

Programa de Pós-Graduação em **Engenharia Civil e Ambiental**

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Tecnologia e Recursos Naturais
Departamento de Engenharia Civil

**HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E DIGESTÃO ANAERÓBIA DO
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇUCAR PARA APROVEITAMENTO
ENERGÉTICO**

JOSÉ CIRLÂNIO DA CRUZ FERREIRA

Campina Grande
Data: FEVEREIRO/2011

JOSÉ CIRLÂNIO DA CRUZ FERREIRA

**HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E DIGESTÃO ANAERÓBIA DO
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA APROVEITAMENTO
ENERGÉTICO**


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental, Sub área em Engenharia Sanitária e Ambiental

Orientadores: Prof^o. PhD Adrianus C. van Haandel

Prof^a. Dr^a. Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti

CAMPINA GRANDE – PB

Fevereiro de 2011





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFSCG

F383h Ferreira, José Cirlânio da Cruz.

Hidrólise enzimática e digestão anaeróbia do bagaço de cana-de-açúcar para aproveitamento energético / José Cirlânio da Cruz Ferreira. — Campina Grande, 2011.

75 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.

Orientadores: Prof^o. PhD. Adrianus C. van Haandel, Prof^a. Dr^a. Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti.

Referências.

1. Digestão anaeróbica. 2. Tratamento de Esgoto Industrial. 3. Engenharia Sanitária e Ambiental. I. Título.

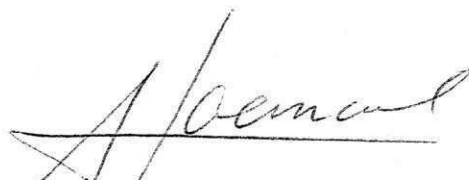
CDU 628.336.5.098.4 (043)

JOSÉ CIRLÂNIO DA CRUZ FERREIRA

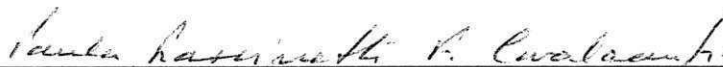
**HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E DIGESTÃO ANAERÓBIA DO
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA APROVEITAMENTO
ENERGÉTICO**

Dissertação Aprovada em: 18 / 02 / 2011

Comissão Examinadora



Prof.º PhD ADRIANNUS C. VAN HAANDEL
Orientador - UFCG



Prof.ª Dr.ª PAULA FRASSINETTI FEITOSA CAVALCANTI
Co-orientadora - UFCG



Prof. Dr.º RUI DE OLIVEIRA
Examinador Interno - UFCG



Prof.º Dr.º VALDERI DUARTE LEITE
Examinador Externo - UEPB

Essa dissertação de mestrado foi desenvolvida com recursos financeiros da Cetrel S.A. e FINEP como parte de um projeto de pesquisa de valorização de subprodutos da indústria sucroalcooleira conceituado pela Cetrel S.A. Nesta dissertação será abordada a parte deste projeto pertinente ao aproveitamento energético do bagaço. As informações contidas neste documento são de propriedade intelectual exclusiva da Cetrel S.A. e se constituem em informações de interesse comercial patenteável, representando *know how* adquirido por esta empresa no desenvolvimento deste projeto desde sua origem como concepção inventiva. Por se tratar de segredo industrial, algumas informações obtidas durante o período do estudo não foram apresentadas integralmente por questões de resguardo da propriedade intelectual da Cetrel S.A. Entretanto, destaca-se que tais informações não interferem na compreensão contextual e técnica da dissertação, bem como não interferem na validade dos resultados e conclusões obtidas neste trabalho. O autor, juntamente com seus orientadores desta dissertação, esteve ciente e de acordo com estes termos desde o início dos trabalhos.

Esta dissertação é dedicada a minha família por todo apoio e carinho diante dos desafios enfrentados, em especial, a minha mãe, meu pai, minha vó, meus irmãos e a minha noiva.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela vida e as virtudes que me deste para realização deste trabalho.

A minha mãe (Francisca), meu pai (Vital) e a minha avó (Adalgiza) pelo amor, carinho e apóio nos momentos de ir atrás por dias melhores.

A minha noiva (Patrícia) pela compreensão de minha ausência nestes dois anos de curso, sempre com amor e carinho nos momentos difíceis.

Aos meus irmãos, Cícera e Sidney, por sempre contarem comigo nos momentos de ausência.

A meu sobrinho (Caiky), pela ausência em seus primeiros anos de vida, por está em Campina Grande cursando o mestrado.

Ao meu cunhado (Antônio) por proporcionar momentos engraçados em meio às dificuldades enfrentadas.

Aos professores Adrianus C. van Haandel e Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti, pela oportunidade e pelas orientações durante o trabalho.

Aos professores que compõem o programa do PGECA, pelos ensinamentos e as valiosas experiências que me passaram, que hoje fazem parte da minha vida, em especial, agradeço ao professor Rui de Oliveira pelos valiosos conselhos e ensinamentos.

Aos meus amigos e queridos irmãos de apartamento (Adriana, Cícera Robstânia, Cleudivan e José Willams), pelos momentos de descontração e superação das dificuldades encaradas durante o curso de mestrado

Aos amigos do PROSAB e da EXTRABES (Eudes, João, Lincoln, Luciana, Nélia, Priscila, Prof^o. Valderi, Viviane, Vanessa e Wilza), por direto ou indiretamente terem me ajudado durante a pesquisa.

A todos os funcionários do departamento do PGECA.

A João Paulo Saraiva (pesquisador da EMBRAPA), pela orientação e amizade durante os experimentos realizados na EMBRAPA algodão, no Laboratório de Tecnologia Química (LATEC), em Campina Grande – PB.

Aos amigos da EMBRAPA algodão do Laboratório de Tecnologia Química (Everaldo, Edijane, Gustavo, Katscilânia, Poliana, Welma, Yuri) pela amizade durante os experimentos.

A EMBRAPA algodão pela concessão do estágio no Laboratório de Tecnologia Química (LATEC)

A CAPES pelo incentivo financeiro (Bolsa) durante o mestrado.

RESUMO

Cerca de 570 milhões de toneladas de cana-de-açúcar foram processadas na safra de 2008/2009 nos canaviais das usinas brasileiras gerando aproximadamente 188 milhões de toneladas de bagaço, que em grande parte, é queimado em caldeiras e o calor gerado é aproveitado para geração de energia elétrica para atender à demanda industrial e agrícola nas usinas, porém com baixos rendimentos. Para maximizar o aproveitamento energético do bagaço a presente pesquisa objetivou avaliar a hidrólise enzimática e a digestão anaeróbia do bagaço de cana, com ênfase na análise da viabilidade técnica do potencial de produção de energia elétrica a partir do bagaço de cana. Para isto, foram operados três reatores de hidrólise enzimática (R_{H1} , R_{H2} e R_{H3}) e três reatores (R_1 , R_2 e R_3) para digestão anaeróbia do material hidrolisado. Para os experimentos foram utilizados bagaços explodidos (termicamente tratado). Os reatores de hidrólise enzimática foram operados em condições distintas: o reator R_{H1} (sem aplicação de enzimas), o reator R_{H2} (com aplicação de enzimas simultânea à alimentação) e o reator R_{H3} (com pré-tratamento enzimático sob condição termofílica). Os materiais hidrolisados e lixiviados foram digeridos em reatores UASB. O reator R_{H3} apresentou melhor eficiência de hidrólise do bagaço explodido com , enquanto, os reatores R_{H1} e R_{H2} apresentaram eficiências de hidrólise menores. Analisando a eficiência da digestão anaeróbia dos hidrolisados, os reatores UASB todos os três reatores pesquisados exibiram uma alta eficiência de conversão com médias na faixa de 70 a 90 %. . Levando em consideração, toda a produção de cana no Brasil e a energia química contida nesse bagaço, observamos que o potencial de produção de energia elétrica a partir da hidrólise e digestão anaeróbia do bagaço no sistema R_{H3} - R_3 foi de 50 TWh/ano, equivalente a aproximadamente 12% do consumo de energia elétrica do Brasil. Para o sistema R_{H2} - R_2 o potencial de geração de energia elétrica foi de 46 TWh/ano e para o sistema R_{H1} - R_1 foi de 26 TWh/ano equivalente a 11 e 6 %, respectivamente, do consumo de energia elétrica do Brasil. Com a presente pesquisa conclui-se que é tecnicamente viável a produção de energia elétrica a partir do metano produzido em sistemas constituídos de reatores de hidrólise enzimática seguido de reator UASB.

ABSTRACT

About 570 million tons of cane sugar were processed in the 2008/2009 harvest in the sugar plantations of the Brazilian sugar mills generated approximately 188 million tons of bagasse. It is mostly burnt in boilers to use the heat for electrical energy generation, to supply the industrial and agricultural power demands in the mills. However, this operation has a low yield. Aiming to maximize the energetic output from the bagasse, this research evaluated the enzymatic hydrolyses and anaerobic digestion of sugarcane bagasse, stressing the technical viability analysis of the power production potential from this raw material. Three enzymatic hydrolysis reactors (R_{H1} , R_{H2} and R_{H3}) and three UASB reactors (R_1 , R_2 and R_3) for hydrolysed bagasse anaerobic digestion were operated. The raw material for all the treatments were vapor exploded bagasse (thermally treated material). The enzymatic hydrolysis reactors were distinctly operated: R_{H1} reactor (without enzymes), R_{H2} (simultaneously feeding and enzyme application) and R_{H3} (exploded bagasse with pre-enzyme treated under thermophilic condition). The hydrolysed and lixiviated materials were digested in anaerobic reactors. Reactor R_{H3} presented the best efficiency for the exploded bagasse hydrolysis, while reactors R_{H1} and R_{H2} presented smaller r , hydrolysis efficiency. Analysing the anaerobic digestion efficiency of the hydrolysed materials, the reactors UASB all three investigated reactors presented high digestibility efficiency with values ranging from 70 to 90 %. Considering all the Brazilian sugarcane production and the chemical energy within throughout bagasse generated, the potential power generation from hydrolysis and anaerobic digestion of the bagasse in the R_{H3} - R_3 system would be of 50 Twh/year, almost 12% of the Brazilian electrical energy demand. For the R_{H2} - R_2 system, the potential electrical energy generation would be of 46TWh/year, and for R_{H1} - R_1 system, 26TWh/year, which represent 11% and 6% of Brazilian electrical energy demand. Thus, with this research, it can be concluded that it is technically viable the electrical energy production from the methane which was generated in the built systems with enzymatic hydrolysis reactors followed by UASB reactors.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	Xiii
LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS	Xvi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
Objetivos	4
Objetivo Geral	4
Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 Introdução	5
2.2 Cana-de-açúcar	5
2.3 Composição química de materiais lignocelulósicos	7
2.4 Pré- tratamento de matérias lignocelulósicos	12
2.5 Tratamento anaeróbio do material hidrolisado	15
2.5.1 Digestão anaeróbia	15
2.5.2 Mecanismo da digestão anaeróbia	15
2.5.2.1 <i>Hidrólise</i>	16
2.5.2.2 <i>Acidogênese</i>	17
2.5.2.3 <i>Acetogênese</i>	17
2.5.2.4 <i>Metanogênese</i>	18
2.5.3 Influência dos fatores ambientais	18
2.5.3.1 <i>Temperatura</i>	19
2.5.3.2 <i>pH, Alcalinidade e ácidos voláteis</i>	19
2.5.3.3 <i>Nutrientes</i>	20
2.5.3.4 <i>Materiais Tóxicos</i>	21

2.5.4	Aplicação dos sistemas anaeróbios	21
2.5.5	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de Lodo (UASB)	23
2.5.6	Crerios básicos de projeto	25
2.5.6.1	<i>Carga orgânica volumétrica</i>	25
2.5.6.2	<i>Tempo de detenção hidráulica</i>	25
2.5.6.3	<i>Velocidade ascendente</i>	26
2.5.7	Sedimentabilidade de lodo	26
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS		30
3.1	Introdução	30
3.2	Material	30
3.2.1	Matéria prima estudada	30
3.2.2	Estocagem do bagaço	31
3.2.3	Descrição dos sistemas operados	31
3.3	Métodos	35
3.3.1	Inoculação e Operação	35
3.4	Variáveis de monitoramento avaliados	41
3.5	Teste de biodegradabilidade e atividade metanogênica específica	43
3.6	Teste de sedimentabilidade do lodo anaeróbio	46
CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS		49
4.1	Introdução	49
4.2	Caracterização do hidrolisado	49
4.3	Reatores de hidrólise enzimática	52
4.3.1	Estabilidade e desempenho dos reatores hidrolíticos	52
4.4	Reatores UASB	58
4.4.1	Caracterização do lodo inoculado no reator UASB	58

4.4.2 Caracterização dos lodos dos reatores UASB ao final do experimento	58
4.4.3 Estabilidade operacional dos reatores UASB	59
4.4.4 Desempenho e eficiência dos reatores UASB	62
4.6 Sedimentabilidade do lodo dos reatores UASB	65
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA

Tabela 2.0: Composição do bagaço de cana-de-açúcar	7
Tabela 2.1: Principais vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.....	22
Tabela 2.2: Valores das constantes para diferentes características de sedimentabilidade e concentração máxima para uma velocidade ascendente do líquido de 1 m/h.	28

CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

Tabela 3.0: Características físicas e operacionais dos três reatores UASB.....	34
Tabela 3.1: Características de inoculação dos reatores hidrolíticos e de pré-hidrólise enzimática.....	36
Tabela 3.2: Atividade metanogênica específica do lodo da cervejaria, inoculado nos reatores UASB, para os dois substratos: sacarose e acetato.....	40
Tabela 3.3: Características operacionais dos reatores R ₁ , R ₂ e R ₃ : Vazão afluyente (Q _a), velocidade ascensional do líquido (v _{asc}), tempo de detenção hidráulica (TDH), número de bateladas, tempo por bateladas (h), tempo total de alimentação (h/d).....	41
Tabela 3.4: Variáveis, métodos e referências analisadas.....	41
Tabela 3.5: Parâmetros e frequência das análises.....	42
Tabela 3.6: Substância tampão utilizado no teste de biodegradabilidade.....	43
Tabela 3.7: Dimensões do tubo de acrílico utilizado nos testes e as condições iniciais do teste relativas ao lodo.....	47

CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tabela 4.0: Valores mínimos, máximos médias e desvio padrão de pH, Condutividade, Concentração de DQO, STS, SVS, STF, Nitrogênio Total kjedhal, Amoniacal e Orgânico, Fósforo Total e Ortofosfato Solúvel do hidrolisado no R _{H1}	50
Tabela 4.1: Valores mínimos, máximos médias e desvio padrão de pH, Condutividade, Concentração de DQO, STS, SVS, SFT, Nitrogênio Total kjedhal, Amoniacal e Orgânico, Fósforo Total e Ortofosfato Solúvel do hidrolisado no R _{H2}	50
Tabela 4.2: Valores mínimos, máximos médias e desvio padrão de pH, Condutividade, Concentração de DQO, STS, SVS, SFT, Nitrogênio Total kjedhal, Amoniacal e Orgânico, Fósforo Total e Ortofosfato Solúvel do hidrolisado no R _{H3}	51
Tabela 4.3: Valores mínimos, máximos, médias e desvio padrão de umidade, sólidos voláteis totais, massa alimentada, massa descartada da torta, e eficiência do reator hidrolítico – R _{H1}	53

Tabela 4.4: Valores mínimos, máximos médias e desvio padrão de umidade, sólidos voláteis totais, massa alimentada e massa descartada da torta, e de eficiências dos testes 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 do reator hidrolítico – R _{H2}	55
Tabela 4.5: Valores mínimos, máximos, médias e desvio padrão de umidade, sólidos voláteis totais, massa alimentada e massa descartada da torta, e de eficiências dos testes 1, 2, 3, 4 e 5 do reator hidrolítico – R _{H3}	56
Tabela 4.6: Características do lodo inoculado nos reatores UASB e a massa inoculada.....	58
Tabela 4.7: Características dos lodos nos reatores UASB no final do experimento e a massa descartada.....	59
Tabela 4.8: Atividade metanogênica específica (gDQO.gSVT ⁻¹ .d ⁻¹) do lodo dos reatores UASB R ₁ , R ₂ e R ₃ para os três substratos.....	59
Tabela 4.9: Valores mínimos e máximos das análises de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato, ácidos graxos voláteis e de pH do afluente (AF) e efluente (EF) do reator UASB R ₁	59
Tabela 4.10: Valores mínimos e máximos das análises de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato, ácidos graxos voláteis e de pH do afluente (AF) e efluente (EF) do reator UASB R ₂	60
Tabela 4.11: Valores mínimos e máximos das análises de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato, ácidos graxos voláteis e de pH do afluente (AF) e efluente (EF) do reator UASB R ₃	61
Tabela 4.12: Resultados dos testes de sedimentabilidade com os lodos dos reatores UASB R ₁ , R ₂ e R ₃ realizados com os lodos dos reatores UASB alimentados com material hidrolisado.....	67
Tabela 4.13: Valores experimentais das constantes de sedimentabilidade dos lodos dos reatores R ₁ , R ₂ e R ₃	69
Tabela 4.14: Velocidade estorvada (ou velocidade limite do fluxo - velocidade ascendente) para concentrações de 10 a 90 g/L para os lodos dos reatores R ₁ , R ₂ e R ₃	69

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA

Figura 2.0: Planta da Cana-de-açúcar (adaptado de TRIANA et al.,1990).	6
Figura 2.1: Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular (FENGEL & WEGENER, 1989).	8
Figura 2.2: Estrutura dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses (FENGEL & WEGENER, 1989).	9
Figura 2.3: Estrutura da parede celular vegetal (CANILHA, 2010)	9
Figura 2.4: Estrutura da lignina de abeto (<i>Picea abies</i>) proposta por Adler (FENGEL & WEGENER, 1989).	10
Figura 2.5: Alteração nas microfibrilas celulósicas após o processo de pré-tratamento (adaptado de CANILHA, 2010).	12
Figura 2.6: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (adaptado de VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).	16
Figura 2.7: Esquema de um reator UASB convencional (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1996).	23
Figura 2.8: Esquema e dimensões de um UASB tipo Y ou unifamiliar de 380 litros (COELHO et al., 2003 apud CAVALCANTI, 2009).	23
Figura 2.9: Representação esquemática da sedimentação em zona de uma batelada estática de lodo.	29
Figura 2.10: Representação do princípio dos testes de sedimentabilidade: estático (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999) e dinâmico (LEITÃO, 2004).	29

CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

Figura 3.0 : Foto do bagaço bruto (Bb).	31
Figura 3.1: Foto do bagaço explodido (Be).	31
Figura 3.2: Descarregamento e estocagem dos bagaços bruto e explodido.	31
Figura 3.3: Sistemas operados: Reator Hidrolítico e Reator UASB tipo Y.	32
Figura 3.4: Esquema dos sistemas operados: Hidrólise e Digestão anaeróbia.	32
Figura 3.5: Reator Hidrolítico e seus acessórios.	33
Figura 3.6: Foto do suporte para suspensão do cesto com a torta e detalhe da lixiviação da torta.	33
Figura 3.7: reatores UASB e seus respectivos sistemas de alimentação, descarte e coleta do biogás.	35

