12, p. 2007-2018, 1999.
41. LETTINGA, G.; HULSHOFF POL, L. W. UASB-process design for various types of

- wastewaters. Wat. Sci. Technol. v. 24, n. 8, p. 87-107, 1991.
42. LIU, W-T.; CHAN, O-C.; FANG, H. H. P. Characterization of microbial community in granular sludge treating brewery wastewater. Water Research. v. 36, p. 1767–1775, 2002.
43. MARTÍNEZ, J.; LÓPEZ, I.; GIANI, L.; BORZACCONI, L. Blanket development in a malting wastewater anaerobic treatment. In: VI OFICINA E SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, Recife- PE. Anais... Recife, novembro de 2000.
44. McCARTY, P. L. The development of anaerobic treatment and its future. Water Sci. Tech. v. 44, n. 8, p.149-156, 2001.
45. METCALF e EDDY. Wastewater engineering treatment disposal reuse. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1991. 1334 p.
46. MOHAMMAD, J.; TARE, V. Microbial composition assesment of anaerobic biomass through methanogenic activity tests. Water SA. v. 25, n. 3, p. 345-349, 1999.
47. MONTEGGIA, L.O. Proposta de metodologia para avaliação do parâmetro “atividade metanogênica específica”. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Foz do Iguaçu – PR. Anais... Foz do Iguaçu, 1997.
48. MORENO, G.; CRUZ. A.; BUITRÓN, G. Influence of So/Xo ratio on anaerobic biodegradability test. In: V TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES. Vinã del Mar, Chile. Anais... Vinã del Mar, october 1998.
49. MORENO, G.; CRUZ. A.; BUITRÓN, G. Influence of So/Xo ratio on anaerobic activity test. Wat. Sci. Technol. v. 40, n. 8, p. 9-15, 1999.

50. NAGEL, P.; URTUBIA, A.; AROCA, G.; CHAMY, R.; SCHIAPPACASSE, M. Methanogenic toxicity and anaerobic biodegradation of chemical products in use in a brewery. Water Science and Technology. v. 40, n. 8, p. 169-176, 1999.
51. NASCIMENTO, R. A. Desempenho de reator anaeróbio de manta de lodo utilizando efluentes líquidos de indústria alimentícia. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas: UNICAMP, 131 p, Campinas- SP. 1996.
52. NI, J. Q; NYNS, E. J. Biomethanation – a developing technology in Latin America. Catholic University of Louvain and Bremen Overseas Research and Development Association. Druckerei Verwothl, Bremen, Germany. 1993.
53. PANORAMA SETORIAL. Análise Setorial. Revista da Gazeta Mercantil. v.1, novembro de 1998.
54. POETSCH, P. B.; KOETZ, P. R. Sistema de determinação da atividade metanogênica específica de lodos anaeróbios. Rev. Bras. Agrociência. v. 4, n. 3, p. 161-165, 1998.
55. RINTALA, J. High-rate anaerobic treatment of industrial wastewaters. Wat. Sci. Tech. v. 24, n. 1, p. 69-74, 1991.
56. ROCHA, M. A. G.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T.; SILVA, A. M. R. B. Avaliação e comparação entre a atividade metanogênica específica de lodos de esgotos doméstico e industrial. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. João Pessoa – PB, Anais... João Pessoa, setembro de 2001.
57. SEGHEZZO, L.; GUERRA, R.G.; GONZÁLEZ, S.M.; TRUPIANO, A. P.; FIGUEROA, M. E.; CUEVAS, C. M.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Removal efficiency and methanogenic activity profiles in a pilot-scale UASB reactor treating settled sewage at moderate temperatures. In: 9th WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION,

- Antwerpen – Belgium. Anais... Antwerpen, p. 651-656, 2001.
58. SOTO, M.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up. Wat. Res. v. 27, n. 8, p. 1361-1376, 1993.
59. SOUBES, M. Microbiologia de la digestion anaerobia. In: III TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES. Montevideo, Anais... Montevideo, octubre 1994.
60. SPEECE, R. E. Anaerobic Biotechnology for industrial wastewater. Vanderbilt University, USA. p. 245 – 272, 1996.
61. SWITZENBAUM, M. S. Anaerobic fixed film wastewater treatment – review. Enzyme Microb. Technol. v. 5, p. 242-250, 1983.
62. TORRES, M. T.; GÓMEZ, P. M. V.; MARTÍNEZ, S. J. M. Tratamiento anaerobio de cachaza. Aspectos microbiológicos. VI OFICINA E SEMINÁRIO LATINOAMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBICA. Recife- PE. Anais... Recife, novembro 2000.
63. VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbico de esgotos: um manual para regiões de clima quente. Campina Grande, 1994, 225 p.
64. VIEIRA, S. M. M Experiência e perspectivas do tratamento anaeróbico de esgotos sanitários no Brasil. In: III TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES. Montevideo. Anais... Montevideo, octubre 1994.
65. VIÑAS, M. Criterios de diseño y escalado de reactores anaerobios. In: III TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES. Montevideo. Anais... Montevideo, octubre 1994.