Figura 3.8: Detalhes do reator UASB tipo Y e medidor Mariotti.	35
Figura 3.9: Unidade de mistura da torta de bagaço pré e pós alimentação.	38
Figura 3.10: Caixa de armazenamento para o teste de biodegradabilidade.	45
Figura 3.11: (a) Representação esquemática da coleta de gás e (b) foto in situ da coleta de metano nos testes de biodegradabilidade e da AME.	46
Figura 3.12: Foto e esquema da unidade utilizada no teste de sedimentação dinâmica.	48
CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
Figura 4.1: Eficiência de hidrólise do R_{H1} em função do tempo.	53
Figura 4.2: Eficiência de hidrólise em função do tempo e da dosagem de enzimas no R_{H2} .	55
Figura 4.3: Eficiência de hidrólise em função do tempo e da dosagem de enzimas no R_{H3} .	57
Figura 4.4: Variação temporal da alcalinidade total, de HCO_3 e AGV do reator UASB R_1 .	60
Figura 4.5: Variação temporal da alcalinidade total, HCO_3 e AGV do reator UASB R_2 .	61
Figura 4.6: Variação temporal da Alcalinidade total, HCO_3 e AGV do reator UASB R_3 .	62
Figura 4.7: Carga orgânica afluyente e efluente aplicadas ao reator UASB R_1 em função do tempo.	63
Figura 4.8: Eficiência de remoção da DQO no reator UASB R_1 em função do tempo.	63
Figura 4.9: Carga orgânica afluyente e efluente aplicada ao reator UASB R_2 em função do tempo.	64
Figura 4.10: Eficiência de remoção de DQO em função do tempo do reator UASB R_2 .	65
Figura 4.11: Carga orgânica afluyente e efluente aplicada ao reator UASB R_3 em função do tempo.	65
Figura 4.12: Eficiência de remoção da DQO do reator UASB R_3 em função do tempo.	65
Figura 4.13: Determinação gráfica das constantes de sedimentabilidade de Vesilind (k e v_0), referentes aos lodos dos reatores UASB R_1 , R_2 e R_3 .	68
Figura 4.14: Curvas da velocidade de sedimentação estorvada em função da concentração dos sólidos totais para os lodos dos reatores R_1 , R_2 e R_3	69

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

AME.....	Atividade Metanogênica Especifica
AGV.....	Ácidos Graxos Voláteis
AT.....	Alcalinidade Total
AB.....	Alcalinidade de Bicarbonato
AAV.....	Alcalinidade dos Ácidos Voláteis
A.....	Área
AF.....	Afluente
β	Beta
BE.....	Bagaço Explodido
α	Gama
CAGEPA.....	Companhia de Água e Esgoto do Estado da Paraíba
cm.....	Centímetro
cm ²	Centímetro Quadrado
°C.....	Grau Celsius
HAc.....	Ácido Acético
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO ₃	Carbonato
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
COV.....	Carga Orgânica Volumétrica
CHV.....	Carga Hidráulica Volumétrica
DQO.....	Demanda Química de Oxigênio
d ⁻¹	Dia
EF.....	Efluente
g.....	Gramas
G.....	Lignina Tipo Guaiacila
GS.....	Lignina Tipo Guaiacil-Siringilas
HMF.....	Hidroximetilfurfural
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCl.....	Ácido Clorídrico
H ₂	Hidrogênio Molecular
H ₂ O.....	Molécula de Água
HCO ₃	Bicarbonato
H ⁺	Cátion de Hidrogênio
h.....	Hora
IC.....	<i>Internal Circulation</i>
LHM.....	Liquid Hot Water
L.....	Litros
ln.....	Logaritmo Neperiano
Mt.....	Massa da Torta
Msvt.....	Massa de Sólidos Voláteis Totais

mm.....	Milímetro
ml.....	Mililitro
min.....	Minuto
mg.....	Miligrama
m.....	Metro
m ²	Metro Quadrado
m ³	Metro Cúbico
n.....	Número de amostras
NTK.....	Nitrogênio Total Kjedhal
NH ₄ ⁺	Íon Amônia
NH ₃	Amônia
N.....	Nitrogênio
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sódio
NH ₄ ClO.....	Cloreto de Amônio
NaOH.....	Hidróxido de Sódio
O ₂	Oxigênio Molecular
OH ⁻	Íon Hidroxila
PROSAB.....	Programa de Pesquisa em Saneamento
pH.....	Potencial Hidrogeniônico
P.....	Fósforo
Q.....	Vazão
R _{H1}	Reator Hidrolítico sem Aplicação de Enzimas
R _{H2}	Reator Hidrolítico com Aplicação de Enzimas Simultâneo a Alimentação
R _{H3}	Reator Hidrolítico com Pré-Tratamento Enzimático
R _{preH}	Reator de Pré-tratamento Enzimático
K ₂ HPO ₄	Fosfato de Potássio Dibásico
KH ₂ PO ₄	Fosfato de Potássio Diácido
K.....	Constante de Vesilind
kg.....	Quilogramas
SVT.....	Sólido Total Volátil
ST.....	Sólido Total
STF.....	Sólido Total Fixo
SSV.....	Sólido Suspenso Volátil
S.....	Concentração do Substrato Afluente
T.....	Temperatura
μS.....	Microsiemens
δ.....	Desvio Padrão
U.....	Umidade
UFMG.....	Universidade Federal de Campina Grande
UEPB.....	Universidade Estadual da Paraíba
UASB.....	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UNICA.....	União da Indústria de Cana de Açúcar
V.....	Volume
V _o	Constante de Vesilind

v..... Velocidade Ascendente

v..... Velocidade de Sedimentação Estorvada

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente os recursos naturais renováveis representam cerca de 20% do suprimento total de energia do mundo, sendo que 14% são provenientes de biomassa e 6% de fontes hídricas. No Brasil, a proporção de energia total consumida é cerca de 35% de origem hídrica e 25% de origem de biomassa, significando que os recursos renováveis suprem aproximadamente 2/3 da demanda de energia elétrica do País (VALOR ECONÔMICO, 2008). Nessa perspectiva, vários estudos estão sendo realizados para o aprimoramento de técnicas e métodos que utilizam resíduos agrícolas para obtenção de compostos químicos de maior valor agregado. Estes estudos se aplicam particularmente para os resíduos agrícolas como, por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar. Há intensas pesquisas sendo realizadas no Brasil e no mundo para obter produtos valiosos como o etanol combustível, polpa celulósica e outros derivados da celulose como açúcares fermentescíveis.

O bagaço e a palha da cana-de-açúcar, resíduos da agroindústria sucroalcooleira se revestem com interesse particular porque são gerados em grande quantidade e estão concentrados nas unidades industriais de processamento de cana. Na safra de 2008/2009, foram produzidos 570 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, que foram processadas em cerca de 325 usinas, gerando aproximadamente 188 milhões de toneladas de bagaço (ÚNICA, 2010; SEABRA, 2008). Em virtude das vantagens climáticas e territoriais, o Brasil atualmente está investindo em estudos de beneficiamento do bagaço e da palha de cana-de-açúcar, agregando valor a esses subprodutos, visto que esses excedentes além, de constituírem em um problema ambiental são, ao mesmo tempo, fontes de recursos renováveis.

A quantidade de bagaço gerado nas usinas em grande parte é utilizado para atender à demanda de energia e calor (vapor) nas próprias usinas e destilarias, queimando o bagaço em caldeiras, as usinas usam o vapor, assim gerado, em turbinas para a produção de energia elétrica que venha a atender sua demanda industrial (20-30 kWh/t cana) e agrícola (irrigação 0 a 30 kWh/t cana). A eficiência de conversão de energia elétrica depende muito da pressão do vapor gerada e varia de 30 a 120 kWh/t cana em caldeiras com vapor de 20 a 80 bar.

Como o preço de caldeiras de alta pressão é muito elevado e requer uma operação muito cuidadosa de especialistas, e como, na prática, o preço de venda de bagaço é muito

baixo, na maioria das usinas opera-se com unidades de 20 a 40 bar com geração de 30 a 40 kWh/t cana. Isso significa que as usinas e destilarias precisam queimar grande parte de seu bagaço para atender a sua própria demanda. Nestas condições será necessário queimar grande parte do bagaço gerado nas usinas ou destilarias só para atender a demanda própria. Atualmente as usinas e destilarias grandes que têm caldeiras mais eficientes e começam a vender energia elétrica diretamente para a rede nacional e assim têm uma fonte de vendas adicional.

A baixa eficiência das caldeiras se deve ao fato que bagaço é um combustível sólido e que, portanto, a geração de energia elétrica se dá em dois passos sequenciais: (1) o bagaço é queimado e o calor liberado é usado para gerar vapor com uma determinada pressão e (2) o vapor assim obtido é usado numa turbina a vapor para a geração de energia elétrica. A eficiência relativamente baixa da transformação de energia química em energia elétrica no uso de combustível sólido se deve exatamente à necessidade de se usar o vapor como passo intermediário.

Existe também a possibilidade de converter parte do material orgânico do bagaço em material gasoso ou líquido pelos processos da digestão anaeróbia e da pirólise. Na pirólise se aplica uma temperatura elevada (400 a 500 °C) para decompor o bagaço em diferentes frações: gás, líquido e sólido que podem ser usados para diferentes aplicações. Na digestão anaeróbia parte do material orgânico do bagaço (e eventualmente da palha) é convertida em biogás e este pode ser aplicado diretamente a um motor de explosão que, por sua vez, pode estar acoplado a um gerador para produção de energia elétrica. A eficiência de conversão de energia química em energia elétrica, neste modo de operação, varia de 33 % em reatores de combustão interna (ciclo Otto) para mais de 50 % em turbinas modernas (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994). A digestão anaeróbia é realizada à pressão e temperatura perto dos valores ambientais de modo que, presumivelmente, o custo de geração de energia será mais baixo que a de caldeiras, onde equipamentos especiais e muito caros são necessários para as altas temperaturas e pressões que se praticam. Portanto justifica-se a expectativa que o custo da geração de energia elétrica a partir da digestão anaeróbia do bagaço de cana-de-açúcar não será superior ao custo do método tradicional de combustão em caldeira, desde que a conversão do material orgânico em metano seja eficiente.

A propósito das considerações, a presente pesquisa objetivou avaliar o desempenho da hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar seguido da digestão anaeróbia do material

hidrolisado em reator anaeróbio, com ênfase na análise da viabilidade técnica do potencial de produção de energia elétrica a partir do bagaço de cana nos sistemas operados. Para isto foram operados três reatores de hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar, operados em condições distintas, com o intuito de analisar a eficiência de hidrólise do bagaço com o auxílio ou não de enzimas comerciais e a digestão anaeróbia dos materiais hidrolisados em três reatores UASB.

Objetivo geral

Avaliar o desempenho da hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar seguido do tratamento anaeróbio do material hidrolisado em reator UASB, com ênfase na análise da viabilidade técnica do potencial de produção de energia elétrica a partir do bagaço de cana.

Objetivos específicos

- ✓ Analisar a estabilidade operacional dos reatores de hidrólise enzimática do bagaço explodido.
- ✓ Avaliar a eficiência da hidrólise enzimática do bagaço explodido em reatores hidrolíticos operados com e sem adição de enzimas comerciais.
- ✓ Monitorar a estabilidade e o desempenho de reatores UASB tratando o material hidrolisado.
- ✓ Analisar o grau de biodegradabilidade do material hidrolisado nos reatores de hidrólise enzimática do bagaço explodido.
- ✓ Avaliar a viabilidade técnica de produção de energia elétrica a partir da hidrólise enzimática e da digestão anaeróbia do bagaço de cana-de-açúcar.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Neste capítulo está descrita a estrutura morfológica da planta da cana-de-açúcar, a composição dos materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) que compõe o bagaço de cana-de-açúcar e os diversos tipos de pré-tratamento (tratamento físico, químico e biológico) utilizados para melhoramento ou preparação desses materiais celulósicos para posterior aproveitamento de seus subprodutos decompostos. No aproveitamento desses subprodutos, a digestão anaeróbia apresenta-se como um processo promissor na conversão de lignocelulósicos pré-tratados a biogás. Como o reator UASB suporta elevadas cargas orgânicas, foi escolhido para a presente pesquisa, sendo detalhado, neste capítulo os processos e mecanismos da digestão anaeróbia, a influência dos fatores ambientais, além, dos critérios de projeto e desempenho do reator UASB.

2.2 A cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma gramínea originária da Índia e introduzida no Brasil na época colonial, sendo hoje muito cultivada em regiões tropicais e subtropicais do país. As gramíneas constituem uma grande família de plantas da classe das monocotiledôneas de folhas envoltentes. Desde a sua origem, até os dias atuais, ela vem passando por modificações, o que resultou em várias espécies, as quais diferem entre si, principalmente, quanto ao conteúdo das fibras e açúcares. Hoje, a maior parte da cana-de-açúcar cultivada é um híbrido da planta original com outras espécies da mesma família (JOAQUIM, 1997).

A cana-de-açúcar possui um eixo principal denominado de talo de onde emergem as raízes, as folhas e as influências (Figura 2.0). Dos componentes que compõem a cana-de-açúcar, o talo, é a parte que possui hoje o maior valor econômico devido a sua capacidade de acumulação de açúcares e produção de fibras.

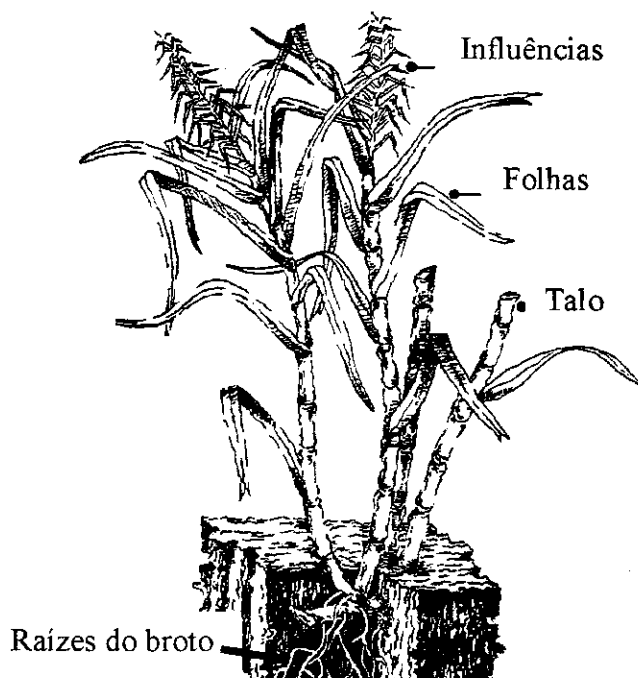


Figura 2.0: Planta da Cana-de-açúcar [adaptado de Triana *et al.*, 1990].

Assim como os outros materiais lignocelulósicos, o bagaço de cana-de-açúcar é constituído basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, podendo, ser utilizado na produção de polpas celulósicas, das quais podem ser obtidos diversos produtos como, por exemplo, o etanol, ou convertidos, em compostos de valor energético como o biogás.

A cana-de-açúcar ocupa cerca de 7 milhões de hectares de toda a terra arável do Brasil, que hoje é considerado um dos maiores cultivadores de cana-de-açúcar do mundo, seguido da Índia, Tailândia e Austrália. As regiões de cultivo da cana-de-açúcar no Brasil são: Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste, produzindo duas safras por ano. Portanto, durante todo o ano, o Brasil produz açúcar e etanol para o mercado interno e externo, como exemplos, têm a safra 2008/2009 onde o Brasil produziu cerca de 569 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. Na Região Centro-Sul do país foram produzido cerca de 505 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, correspondendo a aproximadamente 89 % da produção total do país e, a Região Norte-Nordeste produziu cerca de 64 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, que, no cenário nacional representa cerca de 11 % da produção (ÚNICA, 2010). Segundo Malavolta (2001) para cada 1000 kg de cana-de-açúcar são gerados após o processo de aproveitamento da cana cerca de 550 kg de bagaço com aproximadamente 50 % de umidade e, 16,5 kg de cinzas, sendo que, aproximadamente 55 % da matéria prima inicial são descartados após todo o processo de produção de álcool e açúcar.

2.3 Composição química de materiais lignocelulósicos

A biomassa lignocelulósica consiste basicamente de três tipos de polímeros: celulose, hemicelulose e lignina, que estão interligados entre si formando um complexo celulose-hemicelulose-lignina (FENGEL & WEGENER, 1989). A composição do bagaço com base em análises de alguns pesquisadores pode ser vista na Tabela 2.0.

Tabela 2.0: Composição do bagaço de cana-de-açúcar.

Componentes % (M _s) ^a	LASER <i>et al.</i> (2002)	US DOE (2006) ^b	PASQUINI <i>et al.</i> (2005)	GÁMEZ <i>et al.</i> (2006)
Lignina	23	23,09	24,5	23,9
Celulose	44	39,01	43,5	38,9
Glucana	44	39,01	43,5	38,9
Hemicelulose	28	24,91	29,0	26,2
Arabana	2	2,06	n.a. ^c	5,6
Xilana	26	22,05	n.a.	20,6

^a A soma não é necessariamente igual a 100% por conta da omissão de outros componentes.

^b Variedade 65 – 7052 (Havai).

^c Não avaliado.

A celulose é o constituinte mais abundante da parede celular vegetal, por ser um homopolissacarídeo constituído por unidades de D-glucose (Figura 2.1) unidas entre si por ligações glicosídicas β (1-4), de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, apresentando um alto grau de polimerização de até 10.000 (CANILHA, 2010; HENDRIKS & ZEEMAN, 2009; SÁNCHEZ, 2009; TRIANA *et al.*, 1990). A estrutura linear da cadeia macromolecular, conferida pela configuração das ligações glicosídicas, possibilita a formação de ligações de ponte de hidrogênio intra e intermoleculares e forças de Van der Waals acarretando na agregação das cadeias celulósicas em “fibrilas elementares” com alta massa molecular, considerável grau de cristalinidade, insolubilidade em água e estrutura rígida (CANILHA *et al.*, 2010; SÁNCHEZ, 2009; RABELO, 2007).

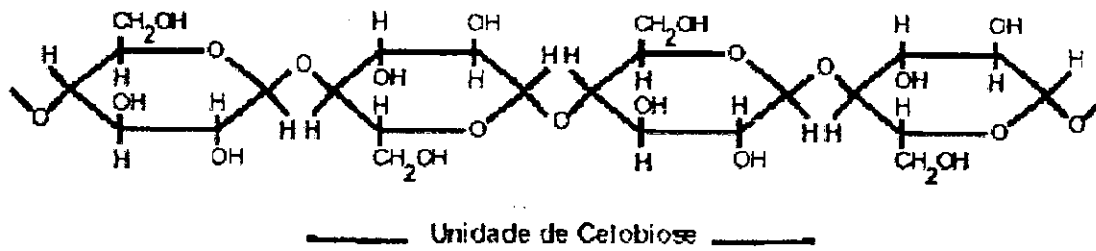


Figura 2.1: Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular (FENGEL & WEGENER, 1989).

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos de plantas cuja natureza química varia de tecido para tecido e de espécie para espécie (RAMOS, 2003). As hemiceluloses, também chamadas de polioses, estão intimamente associadas à celulose na parede da célula vegetal e são compostas por diferentes unidades de açúcares formando cadeias ramificadas (FENGEL & WEGENER, 1989). Suas estruturas são formadas por uma variedade de unidades monossacarídicas (Figura 2.2) como pentoses (D-xilose, L-arabionose e L-ranose), hexoses (D-glucose, D-manose e D-galactose), ácido urânico (ácido 4-O-metil-glucurônico e ácido-galacturônico) e desoxi-hexoses em alguns tipos de vegetais (CANILHA, 2010; FOYLE, 2006; HENDRIKS & ZEEMAN, 2009; PITARELO, 2007; PICTROBON, 2008; RAMOS, 2003; SÁNCHEZ, 2009; WYMAN, 1999).

As hemiceluloses, por serem estruturalmente mais parecidas com a celulose quando comparada com a lignina, são depositados na parede celular em um estágio anterior à lignificação. Suas estruturas são compostas de ramificações e cadeias laterais que interagem facilmente com a celulose, servindo de rede de ligação entre as fibras de celulose e lignina, formando um complexo celulose-hemicelulose-lignina (Figura 2.3) que garante estabilidade, flexibilidade e maior rigidez à estrutura da planta.

Nas madeiras de coníferas (softwoods), galactoglucomanas e arabinoglucuronoxilanas são os principais constituintes hemicelulósicos. Por outro lado 4-O-metil-glucuronoxilanas e glucomanas são os principais polissacarídeos encontrados nas hemiceluloses das madeiras de folhas (hardwoods). O principal açúcar encontrado nas hemiceluloses do bagaço é a xilose (FENGEL & WEGENER, 1989).

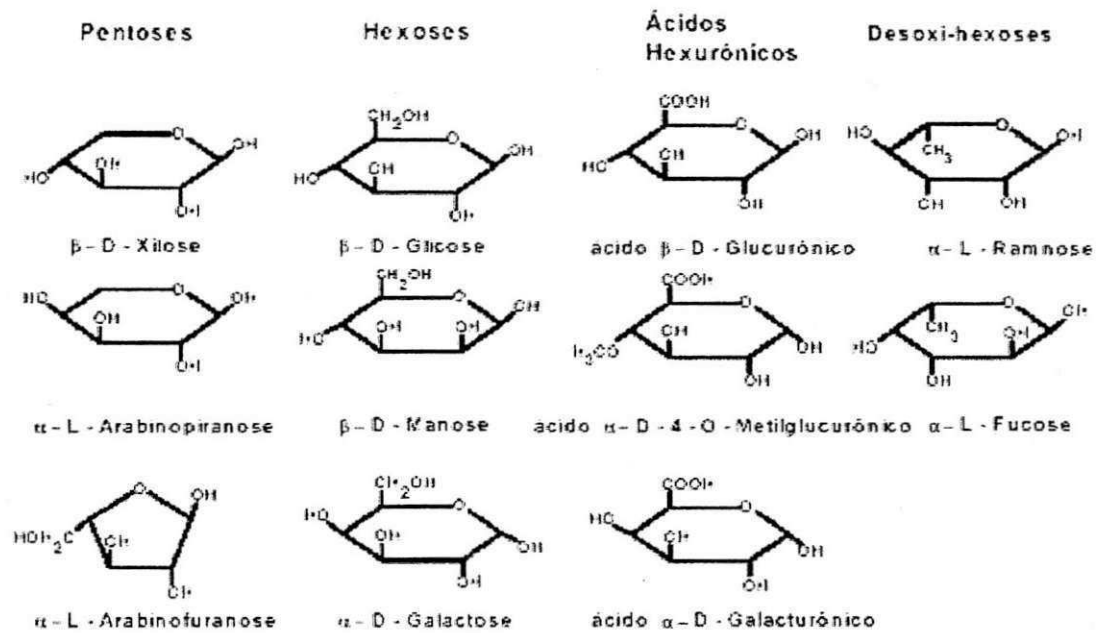


Figura 2.2: Estrutura dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses (FENGEL & WEGENER, 1989).

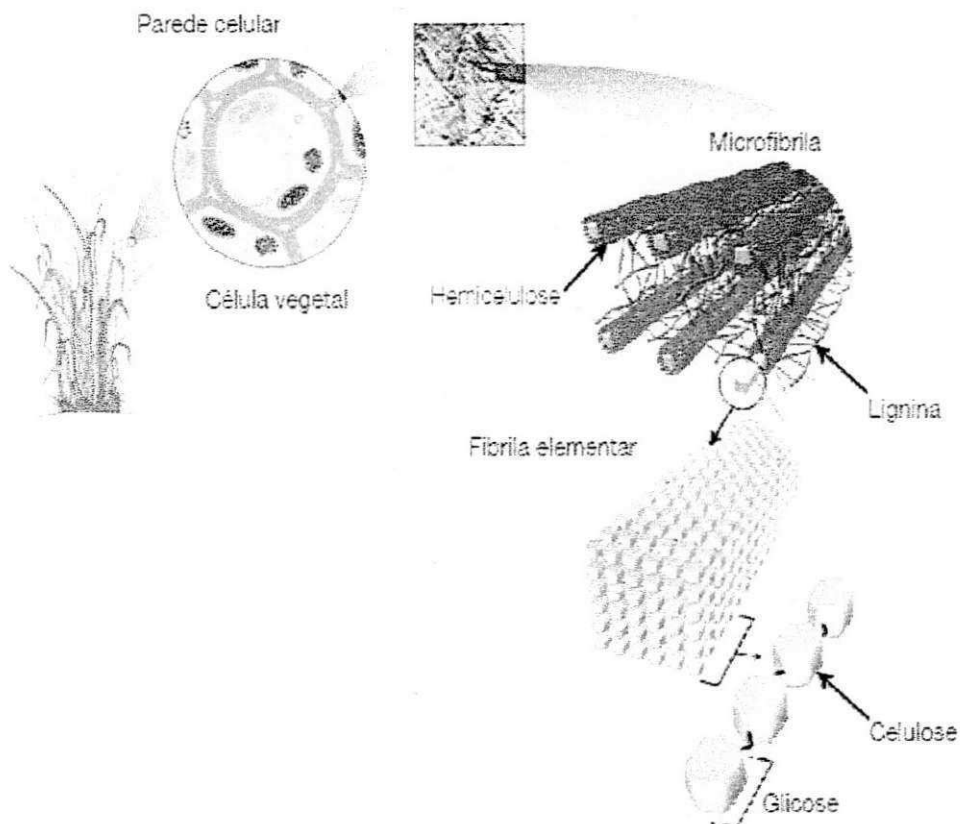


Figura 2.3: Estrutura da parede celular vegetal (CANILHA, 2010).

A lignina, depois da celulose e da hemicelulose, é um dos polímeros mais abundantes na natureza e está presente na célula vegetal (HENDRIKS & ZEEMAN, 2009). A lignina é uma macromolécula complexa amorfa (Figura 2.4) formada da polimerização radical de três diferentes unidades fenil-propano (álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico). Constitui a fração não polissacarídica mais abundante da lignocelulose. Presente na parede celular das plantas ela envolve as microfibrilas celulósicas dando suporte à estrutura da planta, além de conferir impermeabilidade à parede celular, conferi resistência à degradação química e/ou biológica, como também, pode formar ligações covalentes com as hemiceluloses (CANILHA, 2010; HENDRIKS & ZEEMAN, 2009; SÁNCHEZ, 2009).

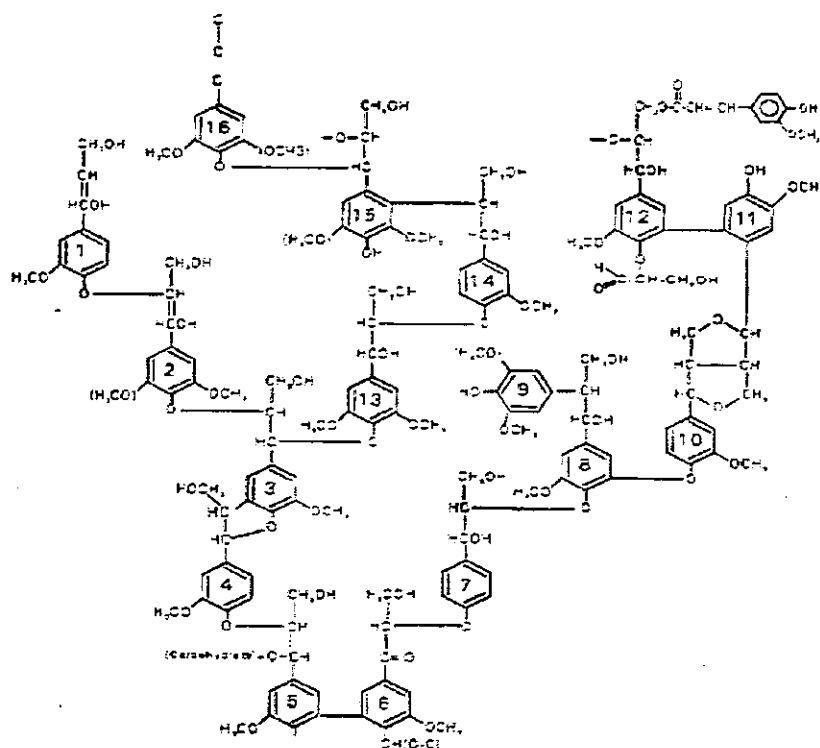


Figura 2.4: Estrutura da lignina de abeto (*Picea abies*) proposta por Adler (FENGEL & WEGENER, 1989).

A lignina é um heteropolímero amorfo insolúvel em água e opticamente inativo; tudo isto, faz com que a sua degradação seja bem difícil (FENGEL & WEGENER, 1989). Sua estrutura é bastante complexa e possui vários tipos de ligações químicas estáveis do tipo C-C, aril-éter e diarílicas, sendo as mais abundantes as β - O - 4 e α - O - 4, β - 5, β - 1, 5 - 5, β - β e β - O - 5 (HIGUCHI, 1984 *apud* PITARELO, 2007).

As ligninas de coníferas são quase que exclusivamente compostas por derivados do álcool coniferílico e são frequentemente denominados de ligninas guaiacilas (lignina do tipo G), enquanto, as ligninas das folhas contêm resíduos derivados dos álcoois coniferílico e sinapílico e são denominados de ligninas guaiacil-siringilas (lignina tipo GS). Em contraste, as ligninas derivadas de gramíneas contêm os três tipos precursores citados acima (lignina tipo HGS). As ligninas das folhas possuem alta quantidade de grupos metoxílicos, que são menos condensados e, mais suscetíveis à conversão química do que as ligninas derivadas das coníferas (RAMOS, 2003).

Os componentes de menor massa molar presentes na fitobiomassa incluem uma variedade de compostos orgânicos, cuja presença relativa é governada por uma série de fatores, entre os quais, os de natureza genética e climática. Esses componentes não residem na parede celular da planta e dividem-se, basicamente, em duas classes. A primeira classe engloba materiais conhecidos como extrativos por serem solúveis em solventes polares e apolares, como, água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor. A segunda classe engloba os materiais que não são comumente extraíveis com os agentes mencionados acima, como, por exemplo, compostos inorgânicos (cinzas), proteínas e substâncias pécticas. (RAMOS, 2003).

A soma destes componentes varia em cada espécie de material lignocelulósico e representa aproximadamente 5-20% de todo o material (FENGEL & WEGENER, 1989). Em madeiras de folhosas, o teor de extrativos está entre 3 e 10% e, em se tratando de madeiras de coníferas encontra-se em torno de 5 a 8%. Esses constituintes são frequentemente responsáveis por determinadas características da planta, como a cor, o cheiro, a resistência natural ao apodrecimento, ao sabor e a propriedades abrasivas (D'ALMEIDA, 1988 *apud* PITARELO, 2007). É comum a denominação de resina para uma determinada classe de extrativos. Porém, este termo se aplica a um conjunto de substâncias químicas que inibem a cristalização e, portanto, caracteriza mais a condição física do que a composição química da fração. Neste contexto, os compostos de extrativos podem ser encontrados em resinas de madeiras: terpenos, lignanas, estilbeno, flavonóides e outros aromáticos. Além dessas substâncias, outros compostos orgânicos podem ser encontrados nos extrativos, como gorduras, ceras, ácidos graxos, alcoóis, esteróides e hidrocarbonetos de elevado peso molecular (PITARELO, 2007).

2.4 Pré-tratamento de materiais lignocelulósicos

O pré-tratamento visa à desestruturação das fibras do material lignocelulósico, reduzindo a cristalinidade, aumentando a porosidade de maneira a tornar a celulose e a hemicelulose susceptíveis à hidrólise (Figura 2.5). Independentemente do processo de hidrólise empregado, quer seja, ácido ou enzimático, uma etapa de pré-tratamento é imprescindível. Existem vários métodos de pré-tratamento empregado: físico (“steam explosion”), químico (álcalis, ácidos, solventes, gases e, outros) e biológico (enzimas ou fungos).

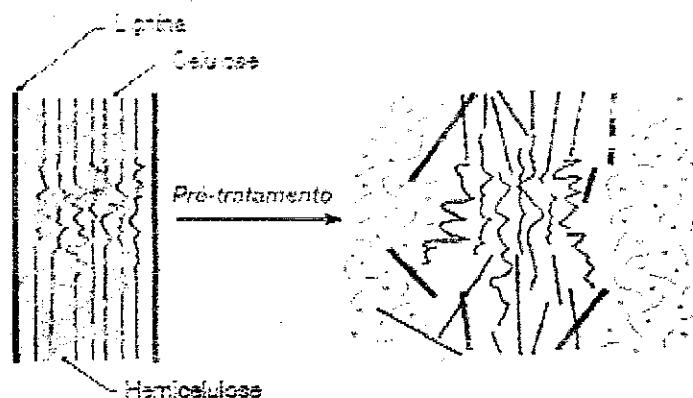


Figura 2.5: Alteração nas microfibrilas celulósicas após o processo de pré-tratamento (adaptado de CANILHA, 2010).

A explosão a vapor é um dos processos mais utilizados para o tratamento de lignocelulósicos (SUN & CHENG, 2002). A explosão a vapor é um processo onde a biomassa vegetal, depois de triturada, é tratada com vapor (saturado, 160-260 °C, 1-10 minuto) seguido de uma rápida descompressão.

A pressão de vapor, geralmente utilizada no tratamento de materiais lignocelulósicos, modifica radicalmente a estrutura da parede celular da biomassa, produzindo, um material marrom escuro. As hemiceluloses que são hidrolisadas durante o processo, são facilmente recuperadas na água de lavagem, deixando no bagaço, apenas, as frações insolúveis de compostos de celulose, residual de hemiceluloses e, residual de lignina quimicamente modificada, que podem ser extraídos por álcali fraco, dioxanos, etanol, ou agentes oxidativos alcalinos como o peróxido de hidrogênio e o clorito de sódio

A explosão a vapor tem sido utilizada com uma grande variedade de biomassa vegetal, desde, os resíduos agrícolas à resíduos de floresta, tais como, o bagaço de cana-de-açúcar, mandioca, palha de trigo, batata, palha de milho, casca de amendoim, colmos de bambu, palha

de arroz e caroços de azeitona. Geralmente, os resíduos de madeira proveniente de árvores jovens, são mais facilmente e rapidamente fracionados durante o pré-tratamento, produzindo melhores substratos, que podem ser bioconvertidos através da hidrólise enzimática. Portanto, as rápidas taxas de crescimento e curtos tempos de cultivos, fazem com que essas culturas sejam cultivadas potencialmente para posterior bioconversão, especialmente, no Hemisfério Sul (RAMOS, 2003).

Quando comparada com outros tipos de pré-tratamento, a explosão a vapor apresenta-se mais vantajosa, com altos rendimentos e melhores substratos para hidrólise. Outros métodos utilizados no pré-tratamento de matérias lignocelulósicas, são a irradiação por microondas, moagem, hidrólise com ácidos diluídos e pré-tratamento com amônia (RAMOS, 2003).

Os processos de pré-tratamento são afetados pelo tempo de residência, temperatura, tamanho da partícula e umidade (SEABRA, 2008). Além da explosão a vapor o processo de termo-hidrólise (*LHW – Liquid hot water*) é utilizado no pré-tratamento de lignocelulósicos. O processo de *LHW* utiliza água quente à alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) para hidrolisar a hemicelulose.

Já o pré-tratamento químico, tende a solubilizar a lignina e a hemicelulose, a fim de tornar, a celulose mais acessível à hidrólise ácida e/ou enzimática (HENDRIKS & ZEEMAN, 2009; RAMOS, 2003). Hendriks & Zeeman (2009) comentam que o pré-tratamento com ácidos a temperatura ambiente é feito para melhorar a digestibilidade anaeróbia do material celulósico, sendo favorável para a produção de metano. As bactérias metanogênicas podem lidar com compostos como o furfural e o HMF em determinadas concentrações e períodos de climatização, porém, alterações sofridas nos componentes da lignina solúvel podem ser inibidores para as bactérias anaeróbias, todavia, os componentes de lignina solúvel são frequentemente inibidores para a produção de metano. Além da hidrólise ácida, a hidrólise alcalina, através do uso de bases, como hidróxido de sódio ou de cálcio, remove a lignina e parte da hemicelulose, aumentando a reatividade da celulose para a hidrólise. Outro processo utilizado é o *organosolv*, que, consiste em misturar um solvente orgânico, por exemplo metanol, etanol, acetona, com um catalisador ácido (H_2SO_4 , HCL) para quebrar as ligações internas da lignina e da hemicelulose.

O pré-tratamento biológico com fungos solubiliza a lignina. Além de ser um processo de baixo rendimento e longos tempos de reação, pode provocar o envenenamento dos microrganismos pelos derivados da lignina. As vantagens desse processo são o baixo uso de energia e, as brandas condições do ambiente, porém, a baixa taxa de hidrólise, é um fator que, geralmente, inviabiliza sua utilização em escala industrial, porém, algumas vezes é utilizado em combinação com tratamentos químicos (SEABRA, 2008).

Muitos estudos sobre hidrólise enzimática consideram a existência da celulose nativa em duas formas extremas: amorfa e cristalina. As duas formas ocorrem em proporções características em celulosas de diferentes origens, e, o ataque enzimático, pode ser preferencial num dos tipos de estrutura (GAMA, 1996). No processo enzimático, a hidrólise é catalisada por enzimas genericamente chamadas de celulase; na realidade, trata-se de um complexo enzimático composto de endoglucanase (que atacam as cadeias de celulose para produzir polissacarídeos de menor comprimento), exoglucanases (que atacam os terminais não redutores dessas cadeias mais curtas e removem a celobiose) e β -glucosidases (que hidrolisam a celobiose e outros oligômeros a glicose). Assim como em processos ácidos, existe a necessidade de um pré-tratamento para expor a celulose ao ataque das enzimas (PHILIPPIDS & SMITH, 1995; CANILHA, 2010).

O processo enzimático é conduzido em condições amenas (pH 4,8 e temperatura entre 45 e 50 °C, o custo de utilidades e de manutenção são relativamente baixos (SUN & CHENG, 2002). Apesar de ser um processo que não forma produtos indesejáveis e, que, se ampara em técnicas avançadas de biotecnologia para sua otimização, ainda, enfrenta vários gargalos tecnológicos, sendo, o principal deles, o preço elevado das enzimas.

O rendimento da hidrólise enzimática é governado por vários fatores, tais como: o tipo do pré-tratamento do substrato, inibição da atividade enzimática pelos produtos finais da biodegradação, termoestabilidade das enzimas, concentração e adsorção do substrato, tempo de duração da hidrólise, pH do meio, concentração de substrato no meio e a taxa de agitação (RABELO, 2007).

Quando fazemos comparação entre os processos de hidrólise, pode-se perceber que, a hidrólise enzimática conduz a rendimentos mais elevados de monossacarídeos do que a hidrólise ácida, sendo, que as enzimas celulases catalisam, somente, as reações de hidrólise e não as reações de degradação do açúcar. (PARISI, 1989). Embora, o processo de hidrólise ácida seja mais desenvolvido tecnologicamente e, com um futuro promissor, espera-se, que,

através da biotecnologia avançada, o processo enzimático seja otimizado e barateado, para que, no futuro próximo, seja considerado um processo economicamente viável e ambientalmente sustentável.

2.5 Tratamento anaeróbio de hidrolisado

2.5.1 – Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo realizado por um consórcio de microrganismos sob condições anaeróbias (ausência de oxigênio) estabilizando o material orgânico complexo em composto inorgânico e material celular. O biogás gerado é composto basicamente de metano, dióxido de carbono, água, gás sulfídrico e amônia (CHEN *et al.*, 2007).

A vantagem de utilizar uma colônia de microrganismos anaeróbios é que quase todos os produtos, como pentoses, hexoses, produtos voláteis e quase sempre compostos inibidores como furfural e compostos de lignina solúvel, em concentrações não tão altas, podem ser convertidos a metano após um período de adaptação (BENJAMIN *et al.*, 1984; FOX *et al.*, 2003; NOIKE & NIIGATA ENGENHARIA, 2001).