66. VON SPERLING, M. Princípios básicos do tratamento de esgoto. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1996, 211 p.
67. YAN, Y. G.; TAY, J. H Brewery wastewater treatment in UASB reactor at ambient temperature. Journal of Environmental Engineering, ASCE. v. 122, n. 6, p. 550-553, 1996.
68. YOUNG-HO, A.; KYUNG-SOK, M.; SPEECE, R. E. Pre-acidification in anaerobic sludge bed process treating brewery wastewater. Wat. Res. v. 35, n. 18, p. 4267–4276, 2001.
69. YU, H.; GU, G. Biomethanation of brewery wastewater using an anaerobic upflow blanket filter. J. Cleaner Prod. v. 4, n. 3-4, p. 219-223, 1996.

8.0- ANEXOS

8.1 METODOLOGIA PARA TESTE DE AME

1 - Materiais, Vidrarias e Equipamentos para o teste de AME

- a) Uma garrafa de soro de 600 mL (garrafa - reator)
- b) 3 agulhas
- c) Uma mangueira cristal de ± 1 m de comprimento
- d) Uma garrafa de vidro de soro de 1000 mL – garrafa de Mariotte
- e) Um funil de plástico
- f) Uma garrafa de plástico de 1 L
- g) Uma conexão em tê
- h) 2 tampas de plástico
- i) 2 septas de borracha $\Phi=39$ mm e 5 mm de espessura
- j) Balança semi-analítica de 1000g
- l) Bombonas de 20 L, béqueres de 2 L, pisseta, pipeta, espátula, cápsula de porcelana, peneira plástica com abertura de 0,125 mm e água deionizada

2 - Reagentes

- a) **Solução Mãe (100 g DQO/ L)** de acetato de sódio (C₂);

Pesar 155,4 g de acetato de sódio (CH₃COONa 3H₂O) e completar para 1 kg com água deionizada . Esta solução é feita por peso, com o produto comercial.

O fator de conversão de acetato (C₂) para DQO é de 1, 067, então:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ g C}_2 & 1,067 \text{ g DQO} & \\ Y & 100 \text{ g DQO} & \rightarrow Y = 93,72 \text{ g} \end{array}$$

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ PM = 136 g , CH_3COONa PM = 82 g

$$\begin{array}{rcl} 136 \text{ g } \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} & 82 \text{ g } \text{CH}_3\text{COONa} & \\ X & 93,72 \text{ g} & \\ X = 155,4 \text{ g} & & \end{array}$$

b) Solução de nutriente

Os compostos inorgânicos utilizados na solução estoque de nutrientes (5 vezes concentrada) continham (em mg/L): NH_4Cl (280), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (330), $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (100) e $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (10), NaHCO_3 (400), levedura (100) . Esta solução foi preparada com água deionizada e foi adicionada à mesma, 1 mL da solução de micronutrientes, apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição da solução de micronutrientes

Composto adicionado ^b	Nutriente	Concentração do composto (mg. L ⁻¹)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fe	2000
ZnCl_2	Zn	50
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mn	500
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni	142
$\text{NaSeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Se	164
H_3BO_3	B	50
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu	38
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co	2000
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Al	90
$(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo	50

^b A solução de micronutrientes continha ainda: EDTA (1000 mg/ L), Resazurina (200 mg/ L) e 1mL/ L de HCl a 36 %v.v.

c) Solução de NaOH 3% (m/v).

3 - Descrição da metodologia utilizada

Procedimento:

Verificar se as mangueiras e conexões estão sem vazamento, lavar e secar os recipientes que serão utilizados, assim como verificar as agulhas quanto a entupimento.

1-Determinar a concentração de sólidos voláteis (g STV/L) presentes no lodo úmido a ser analisado. Este lodo deverá ser previamente elutriado, ou seja, peneirado, lavado, secado com papel absorvente para a retirada do excesso de água e retirada uma alíquota o mais uniforme possível para a determinação dos ST e STV. A partir dos STV, calcula-se a quantidade de lodo úmido que deve ser colocado na garrafa de soro de 500 mL – garrafa- reator ou frascos de reação, para obter a concentração desejada. No dia do experimento, faz-se novamente a determinação dos STV, para se obter a concentração real do lodo que será usado no teste.

2- Calcular a massa do lodo anaeróbio úmido a ser adicionado na garrafa-reator a fim de se obter a concentração desejada de STV/L na massa total da mistura de 500 g.

3- Colocar em dois frascos de reação de 600 mL as quantidades pré-estabelecidas de lodo, preferencialmente 24 a 48 horas antes do início do teste, visando a uma pré-adaptação do mesmo às condições do teste.

4- Determinar o volume de substrato a ser adicionado em cada frasco, para se obter a concentração desejada em DQO/L.

5- Calcular as quantidades da solução de nutrientes para completar 500 mL. O volume final da mistura deverá ocupar em torno de 80% do volume do frasco.

6- Adicionar cerca de 1000 mL de NaOH a 3% com azul de bromotimol à garrafa de Mariotte

(frasco de soro de 1000 mL) para absorver o gás carbônico presente no biogás através de sua passagem na solução alcalina.

7- Colocar a garrafa de Mariotte contendo a solução alcalina de NaOH de cabeça para baixo. Colocar na entrada da garrafa uma tampa e uma septa de borracha que permita a introdução de duas agulhas: uma para a entrada de gases proveniente da garrafa-reator e outra para saída da solução de NaOH.

8- Conectar a garrafa-reator à garrafa de Mariotte, com mangueira de PVC.

9- Colocar na saída da garrafa de Mariotte, um recipiente plástico de 1000 mL com um funil para receber a solução alcalina, que será equivalente em volume ao gás metano que foi produzido.

10- Furar as septas de borracha das garrafa-reator e da garrafa de Mariotte com a agulha e esperar cerca de 10 min, para que a pressão entre em equilíbrio.

11- Determinar a concentração de metano no biogás, por gravimetria, pesando o recipiente plástico que recebe a solução alcalina.

12- Registrar as massas de biogás produzidas, em cada intervalo de tempo do período de teste (mL/d de CH₄).

13 - fazer um gráfico da produção de metano (mL ou mg DQO-CH₄) x tempo (d).

14 - Calcular a máxima AME.

A atividade metanogênica específica de um lodo pode ser obtida através da taxa de produção de metano por unidade de SSV do lodo por unidade de tempo.

O volume de metano (CH₄) produzido acumulado deve ser posteriormente expresso em gramas de DQO e corrigido de acordo com as condições normais de temperatura e pressão

(CNTP) – 1g DQO produz 350 mL de CH₄ úmido. Ao se corrigir a temperatura para a das condições do teste, 30° C, obtém-se que 1 g de DQO produzirá 405 mL de CH₄ úmido (Field et al., 1988).

A relação entre a massa de DQO presente no reator que foi convertida a metano e a concentração de SSV (g DQO-CH₄/ g SSV) do lodo, deve ser plotada em gráfico em função do tempo do teste, o qual foi considerado concluído após a obtenção da fase exponencial de produção de gás

Os dados foram tratados através de regressão linear simples e a atividade metanogênica específica máxima é obtida através da tangente no período de máxima inclinação da curva de metano produzido e é expressa em g DQO-CH₄/g STV. d.

4 - Exemplos de Cálculos:

a . Acetato de sódio - C₂,

Levando-se em consideração que a solução estoque de acetato de sódio seja de 100 g/L e que a concentração de substrato a ser colocada no reator seja de 4g DQO/L. Para se preparar 8,5 kg da solução: C₂ + H₂O deionizada + nutrientes, deve-se medir ou pesar:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$100 \times V_1 = 4 \times 8500$$

$$V_1 = 340 \text{ ml ou } 340 \text{ g, considerando a } d = 1 \text{ g/ml}$$

b. Solução de nutrientes, a qual está 5 vezes concentrada: $8500/5 = 1700 \text{ g}$

c. Água deionizada: $8500 - (340 + 1700) = 6460 \text{ g}$.

d. Massa de lodo úmido a ser adicionado à garrafa-reator

Como exemplo, supondo-se que a concentração de STV do reator em escala real seja de 9%, para se obter uma concentração de 0,58 g STV/L, dentro da garrafa-reator de 500 mL, deve-se medir ou pesar do lodo úmido:

$$V = 0,58 * 500/90 = 3,2 \text{ mL ou } 3,2 \text{ g}$$

OBS : (1) Uma solução a 9% corresponde a uma solução com 90 g/L.