Entretanto, a bioconversão de materiais lignocelulósicos em metano consiste de três fases: (1) pré-tratamento da fibra, (2) hidrólise enzimática e (3) digestão anaeróbia da fase líquida. A aplicação do processo de digestão anaeróbia no tratamento de materiais hidrolisados apresenta vantagens, tanto, no que se refere à capacidade dos reatores UASB em suportar elevadas cargas orgânicas, como também, por operarem com baixos custos e, baixo consumo de energia elétrica. Como aspecto negativo, o processo de digestão anaeróbia apresenta-se sensível as mudanças de temperatura, como também, as características do substrato (CHERNICHARO, 2007).

2.5.2 – Mecanismo da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia de compostos orgânicos complexos é realizada pelo contato do substrato com uma população de microrganismos, sendo desenvolvida em estágios sequenciais envolvendo processos metabólicos complexos, que dependem da atividade de, no mínimo, três grupos de microrganismos: as bactérias fermentativas (ou acidogênicas), as bactérias sintróficas (ou acetogênicas) e as arqueas bacterianas (ou metanogênicas).

As bactérias fermentativas acidogênicas convertem os compostos orgânicos complexos por processo de hidrólise e fermentação em compostos de menor peso molar principalmente ácidos orgânicos, hidrogênio e dióxido de carbono, já, as bactérias sintróficas acetogênicas atuam na fase intermediária convertendo os compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono e, por fim, os produtos da fase intermediária são convertidos a metano e dióxido de carbono, pelas metanogênicas (CHERNICHARO, 2007). Na Figura 2.6 podem-se distinguir as quatro etapas do processo global de conversão do material orgânico a metano, e os microrganismos envolvidos em cada etapa.

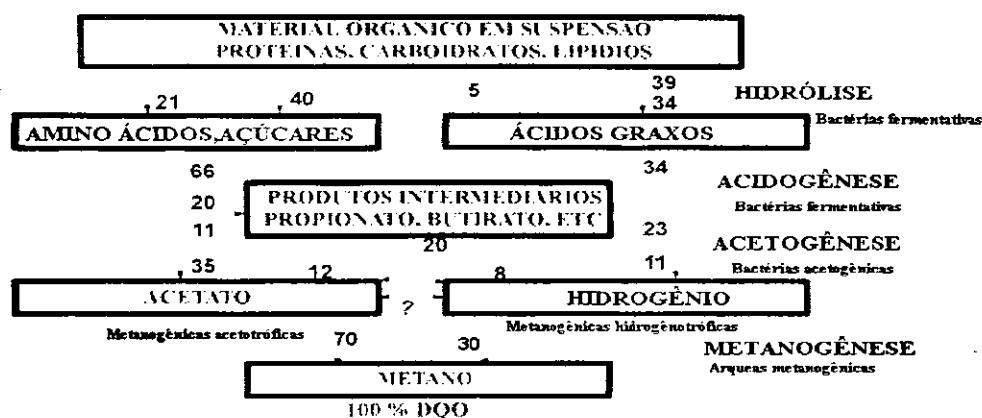


Figura 2.6: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (adaptado de VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

2.5.2. 1 – Hidrólise

A etapa de hidrólise é a conversão dos compostos complexos do material orgânico (polímeros) a compostos dissolvidos de baixo peso molecular, por exoenzimas, que são excretadas pelas bactérias fermentativas. As proteínas se degradam para formarem aminoácidos; os carboidratos se transformam em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lipídios são convertidos em ácidos graxos de longa cadeia de carbono (C₁₅ a C₁₇) e glicerina (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

A temperatura junto a vários outros aspectos, em ambiente anaeróbico, pode favorecer para que a etapa de hidrólise de polímeros possa ocorrer de forma lenta afetando o grau e a taxa de hidrólise. Van Haandel & Lettinga (1994) relatam que a hidrólise de lipídios a 20 °C é prejudicada, sendo, observada taxa muito baixa de hidrólise. Nessas condições, a etapa de hidrólise é considerada como a etapa limitante para o processo de digestão anaeróbia

Neste contexto, Chernicharo (2007) descreve que os fatores que podem interferir na hidrólise de substratos orgânicos complexos são a temperatura do reator, o tempo de residência do substrato no reator, a composição do substrato (ex.: teores de lignina, carboidratos, proteínas e gorduras), o tamanho das partículas, o pH do meio, a concentração de NH_4^+ e de produtos da hidrólise (ex.: ácidos orgânicos).

2.5.2. 2 – *Acidogênese*

A acidogênese é a etapa subsequente à hidrólise, na qual os compostos dissolvidos são absorvidos para o interior das células das bactérias fermentadoras, as quais via metabolismo fermentativo, fermentam os açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, e as excretam como compostos orgânicos mais simples, como, por exemplo, ácidos orgânicos (principalmente acético, propiônico e butírico), álcoois (etanol), cetonas (acetona), dióxido de carbono e hidrogênio, além de novas células. A fermentação é conduzida por algumas espécies de bactérias das quais a maioria são anaeróbias obrigatórias e, sua inibição ou baixa atuação é relacionada à natureza degradável do substrato (CHERNICHARO, 1997; 2007; VAN HANDEL & LETTINGA, 1994).

2.5.2. 3 – *Acetogênese*

As bactérias acetogênicas são responsáveis pela conversão dos compostos orgânicos produzidos pelas bactérias intermediárias, como propionato e butirato, que são convertidos em substratos apropriados para as metanogênicas como acetato, hidrogênio e dióxido de carbono para a produção de metano. Conforme indicado na Figura 2.6 cerca de 70 % da DQO originalmente presente é convertida em ácido acético, enquanto o restante é convertido em hidrogênio (VAN HANDEL & LETTINGA, 1994).

Quando há a formação de acetato ocorre, também, a formação de grande quantidade de H_2 , fazendo com que o pH no meio aquoso decresça. Em consequência disso, para que as reações da acetogênese aconteçam, é necessário que as concentrações de acetato e hidrogênio sejam mantidas baixas, e isto, só é garantido através da ação ativa dos microrganismos assimiladores de acetato e hidrogênio. O hidrogênio da fase líquida é assimilado, principalmente, pelos microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos e, também, pelas bactérias redutoras de sulfato. Enquanto, o acetato é utilizado pelas metanogênicas acetotróficas.

2.5.2. 4 – *Metanogênese*

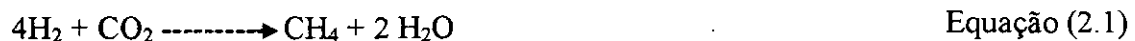
Por fim, temos a metanogênese que, em linhas gerais, é uma etapa limitante para a conversão de compostos orgânicos a metano, porém, temos que lembrar que o reator anaeróbio, quando submetido a baixas temperaturas, a etapa limitante do processo é a hidrólise. As bactérias metanogênicas caracterizam-se por assimilarem um limitado número de substratos, que compreendem os ácidos acéticos, hidrogênio/dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. Em função da afinidade e da magnitude de produção de metano, as metanogênicas dividem-se em dois grupos principais as metanogênicas acetoclásticas e as metanogênicas hidrogenotróficas (Chernicharo, 2007).

As metanogênicas acetoclásticas que produzem metano a partir de acetato são responsáveis por cerca de 60 a 70 % da produção total de metano, enquanto as metanogênicas hidrogenotróficas são responsáveis por produzir metano a partir do hidrogênio e do gás carbônico, resultando em uma melhor liberação de energia. As metanogênicas hidrogenotróficas crescem mais rápido que as metanogênicas acetoclásticas, o que geralmente limita a taxa de transformação do material orgânico complexo em metano. A seguir estar descrito as reações catabólicas:

a – metanogênicas acetoclásticas



b- metanogênicas hidrogenotróficas



2.5.3 – **Influência dos fatores ambientais**

Na digestão anaeróbia o controle das condições ambientais garante um ambiente com maiores interações entre as populações de microrganismos fermentativos e metanogênicos, visto que, essas populações microbianas são sensíveis às variações de natureza física que muitas vezes, atuam como agente seletivo, e as variações de natureza química, que podem atuar também de forma seletiva no meio. O sucesso do processo irá depender do equilíbrio dos principais requisitos ambientais para a digestão anaeróbia, como o controle da temperatura, pH, alcalinidade e ácidos voláteis, a presença de nutrientes e a ausência de substâncias tóxicas.

2.5.3. 1 – *Temperatura*

A temperatura no processo de digestão anaeróbia exerce influência forte sobre a taxa de utilização do material orgânico e, sobre as espécies predominantes em determinada faixa de temperatura. Chernicharo (2007) cita três faixas de temperatura que possuem alguma relação com o crescimento microbiano na maioria dos processos biológicos: a faixa psicrófila compreendida entre 4 e 15 °C; a faixa mesófila de 20 a 40 °C e a faixa termófila entre 45 e 70 °C. Neste contexto, Van Haandel e Lettinga (1996) quando relaciona à temperatura a taxa de digestão anaeróbia reforçam que há um máximo relativo a 35 °C e máximo absoluto a 55 °C, aproximadamente, distinguindo a digestão mesofílica em temperaturas abaixo dos 45 °C e uma região termofílica acima desta temperatura. Quando a temperatura está abaixo de 30 °C a taxa máxima de digestão anaeróbia tende a decresce a uma taxa de 11 % por grau Celsius.

Além de influenciar na taxa de digestão do material orgânico pelo os microrganismos, a temperatura também pode influir na remoção de sólidos orgânicos que podem ser metabolizados anaerobicamente, provavelmente, devido à baixa taxa de hidrólise a baixa temperatura, fazendo com que as partículas sólidas e as macromoléculas fiquem intactas. Isto não significa dizer, que esse material orgânico, não possa ser removido do efluente quando o reator opera a baixa temperatura, sendo possível, que o material orgânico particulado, seja removido ou incorporado ao lodo por processos de adsorção, floculação ou decantação, ou outro processo não biológico. A remoção de material orgânico particulado junto ao lodo anaeróbio é realizada com a descarga do lodo de excesso, sendo necessário o posterior tratamento do lodo em temperaturas mais elevadas.

2.5.3.2 – *pH, alcalinidade e ácidos voláteis*

A interação dos três fatores ambientais (pH, alcalinidade e ácidos voláteis), quando bem controlados caracterizam boa estabilidade do processo de digestão anaeróbia. A estabilidade do sistema quanto ao pH, alcalinidade e ácidos voláteis, favorece altas taxa de metanogênese e maior produção de metano.

A alta taxa de metanogênese é desenvolvida em uma faixa estreita de pH, próxima ao valor da neutralidade, que varia de 6,8 a 7,5, sendo que fora dessa faixa a metanogênese é bastante afetada. O pH no sistema é influenciado pelo equilíbrio iônico dos diferentes sistemas ácido/base presentes no sistema de tratamento. Van Haandel e Lettinga (1996) descrevem que os sistemas de ácidos fracos são mais importantes para estabelecer o pH, em

particular, o sistema carbônico (CO_2 - HCO_3^- - CO_3) que muitas vezes, determina a estabilidade e o valor do pH no reator, consequência, de sua maior concentração no meio aquoso quando comparado a outros sistemas presentes como (fosfato, amônia, sulfato, ácidos voláteis).

O sistema carbônico é de fundamental importância para estabilidade do pH, em decorrência disto, em um reator anaeróbio onde o pH ideal é 7,0, há concentração das espécies de H^+ , OH^- e CO_3 , em menores concentrações que a do íon HCO_3^- , nessas condições, a alcalinidade presente no sistema é devida a alcalinidade de bicarbonato e, a capacidade de tamponamento do sistema é consequência da concentração de bicarbonato, sendo, que variação da concentração desse íon causa distúrbios ao reator.

A instabilidade no sistema é observada quando há um desequilíbrio entre os microrganismos que compõem o processo de digestão, ocasionado pela produção excessiva de ácidos voláteis, que, em certo momento, supera o consumo do mesmo, causando a queda do pH. A mudança do pH no meio aquoso causa instabilidade ao ambiente microbiano afetando, principalmente, as metanogênicas que são mais sensíveis às mudanças bruscas de pH.

Existem diferentes técnicas para a determinação da alcalinidade, o método de Kapp é um deles, que, consiste em titular a amostra com ácido sulfúrico 0,02 N em três estágios: (1) titular até o pH 5, (2) até o pH 4,3 e (3) até o pH 4. A titulação sucessiva dos três estágios possibilita a determinação da alcalinidade total (AT), alcalinidade de bicarbonato (AB) e os ácidos voláteis (AGV). Cavalcanti e Van Haandel (2001) recomendam o método de Kapp por possuir uma boa capacidade de recuperação (determinação de ácidos orgânicos voláteis), pela simplicidade e o curto tempo de execução e, por ser considerado um método de rotina no controle e caracterização de efluentes do processo de digestão anaeróbia.

2.5.3.3 – Nutrientes

Em processos biológicos os macronutrientes nitrogênio e fósforo são essenciais para os microrganismos aeróbios e anaeróbios. Os microrganismos anaeróbios quando comparados com os aeróbios requerem uma menor quantidade de N e P, devido, a sua baixa taxa de crescimento, admitindo, em geral, que a relação DQO : N : P seja de 500 : 5 : 1 é necessária para atender as necessidades dos microrganismos anaeróbios (Speece, 1996).

Os micronutrientes também são essenciais, mas em menores quantidades, destacando-se o cobalto, o ferro, o níquel e o zinco. Damianovic (1992) faz referência a alguns trabalhos

realizados que comprovaram a presença de micronutrientes no afluente de reatores anaeróbios e, que estes estimularam o processo de digestão.

2.5.3.4 – *Materiais Tóxicos*

A taxa de digestão anaeróbia além de sofrer influência da variação do pH, também, pode ser influenciada por substâncias químicas, como os metais pesados e organocloradas, que, mesmo em concentrações baixas, afetam as metanogênicas, como exemplo, cromo, cromatos, níquel, zinco, cobre, arsênio e cianeto.

Quando o substrato é esgoto os compostos tóxicos que podem estar presentes são sulfetos e oxigênio dissolvido. O oxigênio dissolvido pode ser introduzido no reator pelo afluente, carreando bolhas de ar que, em contato com o lodo metanogênico, podem inibir a sua atividade e, o sulfeto que é formado dentro do reator pela redução de sulfato (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994). Rinzema *apud* Van Haandel e Lettinga (1994) mostrou que a concentração de sulfetos para uma toxicidade significativa é de 50 a 200 mg.L⁻¹, muito acima da concentração que se pode esperar normalmente em esgoto (2 a 20 mg.L⁻¹). Quando o substrato é esgoto industrial, os compostos tóxicos presentes irão depender da atividade o qual se origina, sendo, necessária a aplicação de técnicas para minimizar os efeitos sobre as metanogênicas.

2.5.4 – **Aplicação dos sistemas anaeróbios**

Com a evolução do processo de digestão anaeróbia observada nas ultimas décadas, as concepções que se tinha sobre os sistemas de tratamento de esgoto domestico e industriais vem sofrendo modificações, muitas dessas modificações são motivadas principalmente por dois motivos: (1) o melhor desempenho dos reatores anaeróbios no tratamento de águas residuárias com elevadas concentrações de material orgânico quando comparado com reatores aeróbios e (2) baixo tempo de detenção hidráulica e maior tempo de retenção celular. Com isso, os reatores anaeróbios possuem maior capacidade de reter a biomassa celular, o que possibilita que sejam projetados com menores volumes, baixos custos de instalação ocupando pequenas áreas, além, de produzir lodo de excesso com certo grau de estabilização.

Os sistemas anaeróbios para tratamento de efluentes domésticos e industriais são classificados em dois grupos: sistemas convencionais e sistemas de alta taxa. Dentre os sistemas convencionais estão os digestores de lodo, tanques sépticos, filtros anaeróbios e

CAPÍTULO 2

lagoas anaeróbias. Entretanto, os sistemas de alta taxa são diferenciados por serem projetados para melhor acumulação e acomodação do lodo no reator. Vários tipos de reatores de altas taxas são estudados e projetados, a exemplo, temos os reatores de leito fixo com biomassa aderida ao meio de suporte, reatores de leito expandido/fluidizado e, os reatores onde a biomassa está dispersa no reator, como os reatores de dois estágios, reatores de chicanas, reatores de manta de lodo, reatores de leito granular expandido e reatores com recirculação interna. A Tabela 2.1 apresenta as vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.

Tabela 2.1: Principais vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">- Baixa produção de sólidos, 2 a 8 vezes menor que em processo aeróbios;- Baixo consumo de energia;- Baixa demanda de área;- Baixos custos de implantação, da ordem de 20 a 30 dólares per capita;- Produção de metano;- Possibilidade de preservação da biomassa sem alimentação do reator por vários meses;- Tolerância a elevadas cargas orgânicas;- Aplicabilidade em pequena e grande escalas;- Baixo consumo de nutrientes;	<ul style="list-style-type: none">- Remoção insatisfatória de nitrogênio, fósforo e patógenos;- Produção de efluente com aspecto desagradável;- Efluentes usualmente fora dos padrões ambientais;- Necessidade de instalação de pós-tratamento;- Possibilidade de distúrbios devido a choque de sobrecarga orgânica e hidráulica, presença de compostos tóxicos ou ausência de nutrientes;- Bioquímica e microbiologia da digestão anaeróbia são complexas;- A partida do processo pode ser lenta, na ausência de lodo de semente adaptado;- Possibilidade de geração de maus odores e de problemas de corrosão, porém, controláveis;

Adaptado de Chernicharo (2007).

A digestão anaeróbia no final do século XIX já era conhecida como um processo que tinha capacidade de remoção de material orgânicos, porém, até então, com a baixa eficiência dos sistemas em operação. Como exemplo, os digestores de lodo, acoplados ou não a decantadores e, os tanques sépticos. A baixa eficiência era atribuída na época, erroneamente, ao lento crescimento do lodo anaeróbio. Porém, no século seguinte, no final da década de 60 e 70, mudou-se a concepção, e verificou-se que a baixa eficiência observada era devida, principalmente, à falta de contato intensivo entre as populações de bactérias e o material

orgânico, como ocorria nos sistemas de lodos ativados. Partindo dessa idéia Young e McCarty, nos Estados Unidos da América desenvolveram os filtros anaeróbios e Gatzke Lettinga, desenvolveu, na Holanda, o reator UASB (*up flow anaerobic sludge blanket*), que são sistemas que proporcionam mecanismos de contato intensivo entre o substrato afluente e os microrganismos presentes no lodo anaeróbio, aumentando a eficiência do sistema (CAVALCANTI, 2009).

Devido à capacidade de aplicação de elevadas cargas orgânicas associado à alta capacidade de retenção celular, os reatores UASB atualmente é considerado como um dos sistemas anaeróbios com maior aplicação prática no tratamento de águas residuárias domésticas e industriais,

2.5.5 – Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB).

Atualmente os reatores UASB são diferenciados com base em suas configurações, como, reatores UASB convencionais e reatores UASB tipo Y. A diferença básica entre as duas configurações está relacionada ao separador das fases sólida, líquida e gasosa. No reator convencional o separador está instalado internamente, enquanto no reator tipo Y o separador de fases é externo. O reator UASB convencional é aplicado no tratamento de vazão maiores de águas residuárias, já o reator UASB tipo Y, é aplicado no tratamento de baixa vazão de águas residuárias, além de ser, uma alternativa de substituição, com grandes vantagens, de tanques sépticos em unidades familiares (CAVALCANTI, 2009). Na Figura 2.7 é mostrado um reator UASB convencional e na Figura 2.8 é mostrado um reator UASB tipo Y.