(2) A AME é expressa em g DQO-CH₄/ g SSV*d. No entanto, a análise é feita dos STV visto que ao se fazer a elutriação para remover as partículas finas, a concentração de STV fica praticamente a mesma que a de SSV.

e. Cálculo da AME

A AME é calculada de acordo com a equação 2 abaixo :

$$AME = \frac{\partial CH_4}{\partial t} \frac{1}{V * STV * f_{CH_4}} \quad (2)$$

Em que:

AME = atividade metanogênica específica (g CH₄-DQO/g SSV. d)

$\partial CH_4/\partial t$ = taxa da produção de metano (mL CH₄/d)

f_{CH_4} = fator de conversão de metano para DQO (mL CH₄/g DQO)

V = volume do reator (L)

STV = concentração do lodo (g STV/L)

Supondo-se que na garrafa-reator de 500mL foi colocada a concentração de biomassa de 1 g STV/L e a de substrato de 4 g DQO/L e houve uma produção diária de metano de 71 mL. A AME, será:

$$AME = 71 * 1 / 0,5 * 1 * 405 = 0,35 \text{ g DQO-CH}_4/\text{g SSV*d}$$

8.2 – METODOLOGIA PARA O TESTE DE BIODEGRADABILIDADE

1 - Materiais, Vidrarias e Equipamentos

- a) Uma garrafa de soro de 600 mL (garrafa - reator)
- b) 3 agulhas
- c) Uma mangueira de ± 1 m de comprimento
- d) Uma garrafa de vidro de 1000 mL
- e) Um funil de plástico
- f) Uma garrafa de plástico de 1L
- g) Uma conexão em tê
- h) 2 tampas de plástico
- i) 2 septas de borracha $\Phi=39$ mm e 5 mm de espessura
- j) Balança semi-analítica marte A5000
- l) Espectrofotômetro HACH
- m) Tubos de digestão
- n) Bloco de digestão capaz de manter a temperatura de 150° C
- o) Pipetas volumétricas de 2 mL
- m) Bombonas de 20L, béqueres de 2 L, pisseta, pipeta automática, espátula, cápsula de porcelana, peneira com abertura de 0,125 mm, funis de plástico, água deionizada, tubo de Ipedof

2 - Reagentes

- 1- Solução de hidróxido de sódio 3%
- 2- Substrato (efluente)

3 - Descrição da metodologia utilizada

Procedimento:

Verificar se as mangueiras e conexões estão sem vazamento, lavar e secar os recipientes que serão utilizados. Assim como verificar se há entupimento nas agulhas.

1-Determinar a alcalinidade presente no efluente, pois a formação de AGV durante a digestão anaeróbia pode causar a acumulação de ácidos não neutralizados e reduzir o pH do meio. Caso a alcalinidade não seja equivalente à DQO, deve-se aumentá-la com NaHCO_3 , adicionando-se 1g NaHCO_3 para cada grama de DQO ($1\text{g NaHCO}_3/\text{g DQO}$).

2- Regular o pH do esgoto que será usado no teste, se necessário, de forma a ficar na faixa de 6,5 – 7,5, com NaOH ou H_2SO_4 , diluído ou concentrado, de acordo com a quantidade de efluente.

3. O teste constará de dois reatores, sendo um do tratamento, o qual contém lodo + efluente e o outro será o branco, onde só se colocará lodo e água deionizada.

4- Determinar a quantidade de sólidos totais voláteis (% STV) presentes no lodo úmido a ser analisado. Este lodo deverá ser elutriado, ou seja, peneirado em peneira com abertura de 0,125 mm, lavado, secado e retirada uma alíquota o mais uniforme possível para a determinação dos ST e STV. A partir da concentração dos STV, poder-se-á calcular a quantidade de lodo úmido que deve-se colocar no reator para obter a concentração desejada. No dia do experimento, faz-se novamente a determinação dos STV, para que se calcule a concentração real de lodo (biomassa) que ficará no reator.

5- Calcular a massa do lodo anaeróbio úmido a ser adicionado na mistura (lodo + efluente) a fim de se obter as concentrações finais de g STV/L no volume total da mistura de 500 mL.