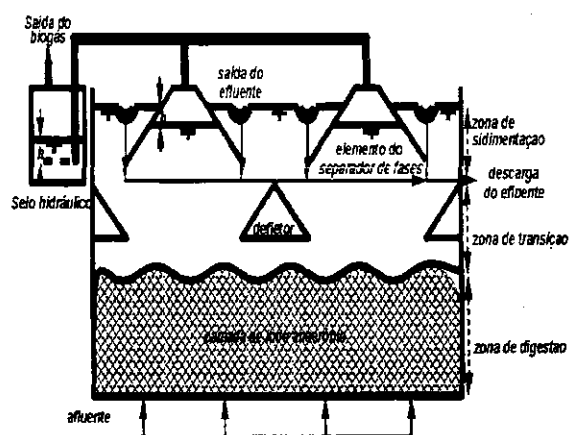


Figura 2.7: Esquema de um reator UASB convencional (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1996).

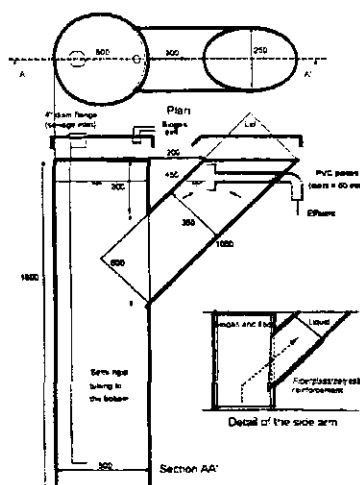


Figura 2.8: Esquema e dimensões de um UASB tipo Y ou unifamiliar de 380 litros (COELHO et al., 2003 *apud* CAVALCANTI, 2009).

Como ilustrado na Figura 2.7 o reator UASB é constituído de três zonas; a primeira zona é chamada de zona de digestão, onde há a manta de lodo responsável pela digestão do substrato, o afluente é distribuído uniformemente pelo fundo do reator, com o intuito de garantir uma boa mistura e evitar o surgimento de caminhos preferenciais. Seguindo a trajetória ascendente, o líquido atravessa a zona de digestão, local onde ocorre o contato intensivo da massa de lodo com o substrato e, onde ocorre assimilação do material orgânico pelos microrganismos anaeróbios que o converte em biogás e lodo de excesso. Na zona de transição, que começa logo após a zona de digestão, estão os defletores, que têm a função de reter as partículas de lodo que são arrastadas pelas bolhas de biogás formadas na zona de digestão, evitando que essas bolhas possam gerar turbulência na zona de sedimentação. O líquido ascendente, passa pelas aberturas entre os separadores de fases, ocupando uma área acima do separador. A área acima do separador de fases (trifásico) é chamada de zona de sedimentação e, em determinada altura desta zona, a velocidade ascendente do líquido passa a ser menor que a velocidade de sedimentação, favorecendo que as partículas de lodo arrastadas pelo líquido sedimente sobre a superfície inclinada do separador trifásico. Quando a massa de lodo acumulado sobre a superfície do separador for suficiente para vencer a força de atrito, estes deslizam, retornando novamente para a zona de digestão na parte inferior do reator. A zona de sedimentação no reator UASB favorece para que o efluente descarregado tenha baixos teores de sólidos sedimentáveis.

As três zonas descritas anteriormente também fazem parte do reator UASB tipo Y, com diferença apenas na configuração, pois, o reator UASB tipo Y possui um braço com inclinação de 45° localizado logo após a zona de transição, que tem a finalidade de proporcionar uma zona de sedimentação dos sólidos que são arrastados junto ao efluente e, quando a massa de lodo depositado no braço do reator, for suficiente para vencer a força de atrito na superfície do braço, a inclinação do braço favorecerá para que os sólidos depositados retornem para a zona de digestão.

O biogás produzido na zona de digestão é despreendido até atingir a interface líquido-gás, localizado abaixo do separador e, nesta fase, as bolhas se despreendem formando a fase gasosa. Os flocos de lodo que eventualmente estão aderidos às bolhas de biogás, podem chegar até esta interface, mas, com o despreendimento da bolha de biogás, os sólidos tendem a decantar para a zona de digestão.

2.5.6 – Critérios básicos de projeto

No tratamento de águas residuárias industriais os principais parâmetros básicos de projetos são a carga orgânica volumétrica, tempo de detenção hidráulica e velocidade ascendente do líquido.

2.5.6.1 – Carga orgânica volumétrica

Quando se trata de efluentes industriais com elevadas cargas orgânicas, estudos já foram desenvolvidos em escala piloto com aplicação de carga orgânica da ordem de 45 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, embora, os reatores em escala real sejam, geralmente, projetados para receber cargas orgânicas volumétricas inferiores a 15 kgDQO.m⁻³.d⁻¹.

A carga orgânica volumétrica de DQO que pode ser aplicada diariamente por unidade do volume do reator, é calculada pela Equação 2.2.

$$\text{COV} = Q.S.V^{-1} \quad \text{Equação (2.2)}$$

Onde:

COV: Carga orgânica volumétrica (kgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Q: Vazão (m³.d⁻¹).

S: Concentração do substrato afluente (kgDQO.m⁻³).

V = Volume total do reator (m³).

Portanto, de posse dos valores da vazão e, da concentração da água residuárias e, admitindo-se uma determinada carga orgânica volumétrica de projeto (COV), determina-se o volume do reator pela Equação 2.3.

$$V = Q.S.COV^{-1} \quad \text{Equação (2.3)}$$

2.5.6.2 – Tempo de detenção hidráulica

O tempo de detenção hidráulica é o inverso da carga hidráulica volumétrica, visto que, a carga hidráulica volumétrica é o volume afluente aplicado diariamente ao reator.

$$\text{CHV} = Q.V^{-1} \quad \text{o inverso é} \quad \theta_h = V.Q^{-1} \quad \text{Equação (2.4)}$$

Onde:

CHV: Carga hidráulica volumétrica (kgDQO.m⁻³.d⁻¹).

Q: Vazão (m³.d⁻¹).

V: Volume do reator (m^3).

θ_h : Tempo de detenção hidráulica (d).

2.5.6.3 – Velocidade ascendente

Jordão e Pessoa (2005) realçam a importância na determinação criteriosa da velocidade ascensional, para que seja garantido o melhor contato entre o afluente e a biomassa, reduzindo as possibilidades de curto-circuito. Chernicharo (2007) explica que a velocidade ascensional máxima no reator depende do tipo de lodo e das cargas aplicadas, quando o reator é inoculado com lodo floculento e com cargas orgânicas de até 5,0 a 6,0 $kg.m^{-3}.d^{-1}$, as velocidades médias devem ser dar ordem de 0,5 e 0,7 $m.h^{-1}$, sendo, toleradas variações de até 1,5 e 2,0 $m.h^{-1}$. Com lodo granular, a velocidade ascensional em média pode ser de até 10 $m.h^{-1}$. A velocidade ascendente do fluxo é calculada a partir da relação entre a vazão afluente e a seção transversal do reator (Equação 2.5) ou pela razão entre a altura e o tempo de detenção hidráulica (Equação 2.6).

$$v = Q.A^{-1} \quad \text{Equação (2.5)}$$

$$v = Q.H.V^{-1} = H.\theta_h^{-1} \quad \text{Equação (2.6)}$$

Onde:

V: Velocidade ascendente do fluxo, ou velocidade ascendente ($m.h^{-1}$).

Q: Vazão ($m^3.h^{-1}$).

A: Área de seção transversal do reator (m^2).

θ_h : Tempo de detenção hidráulica (d).

H: Altura do reator (m)

2.5.7 – Sedimentabilidade de lodo

Para que o lodo anaeróbio em um sistema de tratamento de águas residuárias possa ser considerado de boa qualidade é necessário que exiba, no mínimo, duas propriedades importantes: (1) ter boa atividade metanogênica, isto é, ter capacidade de transformar uma grande quantidade de material orgânico em metano e (2) ter boa sedimentabilidade, o que abre a possibilidade de se manter uma grande quantidade de lodo num reator mediante a aplicação de um decantador interno adequado.

Lodo com boas características de sedimentação é desejado, porque, permite que se retenha uma grande massa de lodo no reator do sistema de tratamento. Quanto maior a massa

de lodo no reator maior será a capacidade de tratamento do sistema. Segundo a equação de Vesilind (1962) a velocidade de sedimentação do lodo gerado em sistemas de tratamento, depende da concentração do lodo e das constantes que caracterizam a sua sedimentabilidade, podendo ser expressa como:

$$v = v_0 \exp(-kXt)$$

Onde:

v: velocidade de sedimentação do lodo (m/h);

Xt: concentração do lodo (gSTS/L);

v_0 e k: constantes que caracterizam a sedimentabilidade do lodo.

Em geral, observa-se uma correlação entre as constantes v_0 e k. A constante v_0 é a velocidade de sedimentação da partícula do lodo sem a interferência das partículas que, ao se aproximarem, dificultam a sedimentação. A constante k expressa a compressibilidade do lodo: um valor alto de k significa lodo pouco compressível, a exemplo do lodo filamentoso, um valor baixo de k significa lodo bem compressível, a exemplo do lodo granulado. Normalmente se deseja um lodo com valor grande de v_0 e baixo valor de k. A Tabela 2.2 mostra os valores para lodos com diferentes características de sedimentação.

Em reatores UASB se procura manter uma velocidade ascendente suficiente para expandir a camada de lodo e facilitar o contato entre o material orgânico afluente e o lodo. Essa velocidade ascendente geralmente é da ordem de 1 m.h^{-1} . Para manter o lodo no digestor UASB a velocidade de sedimentação do lodo deve ser igual ou maior que a velocidade ascendente do líquido e, isto, coloca, para determinados valores das constantes de sedimentabilidade, um valor máximo à concentração de lodo. Na Tabela 2.2 pode-se observar o valor dessa concentração. Nota-se que no caso de lodo com propriedades excelentes de sedimentação [$v_0 = 500 \text{ m.d}^{-1}$ (21 m.h^{-1}); $k = 0,02 \text{ L.g}^{-1}$] a concentração máxima que se pode manter no sistema é da ordem de 100 g.L^{-1} . Contudo, enquanto a sedimentabilidade do lodo não atinja a faixa excelente, a concentração que pode ser mantida deverá ser muito menor.

O valor das constantes de sedimentabilidade depende da natureza do lodo e não podem ser calculadas ou estimadas teoricamente. White (1975) propôs um método de determinação das constantes empíricas, mediante observações do deslocamento com o tempo da interface lodo/sobrenadante em um tubo transparente (Figura 2.9). Van Haandel e Marais (1999) melhoraram o método, usando, simultaneamente, vários tubos com concentrações de lodo diferentes em cada tubo, conforme Figura 2.10. Leitão (2004) sugeriu o teste dinâmico

também indicado na Figura 2.10: onde se introduz líquido (efluente do reator, por exemplo) com uma determinada velocidade ascendente (vazão constante). O lodo no tubo se expandira até que a velocidade de sedimentação se iguale à velocidade do líquido.

A velocidade de sedimentação é dada pela razão entre a vazão e a área transversal ao fluxo, enquanto a concentração é dada pela razão entre a massa de lodo colocado no cilindro (MX_t) e o volume de lodo que é determinado em função da área A e a altura da interface lodo-sobrenadante H (equações 2.8 e 2.9, respectivamente).

$$v = Q.A^{-1} \quad \text{Equação (2.8)}$$

$$X_t = MX_t .H^{-1} .A^{-1} \quad \text{Equação (2.9)}$$

Ao se variar a vazão Q da bomba dosadora, são obtidos diferentes níveis de expansão do lodo (alturas H), podendo-se determinar a relação entre a altura H e a vazão Q , a partir daí, calcular pares de valores de v (a partir de Equação 2.8) e X_t (a partir de Equação 2.9). As constantes são determinadas, plotando-se em um diagrama semi-logarítmico (base e) a velocidade de sedimentação em função da concentração de lodo. A declividade (A) da reta (Figura 2.9) dá o valor da constante k . A constante v_0 se encontra na intersecção da reta com o eixo das ordenadas.

Em princípio, os métodos estático e dinâmico de determinação da sedimentabilidade darão o mesmo valor das constantes, mas o método com recirculação (dinâmico) é muito mais prático.

Tabela 2.2: Valores das constantes para diferentes características de sedimentabilidade e concentração máxima para uma velocidade ascendente do líquido de 1 m.h^{-1} . (Composição própria de VAN HAANDEL, 2010).

Característica Parâmetro	Excelente	Muito Boa	Boa	Razoável	Sofrível	Péssimo
$v_0 \text{ (m.h}^{-1}\text{)}$	17 -25	15-17	8-12	6-8	5-6	2-4
$k \text{ (L.g}^{-1}\text{)}$	0,02	0, 50	0,10	0,2	0,50	0,70
$X_t \text{ (max) (gSTS.L}^{-1}\text{)}$	100	55	23	10	3,3	1,6

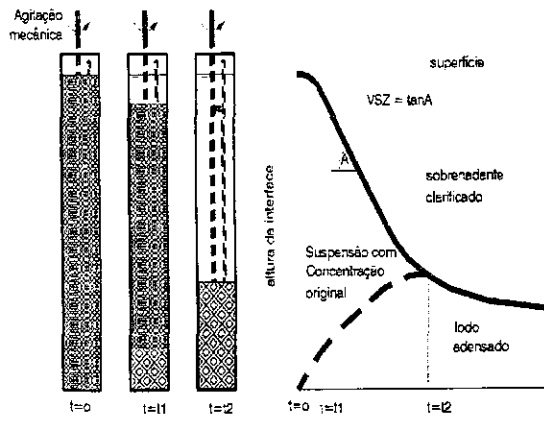


Figura 2.9: Representação esquemática da sedimentação em zona de uma batelada estática de lodo.

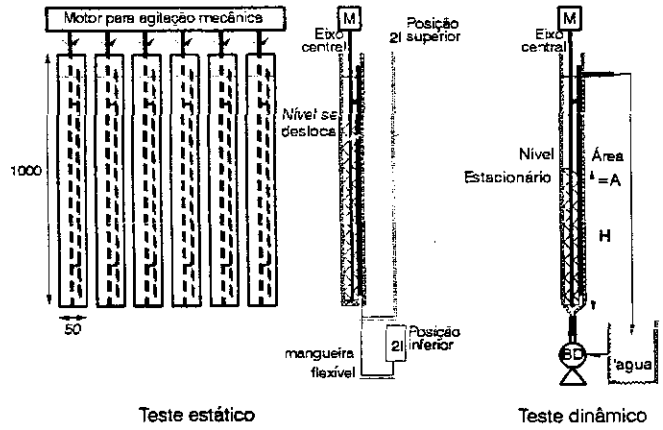


Figura 2.10: Representação do princípio dos testes de sedimentabilidade: estático (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999) e dinâmico (LEITÃO, 2004)

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Introdução

Neste capítulo está descrito detalhadamente o material e métodos utilizados durante a investigação experimental. No total foram operados três reatores para hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar seguidos de três reatores UASB. Os experimentos foram realizados de fevereiro a dezembro de 2010, sendo realizadas análises laboratoriais para análise dos indicadores de desempenho e estabilidade dos sistemas, assim como, testes de biodegradabilidade do material hidrolisado, atividade metanogênica específica (AME) e sedimentabilidade do lodo anaeróbio dos reatores UASB.

Os sistemas foram construídos, operados e monitorados na Antiga Depuradora da cidade de Campina Grande - PB, no bairro do Tambor, onde estão localizados os laboratórios de análise físico-química e microbiológica de águas residuárias pertencente à Universidade Federal de Campina Grande - UFCG e Universidade Estadual da Paraíba – UEPB (PROSAB e EXTRABES).

3.2 Material

3.2.1 Matéria prima estudada

Para os experimentos foi utilizado o bagaço explodido, produzido numa destilaria na Paraíba. O bagaço bruto gerado nas moendas de cana de açúcar, onde a fibra é separada fisicamente do caldo, resultando em um bagaço contendo, em média, 50% de umidade, 48% de fibra e 2% de sólidos solúveis. Depois de prensado na destilaria, o bagaço bruto era submetido a um pré-tratamento térmico para aumentar a digestibilidade. As Figuras 3.0 e 3.1 contêm as fotos do bagaço bruto e do bagaço explodido.

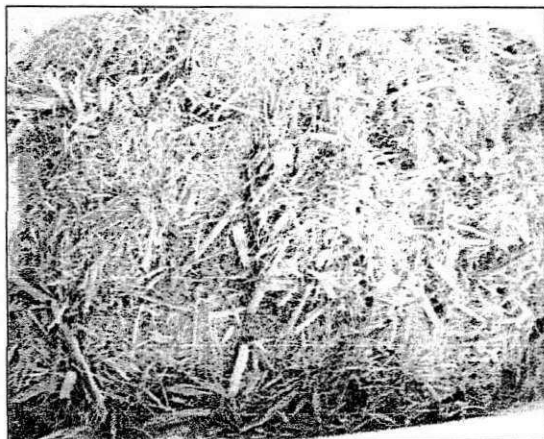


Figura 3.0 – Foto do bagaço bruto (Bb)

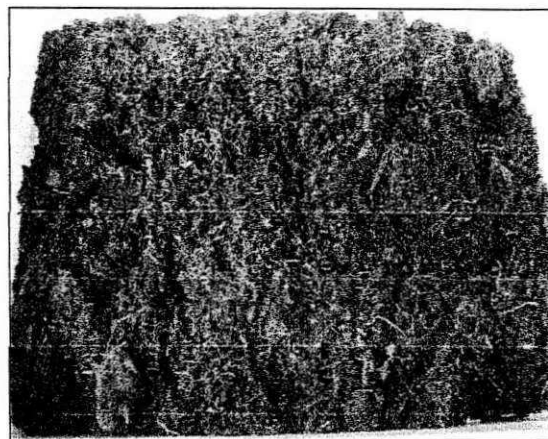


Figura 3.1 Foto do bagaço explodido (Be).

3.2.2 Estocagem do bagaço

Os bagaços bruto e explodido, cedido pela destilaria, foram transportados em caminhão de carroceria até o local de realização da pesquisa (instalações do PROSAB). Os bagaços foram estocados em valas e cobertos com lona de plástico, ficando protegidos contra chuva e exposição solar. A Figura 3.2 mostra o momento do descarregamento dos bagaços bruto e explodido.



Figura 3.2 - Descarregamento e estocagem dos bagaços bruto e explodido.

3.2.3 Descrição dos sistemas operados

Foram operados três reatores de hidrólise enzimática e três reatores anaeróbios para digestão anaeróbia do material hidrolisado e lixiviado do bagaço explodido. O bagaço após hidrólise enzimática era lixiviado, coletado e armazenado. Em sequência, era determinada a

DQO do material lixiviado para, em seguida, ser utilizado na alimentação do reator UASB. Esse procedimento era realizado nos três reatores de hidrólise e posterior digestão anaeróbia. As Figuras 3.3 e 3.4 contêm a foto e o esquema dos sistemas operados, com detalhes do reator de hidrólise enzimática, do reator UASB tipo Y, alimentado com hidrolisado do bagaço, e do frasco Mariotti em tubo PVC, utilizado para coleta do gás metano produzido.



Figura 3.3 - Sistemas operados: Reator Hidrolítico e Reator UASB tipo Y.

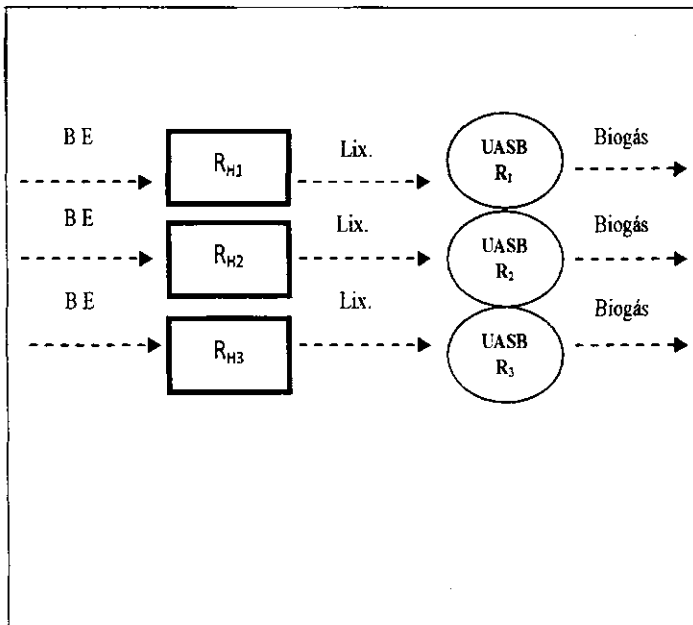


Figura 3.4 – Esquema dos sistemas operados: Hidrólise e Digestão anaeróbia.

Reator de hidrólise enzimática

Os processos de hidrólise enzimática e lixiviação da torta do bagaço eram realizados em um único reator denominado de reator de hidrólise (R_H). Para a construção dos reatores de hidrólise foram utilizados baldes plásticos, com formato cilíndrico e volume útil de 30 litros. Dentro do balde foi colocado um cesto revestido com tela (diâmetro da malha de 2 mm), para reter os sólidos não hidrolisados, durante a lixiviação do material orgânico hidrolisado. Para o reator suporte de pré-tratamento enzimático, utilizou-se um tambor de plástico de aproximadamente 10 litros.

O reator hidrolítico ficava imerso em água contida num tanque de 500 litros. A temperatura da água era mantida em condições mesofílicas, por um sistema de aquecimento composto de uma resistência de 9.000 Watts de potência, ligada a um contactor e a um

controlador digital de temperatura. A temperatura do pré-tratamento enzimático foi realizada em um tanque separado sob condições termofílicas.

Para evitar o surgimento de zonas frias nas áreas mais afastadas da resistência, a massa de água era misturada por meio de insuflação de ar provindo de dois nebulizadores, com taxa de nebulização de 0,19 ml/min cada. Os nebulizadores eram programados, por um temporizador, para ativá-los e desativá-los por igual intervalo de tempo de 15 minutos. Para manter o nível da água no tanque, foi instalada uma bóia de nível.

Nas Figuras 3.5 e 3.6 podem ser observados os detalhes dos componentes do reator de hidrólise enzimática (balde e cesto revestido com tela plástica contendo bagaço). Para alimentação com bagaço e, para a coleta do material orgânico hidrolisado, os cestos eram suspensos.

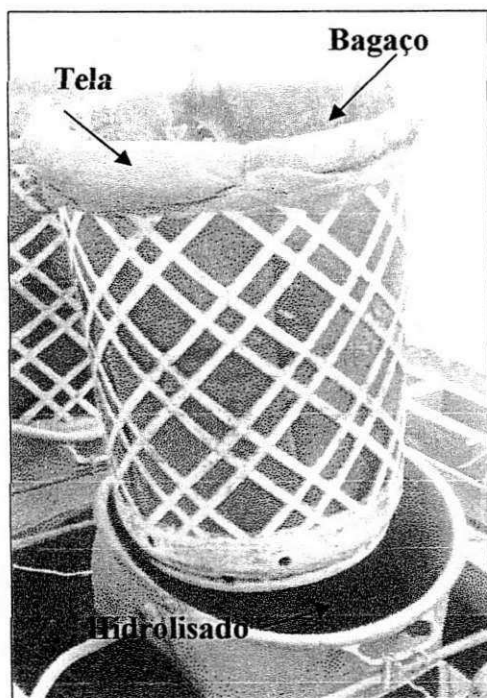


Figura 3.5 – Reator hidrolítico e seus acessórios.

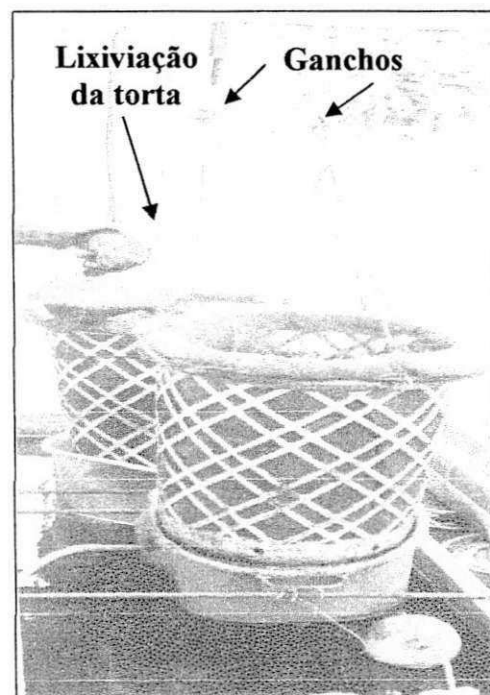


Figura 3.6 – Foto do suporte para suspensão do cesto com a torta e detalhe da lixiviação da torta.

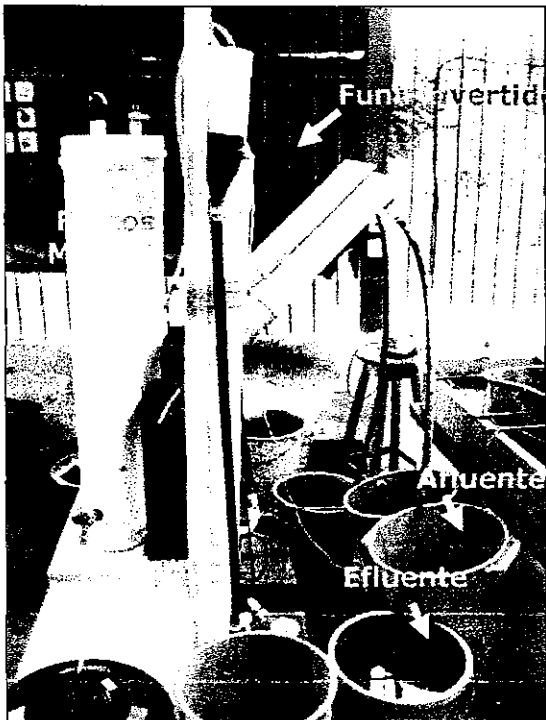
Reator UASB tipo Y

A digestão anaeróbia dos hidrolisados foram realizadas em reatores UASB tipo Y (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). Inicialmente foram operados dois reatores UASB e um terceiro foi instalado no mesmo período de instalação do terceiro reator de hidrólise enzimática com pré-tratamento. As características físicas e operacionais dos reatores UASB são apresentadas na Tabela 3.0. O corpo do reator UASB era em tubo PVC, diâmetro interno de 100 mm e altura de 1 metro. O elemento separador de fases do reator UASB era do tipo não convencional: um tubo PVC, de diâmetro igual a 50 mm, comprimento de 48 cm, situado a 80 cm da base do corpo do reator, formando um braço com ângulo de 45° de inclinação com a horizontal. Nas Figuras 3.7 e 3.8 são mostrados os reatores UASB e os detalhes do sistema de alimentação, descarte e coleta do biogás.

Tabela 3.0 Características físicas e operacionais dos três reatores UASB.

Reator UASB	Diâmetro m	Área m ²	Vol. Reator (L)	Vazão L/dia
R ₁	0,1	0,00785	10,5	31
R ₂	0,1	0,00785	10,5	31
R ₃	0,1	0,00785	10,5	31

Para a coleta do biogás foram instalados, no topo do corpo do reator, um funil de plástico invertido com diâmetro da base de 100 mm. O biogás coletado fluía por uma mangueira plástica conectada ao medidor de gás do tipo frasco Mariotti. O medidor de gás era em tubo PVC com diâmetro igual a 150 mm. Nas partes superior e inferior do medidor foram colocados caps de igual diâmetro. O medidor Mariotti continha solução de hidróxido de sódio a 3%, para observar o gás carbônico (CO₂) contido no biogás, possibilitando a medição apenas do gás metano. O volume de metano acumulado no frasco Mariotti expulsava a solução básica por uma torneira na parte inferior do Mariotti para um balde. Sendo o volume expulso da solução pesado em uma balança semi-analítica. O peso do volume de solução expulsa correspondia, aproximadamente, ao volume de metano produzido no reator UASB. O frasco Mariotti possuía três dispositivos: primeiro para entrada de biogás, segundo para a saída da solução alcalina e terceiro dispositivo para manter o equilíbrio da pressão no interior do frasco.



- LEGENDA:
1. Corpo do reator
 2. Separador de fases Sólida-líquida
 3. Dispositivo de alimentação
 4. Bomba de alimentação
 5. Saída de gás
 6. Balde de armazenagem
 7. Mangueira plástica
 8. Mariott's
 9. Registros
 10. Balde de coleta de hidróxido de sódio
 11. Base de suporte
 12. balde do efluente

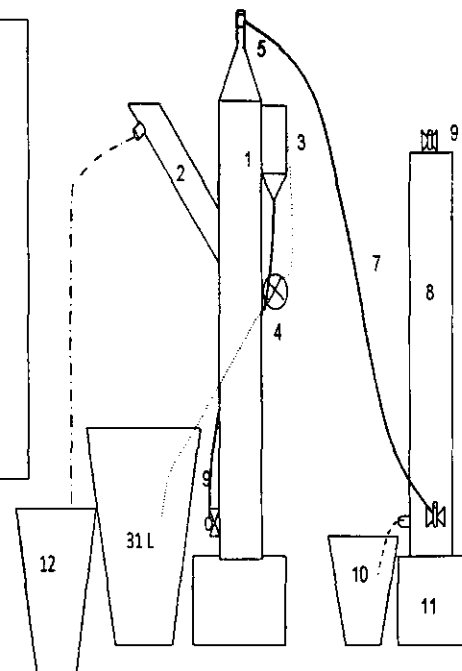


Figura 3.7 - Reatores UASB e seus respectivos sistemas de alimentação, descarte e coleta do biogás.

Figura 3.8 – Detalhes do reator UASB tipo Y e medidor Mariotti

3.3 Métodos

3.3.1 Inoculação e operação

Reatores de hidrólise enzimática

Inoculação e operação dos reatores R_{H1} , R_{H2} e R_{H3} .

O experimento foi realizado no período de 5 de fevereiro a 8 de outubro de 2010, sendo operados os reatores enzimáticos durante 35 semanas, e alimentados com bagaço explodido. No início foram operados apenas dois reatores hidrolíticos (R_{H1} e R_{H2}), os quais foram inoculados com 2 litros de lodo anaeróbio com concentração de sólidos voláteis totais de 32 gSTV.L^{-1} e atividade metanogênica específica (AME) de $0,3 \text{ gDQO.gSTV}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, sendo o substrato sacarose. O lodo anaeróbio inoculado era proveniente de um reator IC (circulação interna), operado em escala real e alimentado com águas residuárias de uma fábrica de cerveja.

No dia 17 de março de 2010 foi inoculado o reator R_{H1} com uma mistura de bagaço, lodo anaeróbio e água. O reator R_{H2} foi inoculado em 5 de fevereiro de 2010 com mistura semelhante. Depois de inoculados, os cestos com as tortas foram colocadas dentro dos seus respectivos baldes, contendo água para lixiviação, sendo, então, os baldes imersos em água aquecida a temperatura mesofílica. O volume de água adicionada a cada balde era de 6 litros, posteriormente, passou a ser adicionados 12 litros de água. O volume foi aumentado com o intuito de melhorar a lixiviação do bagaço hidrolisado junto à torta. O tempo de permanência de sólidos totais na torta, estabelecido para ambos os reatores (R_{H1} e R_{H2}) era mantido constante por descargas controladas.

No dia 12 de junho de 2010 foi inoculado o terceiro reator (R_{H3}) com inoculo igual aos demais, e diferenciado dos outros dois reatores de hidrólise por possui um reator suporte, chamado de reator de pré-tratamento enzimático. O reator de pré-tratamento enzimático (reator pré-hidrólise R_{preH}) foi inoculado com uma mistura semelhante aos reatores R_{H1} , R_{H2} e R_{H3} , sendo operado com o mesmo tempo de permanência diferenciado.

Tabela 3.1: Características de inoculação dos reatores hidrolíticos e de pré-hidrólise enzimática.

Reatores	Condições iniciais Inoculo e substrato			
	Lodo anaeróbio	Bagaço explodido	Água	Enzimas
	L	kg	L	-
R_{H1}	2	3,410	4,590	Não
R_{H2}	2	3,33	4,670	Sim
R_{H3}	2	3,410	4,590	Sim
R_{preH}	0	0,595	2,181	Sim

O reator R_{H1} foi operado como reator base, por não receber enzimas: o reator R_{H2} recebia juntamente na alimentação, bagaço e enzimas e o reator R_{H3} , exceto no início, era alimentado com bagaço pré-tratado termofilicamente com enzimas. As enzimas eram aplicadas juntamente com o bagaço a cada alimentação do reator de pré-tratamento (a cada dois dias), e a umidade neste foi controlada para manter-se constante a um valor previamente estabelecido. O reator R_{preH} era mantido imerso num tanque sob condições termofílica.

Para a preparação do reator R_{preH} era feita uma estimativa da massa de bagaço pré-tratado necessária para a próxima alimentação do reator R_{H3} . A estimativa baseava-se na eficiência atual e no tempo de permanência dos sólidos totais no reator, então, para compensar o aumento gradativo da eficiência de hidrólise enzimática durante o início da operação do

reator R_{H3} , foi calculado um acréscimo de 10 % no bagaço alimentado no reator de R_{preH} . Vale salientar que os 10 % de bagaço a mais alimentados no reator de R_{preH} , só foi realizado no início da operação do reator R_{H3} , sendo assim, diminuído ao longo das primeiras alimentações do reator R_{H3} .

A correção do pH nos reatores hidrolíticos e no reator de pré-tratamento enzimático foi feita diariamente com aplicação de carbonato de sódio, com o princípio básico de manter o pH ótimo para a atividade das enzimas Cellulase e Xylanase, mantendo a faixa de pH ótimo para as enzimas atuarem.

Os reatores hidrolíticos foram alimentados em bateladas e em dias alternados, procurando-se sempre manter constante a concentração dos sólidos totais na torta. Os cálculos eram realizados em planilhas do aplicativo Excel 2007, tanto, para o cálculo da torta a ser descartada, como também, para o cálculo da massa de bagaço a ser alimentada. A seguir estão descritas as etapas práticas realizadas durante cada alimentação.

Etapas da alimentação:

1 - Suspender o cesto com a torta, auxiliar a lixiviação do material orgânico hidrolisado com a lavagem da torta, criteriosamente 6 vezes o volume de água contido no balde e, em seguida, deixar a torta suspensa para drenagem gravitacional da água.

2 - Após aproximadamente 1 hora e 30 minutos, pesar a torta.

3- Colocar os valores do peso e da umidade da torta na planilha do aplicativo do Excel 2007, observando que, o valor da umidade utilizada nos cálculos da alimentação foi o valor da umidade da torta da alimentação anterior, há dois dias. Na planilha do aplicativo Excel 2007, foram calculadas a massa de bagaço a ser alimentada e a massa de torta a ser descartada.

4 – Colocar a torta dentro da máquina de mistura (Figura 3.9).

5 – Misturar e por alguns minutos fazer o descarte (fração da torta descartável calculada com base no tempo de permanência dos sólidos totais da torta, por exemplo, para um tempo de permanência dos sólidos totais da torta de 20 dias, descartar diariamente 1/20 avos da massa da torta em termos de sólidos totais (ST). Da fração descartada retirar uma alíquota para determinar o teor de umidade.

6 – Alimentar com bagaço e adicionar as enzimas nas dosagens pré-estabelecidas, somente nos reatores com aplicação de enzimas, já no reator R_{H3} , o bagaço utilizado para a alimentação advinha do reator de pré-tratamento enzimático termofílico.

7 – Durante a alimentação não foi feita a correção da umidade na torta e, conseqüentemente, não foi adicionada água à torta, exceto para o reator R_{preH} , que era necessária adição de água para correção da umidade desejada, para garantir um ambiente favorável para a hidrólise enzimática.

8 - Em seguida, misturar a torta por alguns minutos e, concluída a alimentação, retornar o reator hidrolítico com a torta para dentro do balde com água pré-aquecida sob condições mesofílicas.

9 – Preparar o reator de pré-tratamento enzimático, retirar a massa de torta necessária para alimentar o reator R_{H3} e, levar o excedente para dentro da máquina de mistura, adicionar bagaço explodido e doses de enzimas e água, misturar bem. O reator de pré-tratamento foi mantido imerso no tanque pré-aquecido sob condições termofílicas.

- Aplicação de enzimas comerciais

Durante o experimento foram aplicadas enzimas comerciais Cellulase e Xylanase. As dosagens aplicadas eram: de acordo com as sugestões do fornecedor. As enzimas eram diluídas em água e aplicadas diretamente ao bagaço durante cada alimentação.

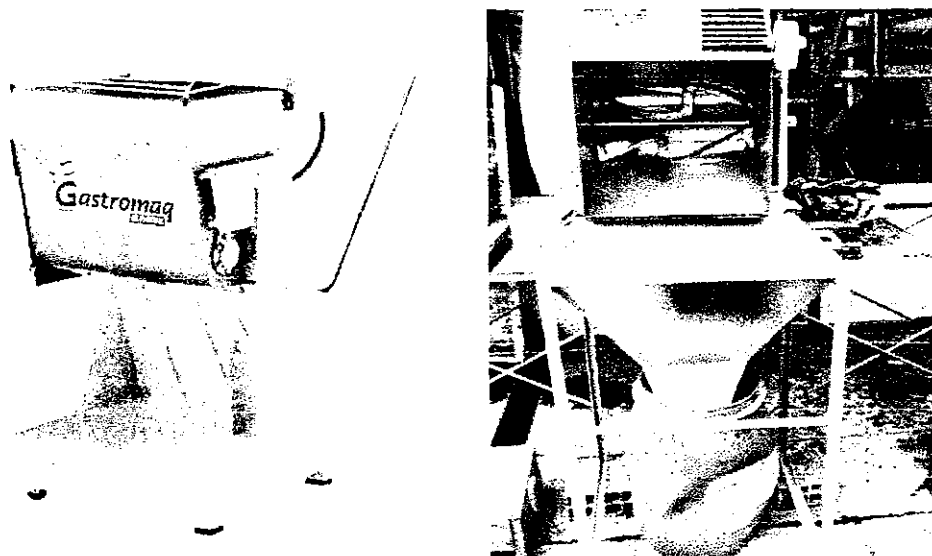


Figura 3.9 – Unidade de mistura da torta de bagaço pré e pós alimentação.

Reatores de digestão anaeróbia - UASB

No dia 17 de março de 2010 foi inoculado o reator UASB R₁ com 4 litros de lodo anaeróbio procedente de um reator IC do sistema de tratamento de efluentes de uma fábrica de cerveja. Antes de inocular os reatores UASB com lodo anaeróbio foram realizados teste para caracterizar o lodo quanto à concentração de sólidos totais ST = 42 g.L⁻¹ e sólidos totais voláteis STV = 32 g.L⁻¹. Considerando os 4 litros de lodo anaeróbio que foram inoculados, a massa de lodo inoculado foi de 168 gST e 128 gSTV. Em 5 de fevereiro de 2010 foi inoculado o reator UASB R₂ com 4 litros de lodo anaeróbio, com características descritas anteriormente, compreendendo a massa de lodo inoculada de 168 gST e 128 gSVT.