6- Colocar em um recipiente as quantidades de lodo e solução nutrientes, que serão utilizadas no teste, preferencialmente 48 a 72 horas antes do seu início, visando à adaptação da

biomassa às condições do mesmo.

7- No dia do experimento, deve-se elutriar o lodo conforme o item 4, e em seguida pesa-se, no reator, a quantidade de lodo úmido necessária para se obter a concentração final desejada e completa-se o volume para 500 mL com o efluente.

8- Adicionar cerca de 1000 mL de NaOH a 3% com o indicador azul de bromotimol à garrafa de Mariotte para absorver o gás carbônico presente no biogás através de sua passagem na solução alcalina.

9- Colocar a garrafa contendo NaOH de cabeça para baixo, em seguida colocar na entrada da garrafa uma tampa e uma septa de borracha que permita a introdução de duas agulhas: uma para a entrada de gases proveniente da garrafa-reator e outra para saída da solução de NaOH.

10- Adaptar a garrafa-reator ao recipiente contendo a solução alcalina.

11- Colocar na saída da garrafa de Mariotte, um recipiente plástico de 1000 mL, com um funil para receber a solução alcalina que será equivalente em volume ao metano produzido.

12- Furar a septa de borracha com a agulha e esperar cerca de 10 min para que a pressão seja normalizada.

13- Determinar a concentração de metano no biogás por gravimetria, pesando o recipiente que recebe a solução alcalina. Nos 2 primeiros dias pesa-se o recipiente 2 vezes, a partir do 3º dia, dependendo da produção de metano, poderá ser pesado somente uma vez.

14- Registrar as massas de biogás produzidas, em cada intervalo de tempo do período de teste (mL/d de CH₄).

15- Determinar a concentração de DQO, no início e ao longo do teste. Deve-se observar a produção de metano, pois se a mesma estiver alta, deve-se analisar a DQO diariamente

16- Para se analisar a DQO_{BD} (DQO biodegradável) , deve-se agitar o reator, esperar a

decantação do esgoto, retira-se uma alíquota de 5mL e mede-se o pH do esgoto decantado na garrafa-reator . A alíquota será centrifugada a 6500 RPM por 5 min. Após a centrifugação, retira-se o sobrenadante com pipeta automática e coloca-o em um béquer, de onde será retirada uma alíquota de 2mL para o teste de DQO colorimétrico. Essa análise deverá ser feita, pelo menos, em duplicata.

17 – Calcular a DQO_{CH_4} (DQO convertida em metano), de acordo com o cálculo abaixo

18- fazer o gráfico, no excel, da concentração de DQO_{BD} x DQO_{CH_4} . Colocar no eixo Y as concentrações obtidas de DQO_{BD} e DQO_{CH_4} e no do X, o tempo, de acordo com o exemplo abaixo:

OBS: (1) A análise de STV é feita em substituição a de SSV, pois quando faz-se a elutriação (lavagem, peneiramento e secagem do lodo), retira-se os sólidos em suspensão finos, ficando assim a concentração de STV praticamente igual a de SSV.

(2) Geralmente o NaOH fica retido na mangueira no 1º dia do experimento. Deve ser retirado e continuado o teste. Esse volume não será computado na produção de metano.

9.0- CURRICULUM VITAE

A autora nasceu em Garanhuns, Pernambuco, Brasil, onde recebeu a educação básica. Obteve o grau de Bacharel em Química na Universidade Católica de Pernambuco em 1987. Exerce a função de Técnica em Química no Departamento de Química Fundamental, CCEN – UFPE, desde 1990, desempenhando apoio técnico aos Laboratórios de Ensino (coordenação da área II), e também ao ensino prático junto aos professores e a grupos de alunos de Química no laboratório de Química Analítica e de Química Experimental I e II. Em março de 2001 iniciou o Mestrado em Engenharia Civil, área de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, na UFPE. A autora possui também os seguintes trabalhos publicados:

ROCHA, M. A. G; FLORENCIO, L; KATO, M. T. Aplicação de teste de biodegradabilidade anaeróbia para efluentes de indústrias de bebidas. In: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Joinville. **Anais...** Joinville, setembro 2003.

ROCHA, M. A. G; SILVA, A. M. R. B.; FLORENCIO, L; KATO, M. T. Avaliação e comparação entre a atividade metanogênica específica de esgotos doméstico e industrial. In: XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Paraíba, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa, setembro 2001.

DINIZ, F. B; AZEVEDO, W. M ; ROCHA, M. A. G. Interação de íons cobre com polianilina. In: XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. Recife. **Anais...** Recife, 1991.