Com o lodo anaeróbio inoculado nos reatores UASB foi realizado teste de atividade metanogênica específica (AME) com dois diferentes substratos: acetato e sacarose. A razão de se usar os dois substratos pode ser assim explicada: acetato porque é o substrato usualmente usado nos testes de AME e, por ser utilizado diretamente pelas bactérias metanogênicas e sacarose porque é o substrato usado pela fábrica de cerveja quando realiza o teste da AME e, para o qual, as bactérias metanogênicas respondem bem. No início do experimento não foi realizado teste da AME com o hidrolisado como substrato. A Tabela 3.2 contém os resultados do teste da AME realizado com os dois substratos.

Tabela 3.2: Atividade metanogênica específica do lodo da cervejaria, inoculado nos reatores UASB, com sacarose e acetato.

Substrato	AME (gDQO.gSVT ⁻¹ .dia ⁻¹)
Sacarose	0,30
Acetato	0,02

No dia 12 de junho de 2010 foi inoculado um terceiro reator UASB R₃ com 4 litros de lodo anaeróbio proveniente do mesmo sistema de tratamento de efluente anteriormente citado, com concentração de sólidos totais ST = 45 g.L⁻¹, sólidos totais voláteis STV = 38 g.L⁻¹ e atividade metanogênica específica de 0,30 gDQO.gSVT⁻¹.d⁻¹ sendo o substrato a sacarose. Considerando que foram inoculados 4 litros de lodo, a massa de lodo inoculado no reator UASB R₃ foi de 180 gST e 154 gSVT.

O reator UASB R₁, após ser inoculado, foi alimentado com material hidrolisado no reator R_{H1}, sendo aplicada uma carga orgânica volumétrica de acordo com a capacidade de

tratamento do lodo. O volume inicial aplicado foi de 15 litros, passando a ser aplicado 31 litros, que foram divididos entre 16 bateladas. De acordo com as dimensões do reator UASB R₁, apresentadas na Tabela 3.0, verifica-se que a velocidade ascendente do líquido ficou na faixa de 0,2 a 0,5 m³.m⁻².h⁻¹.

Para o reator UASB R₂ cuja operação foi iniciada primeiro que o reator UASB R₁, a carga orgânica volumétrica aplicada foi aumentada gradativamente, chegando a ser aplicada no final uma carga volumétrica de 7 a 12 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Semelhante ao reator UASB R₁ a velocidade ascendente do líquido ficou na faixa de 0,2 a 0,5 m³.m⁻².h⁻¹.

O reator UASB R₃ foi operado com volume de alimentação de 31 litros, divididos em 16 bateladas e velocidade ascendente do líquido na faixa de 0,1 a 0,7 m³.m⁻².h⁻¹. A carga orgânica volumétrica aplicada foi otimizada de acordo com a disponibilidade de material orgânico hidrolisado.

Os reatores UASB foram alimentados em 16 bateladas, sendo que em cada batelada, foi alimentado um volume de 1,950 L. As bombas dosadoras utilizadas eram do modelo DL LIS/E com vazão máxima de 13 L/h – 1 bar, programadas e acionadas por um temporizador, para intervalo de tempo de alimentação de 30 minutos e intervalo de tempo sem alimentação de 1 hora, o volume total alimentado por dia foram de 31 litros, bombeados em 8 horas. A Tabela 3.3, apresenta as características operacionais dos reatores UASB após o primeiro mês de operação.

Tabela 3.3: Características operacionais dos reatores R₁, R₂ e R₃¹.

Reator UASB	Características operacionais			
	Q _a (L.d ⁻¹)	Nº bateladas	Tempo por bateladas (h)	Tempo total de alimentação (h.d ⁻¹)
R ₁	31	16	0,5	8
R ₂	31	16	0,5	8
R ₃	31	16	0,5	8

¹ Vazão afluente (Q_a), número de bateladas, tempo por bateladas (h), tempo total de alimentação (h/d).

3.4 Variáveis de monitoramento determinadas

As variáveis analisadas e os procedimentos analíticos estão listados na Tabela 3.4. As análises laboratoriais foram realizadas no laboratório do PROSAB, que está vinculado a Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Paraíba.

Tabela 3.4: Variáveis analisadas, métodos e referências.

Variáveis	Unidades	Método	Referência
pH	-	Potenciométrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
Temperatura	°C	Potenciométrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
Alcalinidade	mgCO ₃ Ca	Potenciométrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
DQO	mg.L ⁻¹	Refluxação fechada do K ₂ Cr ₂ O ₇	APHA <i>et al.</i> (1995)
ST, STF e STV	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
SVS	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
Densidade (Bagaço e Torta)	m.v ⁻¹	Gravimétrico	-
Umidade	%	Gravimétrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
Condutividade elétrica	μS.cm ⁻¹	Potenciométrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
NTK	mgN.L ⁻¹	Espectrofotométrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
Nitrogênio amoniacal	mgN.L ⁻¹	Espectrofotométrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
Fósforo Total	mgP.L ⁻¹	Espectrofotométrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
Ortofosfato Solúvel	mgP.L ⁻¹	Espectrofotométrico	APHA <i>et al.</i> (1995)

Todas as análises citadas na Tabela 3.4 foram realizadas para auxiliar no acompanhamento da estabilidade e do desempenho dos reatores durante a fase experimental. Na Tabela 3.5 estão listadas as variáveis e as respectivas frequências das análises que foram realizadas rotineiramente.

Tabela 3.5 – Variáveis e frequência das análises de rotina.

Variáveis	Reator UASB		Reator Hidrolítico
	Afluente	Efluente	
pH	x	x	x
Temperatura	x	x	x
DQO	xx	xx	x
Alcalinidade	xx	xx	-
Densidade do Bagaço	-	-	xx
Densidade da Torta	-	-	xx
Sólidos (ST, SVT, SFT e SVS)	-	-	xx
Umidade do Bagaço	-	-	xx
Umidade da Torta	-	-	xx

x diário ; xx por alimentação ; xxx quinzenal ; xxxx mensal ; - não realiza

3.5 Teste de biodegradabilidade e atividade metanogênica específica.

Teste de Biodegradabilidade

O teste de biodegradabilidade anaeróbia permite determinar a fração orgânica biodegradável de determinados substratos orgânicos, sob condições anaeróbias otimizadas, quando em contato com um consórcio de microrganismos anaeróbios.

A análise de biodegradabilidade anaeróbia do hidrolisado do bagaço explodido possibilitou determinar a fração orgânica, em termos de DQO, passível de ser convertida em metano em função do tempo.

A Tabela 3.6 apresenta as substâncias tampões utilizadas no teste biodegradabilidade, como também, mostra a quantidade em gramas de cada substância, que diluída em água, é inoculada em garrafa de 0,4 litros.

Tabela 3.6 – Substâncias tampões utilizadas no teste de biodegradabilidade.

Substâncias tampões	Concentração (g/L)	Concentração em (g) para uma
		garrafa com volume útil de 0,4 litros
Bicarbonato de Sódio (NaHCO ₃)	5	2
Fosfato Potássio Dibásico (K ₂ HPO ₄)	3	1,2

Fosfato Potássio Dioácido (KH ₂ PO ₄)	2	0,8
Cloreto de amônio (NH ₄ Cl)	0,5	0,2

A sequência de execução do teste durante os experimentos é descrita com detalhes a seguir.

O lodo anaeróbio utilizado nos testes de biodegradabilidade foi retirado dos reatores UASB R₁, R₂ e R₃, que foram alimentados com hidrolisados do bagaço explodido nos reatores de hidrólise enzimática R_{H1}, R_{H2} e R_{H3}. Para o teste foi retirado uma alíquota de amostra de 1 litro de lodo de cada reator UASB, as quais foram caracterizadas quanto à concentração de sólidos totais (ST) e de sólidos totais voláteis (STV). Conhecendo-se a concentração de sólidos totais voláteis presente no lodo, foi determinado o volume de lodo, correspondente a 2 gSTV, a ser utilizado no teste.

Para calcular o volume de lodo foi utilizada a seguinte fórmula (Eq. 3.0).

$$VL = \frac{2 * 1000}{M_{STV}} \quad \text{Equação (3.0)}$$

Onde:

VL: volume de lodo a ser usado no teste;

M_{SVT}: massa de STV do lodo determinada experimentalmente;

Procedimento utilizado;

- 1) Numa garrafa de 0,4 L foi colocado o lodo com concentração de STV conhecida (geralmente 2 gSTV/L), o hidrolisado (1 gDQO/L) e as substâncias tampões. O pH foi corrigido para 7,0.
- 2) As garrafas digestoras foram hermeticamente fechadas e incubadas a temperatura constante (Figura 3.10), dentro de uma caixa térmica, que continha duas lâmpadas de 100 Watts conectadas a um controlador de temperatura. Dentro da caixa as garrafas eram organizadas e cobertas com papel laminado, evitando que ficassem expostas a luz emitida pelas lâmpadas.
- 3) Diariamente era medida a produção de metano da seguinte maneira: através de uma mangueira de silicone com agulhas, a garrafa digestora (Garrafa 2, Figura 3.11a) foi conectada à garrafa contendo solução absorvente. O biogás produzido e acumulado no interior da garrafa digestora foi, então, transferido para a Garrafa 1 (Figura 3.11a),

contendo solução 3% de NaOH que reagia com o gás carbônico, eliminando-o do biogás. O volume correspondente ao metano deslocava igual volume da solução básica que era coletada num becker para, em seguida, ser quantificado o metano produzido.

- 4) Para determinar a influência do lodo na produção de metano durante o teste (respiração endógena e exógena), foram inoculadas garrafas apenas com lodo nas mesmas condições que as demais (prova em branco).

Obs: A primeira coleta de biogás é preferível que seja realizada nas primeiras 12 horas após a incubação e, as coletas seguintes, sejam realizadas em intervalos de 24 horas, até o final do teste, quando a produção de metano quantificada seja baixa e constante.

A diferença entre a produção de metano nas garrafas com lodo e amostra e a produção de metano nas garrafas com lodo apenas (prova em branco), resulta em quanto do material orgânico do hidrolisado, em termos de DQO, foi convertida em metano, ou seja, é igual à biodegradabilidade anaeróbia do hidrolisado do bagaço (em porcentagem).

A Figura 3.10 mostra o aparato instrumental utilizado para o acondicionamento a das garrafas inoculadas durante o teste de biodegradabilidade anaeróbia do hidrolisado do bagaço de cana-de-açúcar.

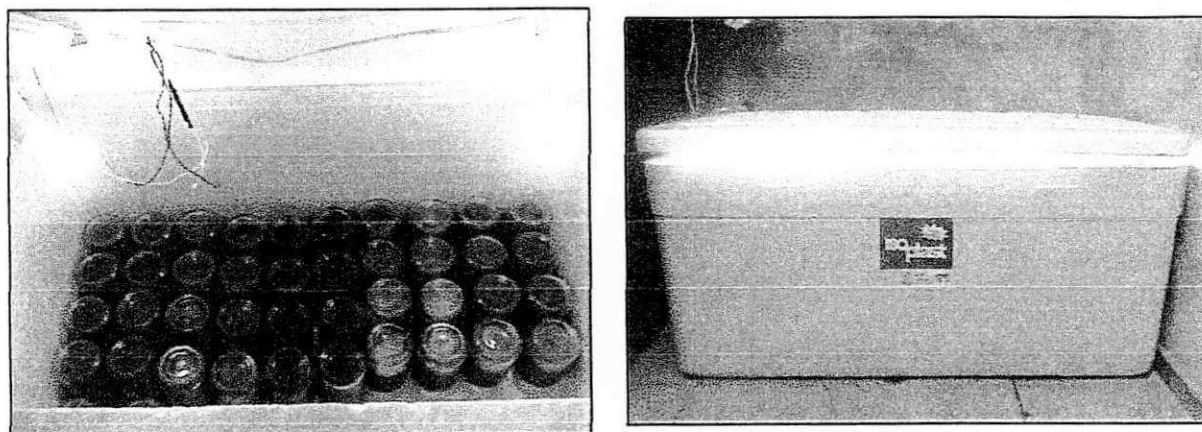


Figura 3.10 - Caixa de armazenamento para o teste de biodegradabilidade.

Na Figura 3.11a é mostrado um esquema dos aparatos utilizados para medir o metano produzido no teste de biodegradabilidade e na direita está a Figura 3.11b com uma foto destes aparatos: garrafa incubadora contendo lodo e substrato (Garrafa 2), e garrafa com solução alcalina, utilizada para medir o metano (Garrafa 1), becker para recebimento da solução

alcalina expulsa pelo biogás produzido e acumulado na Garrafa 2 e, por fim, mangueiras de silicone e agulhas para as conexões.

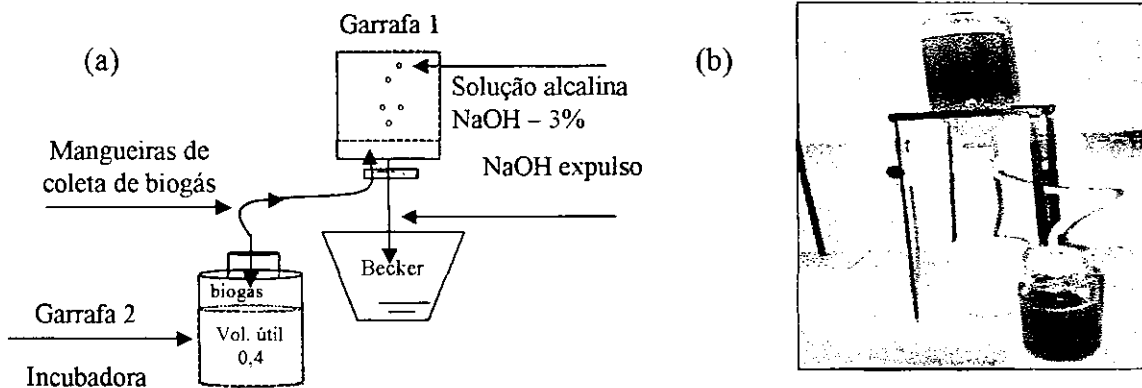


Figura 3.11 – (a) Representação esquemática da coleta de gás e (b) foto *in situ* da medição do volume de metano nos testes de biodegradabilidade e da AME.

Teste de Atividade Metanogênica Específica - AME

O teste de atividade metanogênica específica – AME estabelece a quantidade máxima diária (máxima taxa de utilização) de DQO por massa de lodo (sólidos suspensos voláteis) por dia. A AME é definida como a máxima taxa de produção de metano pelo lodo anaeróbio, sob condições anaeróbias otimizadas, ou seja, a quantidade de metano produzido a partir da DQO dos AGV destruídos por grama de sólidos totais voláteis por dia, como expressa a Equação 3.1.

Foram realizados testes de atividade metanogênica específica dos lodos dos reatores R₁, R₂ e R₃. A metodologia de execução do teste é semelhante à descrita anteriormente para o teste de biodegradabilidade anaeróbia, sendo, utilizado no teste da AME substratos sacarose, acetato e hidrolisado.

$$AME = \frac{gCH_4 - DQO}{gSTV} * d^{-1} \quad \text{Equação (3.1)}$$

A AME é calculada a partir da Equação 3.2.

$$AME = (2,86gDQO/L_{CH_4}) * V_{CH_4}/d * [273/(273+T)/STV]$$

Onde:

V_{CH_4} : volume de metano produzido diariamente em litros;

T : temperatura do teste ($37\text{ °C} \pm 0,5$);

STV: massa de sólidos totais voláteis em gramas;

A produção teórica máxima de metano pode ser estimada com base nas leis dos gases ideais: $p_1 \cdot v_1 / t_1 = p_2 \cdot v_2 / t_2$. Visto que, o teste foi realizado à mesma pressão $p_1 = p_2$, então, $v_1 / t_1 = v_2 / t_2$. Segundo a Lei dos gases, em um processo a onde temperatura e pressão são constantes (isobárico e isotérmico), o volume de qualquer gás é proporcional ao número de moles presente. Então, um mol de qualquer gás ideal a uma temperatura de 0 °C ($273,15\text{ °K}$) a uma pressão de $1013,25\text{ hPa}$ ocupa um volume de exatamente $22,4$ litros, assim, 1 mol de CH_4 equivale a 16gCH_4 e ocupa $22,4$ litros. Como a temperatura do teste era de 37 °C , que em graus Kelvin corresponde a $310,15\text{ °K}$ foi calculado que: $v_1 = 22,4 \cdot 310,15 / 273$ e, que um mol de metano a 37 °C ocupa um volume de $25,45$ litros. Com isso, foi possível determinar o fator de conversão de material orgânico em metano: $f = 64 / V_1 = 2,51\text{ gDQO/LCH}_4$.

3.6 Teste de sedimentabilidade do lodo anaeróbio

Para que o lodo anaeróbio de um sistema de tratamento de águas residuárias possa ser considerado de boa qualidade é necessário que exiba, no mínimo, duas propriedades importantes: (1) ter boa atividade metanogênica específica, isto é, ter capacidade de transformar uma grande quantidade de material orgânico em metano e (2) ter boa sedimentabilidade, o que abre a possibilidade de se manter uma grande quantidade de lodo no reator mediante a aplicação de um decantador interno adequado

No final do período de operação dos reatores UASB R_1 , R_2 , e R_3 foram realizados testes de sedimentabilidade dos lodos dos reatores, que foram alimentados com hidrolisados do bagaço explodido. Em cada teste foi utilizado 1 litro de lodo adensado e de concentração conhecida, conforme apresentado na Tabela 3.7.

Devido à cor escura da fase líquida, e para melhor visualizar a expansão do lodo durante o teste, os lodos foram lavados cuidadosamente para não destruir os grânulos formados. Os testes foram realizados num aparato constituído de 1 tubo de acrílico de 50 cm^2 de área, diâmetro de 8 cm e 130 cm de altura útil. A Tabela 3.7 apresenta as dimensões do tubo e as concentrações dos lodos utilizados nos testes.

Tabela 3.7: Dimensões do tubo de acrílico e condições iniciais dos testes relativos ao lodo.

Dimensões do tubo de acrílico			
Altura útil (cm)	130		
Diâmetro (cm)	8		
Área (cm ²)	50		
Lodo	R ₁	R ₂	R ₃
Volume (Litros)	1	1	1
Concentração (g/L)	59	55	46

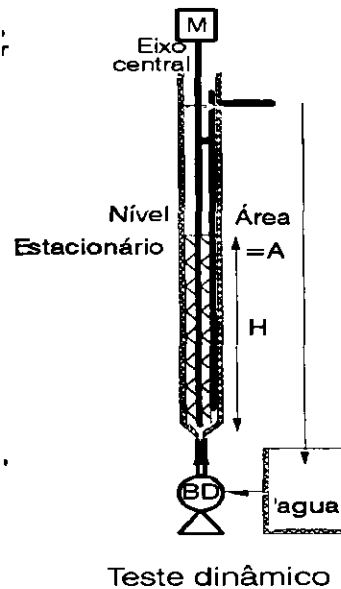
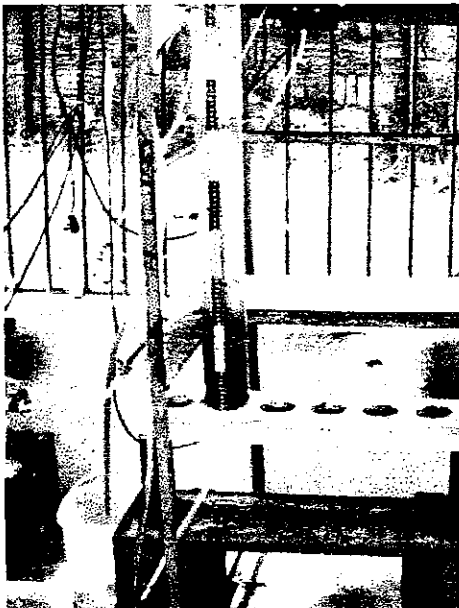


Figura 3.12: Foto e esquema da unidade utilizada no teste de sedimentação dinâmica.

Durante cada teste, foi aplicada vazões diferentes e, para cada vazão aplicada foi observada e anotada a altura de expansão do lodo. A relação entre a vazão aplicada e a altura da camada de lodo expandido dava a concentração de lodo e a velocidade do fluxo (Equações 3.3 e 3.4).

$$v = Q \cdot A^{-1} \tag{Equação (3.3)}$$

$$X_t = M X_i \cdot H^{-1} \cdot A^{-1} \tag{Equação (3.4)}$$

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Introdução

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a investigação experimental, cujo objetivo principal foi avaliar o desempenho da hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar e da digestão anaeróbia do material hidrolisado em reatores anaeróbios, para produção de energia elétrica. Para tal, foi analisada a eficiência da hidrólise enzimática do bagaço, utilizando-se como base de cálculo a massa de sólidos totais alimentados e dos sólidos totais descartados. Para análise da estabilidade operacional dos reatores UASB foram realizadas medições de pH das concentrações de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato e das concentrações de ácidos graxos voláteis, já para análise da eficiência de remoção de DQO dos reatores UASB, foram analisadas as concentrações de DQO no afluente e no efluente e, por fim, foram realizadas estimativas do potencial de produção de energia elétrica, após os dois processos.

4.2 Caracterização do material hidrolisado nos reatores hidrolíticos

A caracterização dos hidrolisados nos reatores de hidrólise enzimática R_{H1} , R_{H2} e R_{H3} operados sob condições constantes de (vide também Capítulo 3): (1) temperatura: mesofílica; (2) tempo de permanência dos sólidos totais; (3) volume de água aplicada e (4) sem adição de alcalinizante, para o reator R_{H1} e com adição de alcalinizante, na forma de Na_2CO_3 para os reatores R_{H2} e R_{H3} . A caracterização dos hidrolisados foi realizada entre os dias 3 e 8 de agosto de 2010, tendo sido analisados as variáveis: pH, condutividade elétrica, DQO, ST, STV, STF, NTK, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, fósforo total e ortofosfato solúvel. Os resultados dessa caracterização são apresentados nas Tabelas 4.0, 4.1 e 4.2.

As Tabelas 4.0, 4.1 e 4.2 apresentam os valores mínimos e máximos das análises realizadas no material hidrolisado dos reatores hidrolíticos alimentados com bagaço explodido sem aplicação de enzimas (R_{H1}); com bagaço explodido com aplicação de enzimas no momento da alimentação (R_{H2}) e com bagaço explodido pré-tratado com enzimas sob condições termofílicas (R_{H3}).

Tabela 4.0: Valores mínimos e máximos das análises de pH, condutividade elétrica, DQO, ST, STV, STF, nitrogênio total kjeldahl, amoniacal e orgânico, fósforo total e ortofosfato solúvel do material hidrolisado no reator R_{H1}.

Reator	Variáveis	Unidades	Mínimo	Máximo	Nº amostras
R _{H1}	pH	-	4,87	5,4	6
	Condutividade	µS/cm	52,4	65,9	6
	DQO	gDQO/L	2,92	6,65	6
	DQO	gDQO/d	38,53	47,68	6
	ST	g/L	3,8	5,8	6
	STV	g/L	3,3	4,8	6
	STF	g/L	0,4	1,3	6
	Sólidos	ml/L	72,0	82,0	6
	Sedimentáveis				
	NTK	mgN/L	30,28	34,94	6
	Nitrogênio Amoniacal	mgN/L	2,33	3,49	6
	Nitrogênio Orgânico	mgN/L	26,79	32,61	6
	Fósforo Total	mgP/L	5,57	7,50	6
	Ortofosfato Solúvel	mgP/L	1,67	4,32	6

Tabela 4.1: Valores mínimos e máximos das análises de pH, condutividade elétrica, DQO, ST, STV, STF, nitrogênio total kjeldahl, amoniacal e orgânico, fósforo total e ortofosfato solúvel do material hidrolisado no reator R_{H2}.

Reator	Variáveis	Unidades	Mínimo	Máximo	Nº amostras
R _{H2}	pH	-	4,21	4,85	6
	Condutividade	µS/cm	71	125,7	6
	DQO	gDQO/L	7,61	10,4	6
	DQO	gDQO/d	86,01	113,69	6
	ST	g/L	10,9	11,4	6
	STV	g/L	8,8	8,9	6
	STF	g/L	2	2,5	6
	Sólidos	ml/L	160	225	6
	Sedimentáveis				
	NTK	mgN/L	20,3	23,3	6
	Nitrogênio Amoniacal	mgN/L	3,49	4,66	6
	Nitrogênio Orgânico	mgN/L	16,81	19,8	6
	Fósforo Total	mgP/L	7,02	8,61	6
	Ortofosfato Solúvel	mgP/L	2,35	5,13	6

Tabela 4.2: Valores mínimos e máximos das análises de pH, condutividade elétrica, DQO, ST, STV, STF, nitrogênio total kjeldahl, amoniacal e orgânico, fósforo total e ortofosfato solúvel do material hidrolisado no reator R_{H3}.

Reator	Variáveis	Unidades	Mínimo	Máximo	Nº amostras
R _{H3}	pH	-	4,11	4,89	6
	Condutividade	µS/cm	67	100	6
	DQO	gDQO/L	11,27	16,91	6
	DQO	gDQO/d	125,04	169,11	6
	ST	g/L	3,8	5,6	6
	STV	g/L	2,9	4,1	6
	STF	g/L	0,8	2,3	6
	Sólidos	ml/L	82	105	6
	Sedimentáveis				
	NTK	mgN/L	16,31	43,1	6
	Nitrogênio Amoniacal	mgN/L	2,33	3,49	6
	Nitrogênio Orgânico	mgN/L	12,81	40,77	6
	Fósforo Total	mgP/L	4,09	9,60	6
	Ortofosfato Solúvel	mgP/L	1,65	4,91	6

Analisando-se as Tabelas 4.0, 4.1 e 4.2, observa-se que o hidrolisado no reator R_{H3} continha a maior concentração de material orgânico, com mínimo de 11 gDQO/L e máximo de 17gDQO/L. O R_{H2} apresentou mínimo de 8 gDQO/L e máximo de 10 gDQO/L. A concentração de DQO do material hidrolisado no reator R_{H1} foi em média 2 a 3 vezes menor que a dos reatores R_{H2} e R_{H3}, variando de 3 a 7 gDQO/L. As maiores concentrações de DQO foram encontradas nos hidrolisados nos reatores R_{H2} e R_{H3}, consequência da alta atividade enzimática, que foi mais expressiva no reator R_{H3} com pré-tratamento enzimático sob condições termofílicas.

A carga orgânica mínima hidrolisada no reator R_{H2} foi de 86 gDQO/d e de 125 gDQO/d no reator R_{H3}. Já no reator R_{H1} a carga orgânica mínima hidrolisava foi de 38 gDQO/d, sem auxílio de enzimas.

Quanto aos valores das concentrações de sólidos sedimentáveis presentes no material hidrolisado, foi verificado que a concentração volumétrica destes sólidos variaram bastante de um reator para outro, sendo que, a maior concentração foi de 225 ml/L no material hidrolisado

no reator R_{H2} . Os valores médios de sólidos sedimentáveis variaram de 76 ml/L no reator R_{H1} a 189 ml/L no reator R_{H2} .

Com relação à concentração de sólidos totais a variação também foi expressiva, variaram de 4 a 6 gST/L (reatores R_{H1} e R_{H3}) e 11 gST/L (reator R_{H2}). As frações dos sólidos voláteis totais do material hidrolisado dos reatores R_{H1} , R_{H2} e R_{H3} variaram de 3 a 9 gSTV/L.

Continuando a analisar as Tabelas 4.0, 4.1 e 4.2, observa-se que, a partir dos valores médios de NTK, P_{total} e DQO dos três hidrolisados caracterizados, chega-se às seguintes relações: para o material hidrolisado no reator R_{H1} : $NTK/DQO = 0,0063$ e $P_{total}/DQO = 0,0013$; para o material hidrolisado no reator R_{H2} : $NTK/DQO = 0,0017$ e, $P_{total}/DQO = 0,0006$ e, finalmente, para o material hidrolisado no R_{H3} $NTK/DQO = 0,0030$, $P_{total}/DQO = 0,0007$. Considerando-se que a demanda de macronutrientes para crescimento de lodo biológico é de: $N/DQO = 0,01$; $P/DQO = 0,0025$ e $K/DQO = 0,001$, conclui-se que a concentração de nitrogênio e fósforo presente no material hidrolisado não suprirá a demanda desses macronutrientes por parte dos microrganismos anaeróbios, sendo necessária a adição de nutrientes de fonte externa.

Procurou-se manter o pH nos hidrolítico na faixa ideal para hidrólise enzimática. Quando o pH diminuía abaixo do mínimo estipulado era adicionado alcalinizante.

Vendo-se os valores de condutividade elétrica do material hidrolisado dos reatores R_{H1} , R_{H2} e R_{H3} , percebe-se que a maior concentração de sais foi encontrada no material hidrolisado no reator R_{H2} com média de $99,27\mu S/cm$. Os elevados valores encontrados nos hidrolisados indicam uma maior concentração de íons nos reatores, como era esperado, já que a correção do pH era feita com carbonato de sódio, o que aumentava a concentração de íons de sódio nos hidrolisados nos reatores R_{H1} , R_{H2} e R_{H3} .

4.3 Reatores de hidrólise enzimática

4.3.1 Estabilidade e desempenho dos reatores hidrolíticos

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores mínimos e máximos das variáveis de estabilidade e desempenho operacional do reator hidrolítico R_{H1} . O valor da umidade, após a percolação da torta hidrolisada foi de 74 a 83%. A fração dos sólidos totais voláteis foi entorno de 73 a 96 %. A dosagem de bagaço foi determinada em cada alimentação por uma

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

planilha específica, em termos de sólidos totais do bagaço, enquanto do bagaço descartado, em termos de sólidos totais, foi determinado pelo tempo de permanência dos sólidos e frequência de alimentação em bateladas.

Tabela 4.3: Valores mínimos e máximos das análises de umidade, sólidos totais voláteis, massa alimentada e descartada da torta, e eficiência relativa do reator hidrolítico – R_{H1} .

Parâmetros	Unidades	Mínimo	Máximo	Nº dados
Umidade	%	74	83	101
STV	%	73	96	101
pH	(-)	3,74	6,52	204
Eficiência relativa	%	12,8	99,9	101

Os reatores hidrolíticos operaram com tempo de permanência dos sólidos totais constante, considerado suficiente para ocorrência da hidrólise do bagaço explodido pelas enzimas. Garantindo um tempo de contato suficiente entre as enzimas e o bagaço.

Com base em estudos preliminares, chegou-se a conclusão que a umidade da torta favorável para uma boa produtividade do reator de hidrólise, sem afetar a atividade enzimática, era entorno de 80 a 90% de umidade.

O valor do pH da torta ficou na faixa de 3,7 e 6,5 durante o período de operação de 8 meses. A eficiência relativa de hidrólise no reator hidrolítico sem aplicação de enzimas (R_{H1}) em função tempo, é mostrada na Fig. 4.1.

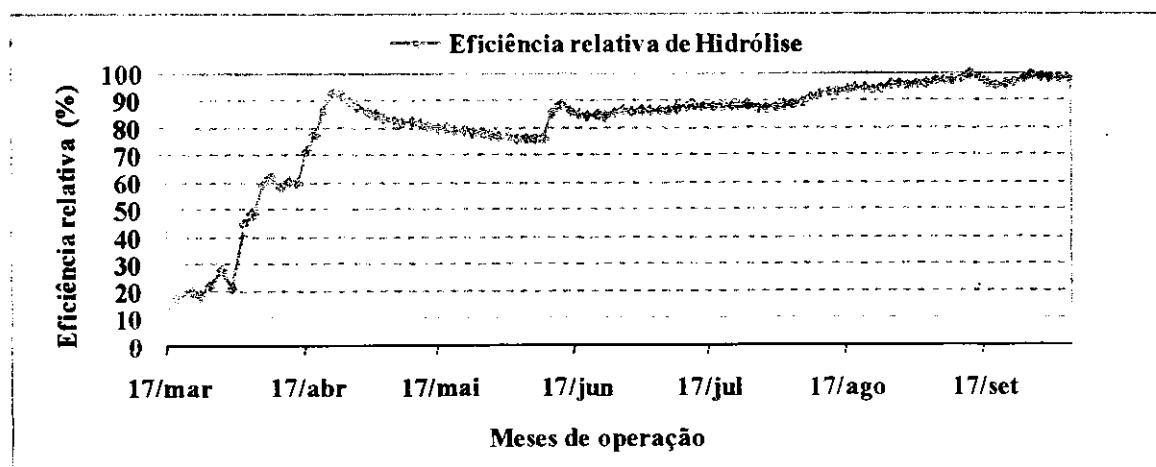


Figura 4.1: Eficiência relativa de hidrólise do R_{H1} em função do tempo.

Durante o período de operação do reator R_{H1} a eficiência relativa de hidrólise permaneceu baixa durante todo o período de operação. A baixa eficiência obtida neste reator é

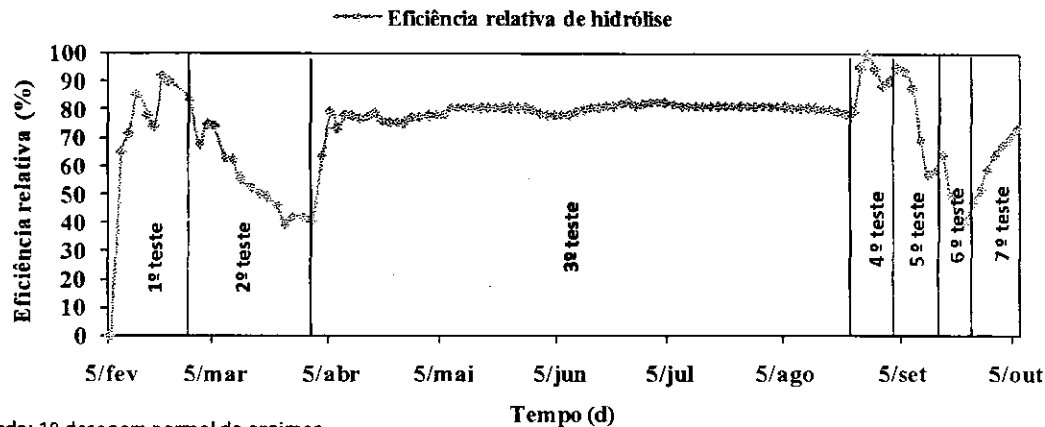
resultado da não aplicação de enzimas. Como neste reator não ocorria hidrólise enzimática, a eficiência a pode ser atribuída à lixiviação dos açúcares impregnados ao bagaço, após o pré-tratamento à explosão com vapor que hidrolisa, principalmente, as hemiceluloses do bagaço. No entanto, há a possibilidade de que as bactérias presentes no lodo anaeróbio inoculado no reator R_{H1} tenham se adaptado ao meio, expelindo enzimas capazes de hidrolisar o bagaço, mesmo que, com baixa atividade enzimática.

A Tabela 4.4 mostra os valores mínimos e máximos das variáveis de estabilidade e desempenho operacional do reator hidrolítico R_{H2} . A umidade observada no reator manteve-se entre 78 a 85% após a percolação e, a fração dos sólidos totais voláteis variou de 71 a 94%. A Tabela 4.4 apresenta as eficiências relativas de hidrólise para as diferentes dosagens de enzimas testadas: 1° teste: dosagem normal de enzimas; 2° teste: sem dosagem de enzimas; 3° teste: dosagem normal de enzimas; 4° teste: 3 vezes a dosagem recomendada de enzimas; 5° teste: sem dosagem de enzimas; 6° teste: ½ da dosagem recomendada de enzimas; e por fim, 7° teste: dosagem recomendada de enzimas.

Tabela 4.4: Valores mínimos e máximos das análises de umidade, sólidos totais voláteis, massa alimentada e massa descartada da torta e das eficiências relativas dos testes 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 do reator hidrolítico – R_{H2} .

Variáveis	Unidades	Mínimo	Máximo	Nº dados
Umidade	%	78	85	117
STV	%	71	94	117
pH	-	3,21	5,47	244
Eficiência 1 teste	%	0	92,5	8
Eficiência 2 teste	%	41,0	84	14
Eficiência 3 teste	%	64,1	83,0	73
Eficiência 4 teste	%	89,0	99,9	6
Eficiência 5 teste	%	57,5	95,4	7
Eficiência 6 teste	%	41,0	50,2	4
Eficiência 7 teste	%	52,0	74,2	5

O valor do pH na torta do reator R_{H2} foi mantido na faixa de 3 a 7 3,21 a 5,47, durante o período de 9 meses de operação. Na Figura 4.2 é mostrada a eficiência relativa de hidrólise em função do tempo no reator R_{H2} .



Legenda: 1º dosagem normal de enzimas
 2º sem dosagem; 3º dosagem normal de enzimas;
 4º 3 x a dosagem; 5º sem dosagem;
 6º 1/2 da dosagem e 7º dosagem normal de enzimas

Figura 4.2: Eficiência relativa de hidrólise em função do tempo e da dosagem de enzimas no R_{H2} .

Durante o tempo de operação do reator R_{H2} foram realizados vários testes como é mostrado na Figura 4.2, sendo observadas, em diferentes intervalos de tempos, as variações das eficiências relativas de hidrólise em função da mudança da dosagem das enzimas aplicadas ao reator. O 1º teste se caracterizou por terem sido aplicadas enzimas em dosagens normais, como descrito no Capítulo 3, no subtítulo 3.3.1, tendo-se obtido as eficiências relativas de 65,6 a 92,5%. No 2º teste foi suspensa a aplicação das enzimas, verificando-se queda acentuada da eficiência para um valor próximo da eficiência relativa obtida no reator R_{H1} . No 3º teste foi retomada a aplicação das enzimas, com aplicação da dosagem normal, e verificou-se aumento rápido da eficiência relativa durante o período. Após alguns meses de operação e manutenção da estabilidade e da eficiência relativa no reator, procurou-se verificar quais as eficiências relativas máxima e mínima que poderiam ser obtidas no reator com a aplicação de diferentes dosagens das enzimas.

Com esse propósito, foi iniciado o 4º teste, sendo aplicado uma dosagem de enzimas três vezes maior que a dosagem normalmente aplicada ao reator. Ao final do período, foi verificado um aumento significativo quando comparado com o 1º teste. No 5º teste a aplicação das enzimas foi suspensa e, foi verificado um declínio brusco da eficiência para a faixa de eficiência relativa do reator R_{H1} . No 6º teste, com apenas metade da dosagem normal de aplicação das enzimas, foi observado que a eficiência do reator continuar a diminuir por alguns dias de alimentação, para depois apresentar leve aumento. Com isso, certifica-se que a aplicação da metade da dosagem normal, recomendada pelo fabricante das enzimas, resulta em uma recuperação lenta da eficiência relativa no reator, devido, possivelmente, à baixa

concentração das enzimas em seu interior. Finalmente, com a realização do 7º teste, com aplicação da dosagem das enzimas, recomendada pelo fabricante do produto, foi verificada uma eficiência relativa próxima do valor obtido no 1º teste.

A Tabela 4.5 mostra os valores mínimos e máximos das variáveis de estabilidade e desempenho operacional do reator hidrolítico R_{H3}. A faixa do valor da umidade obtida foi de 70 a 90% e, dos sólidos totais voláteis na faixa de 74 a 98%. A Tabela 4.5 apresenta as eficiências relativas de hidrólise para as diferentes dosagens das enzimas testadas: 1º teste: dosagem normal das enzimas; 2º teste: 3 vezes a dosagem normal das enzimas; 3º teste: sem dosagem das enzimas; 4º teste : ½ da dosagem normal das enzimas e finalmente 5º teste: dosagem normal das enzimas.

Tabela 4.5: Valores mínimos e máximos das análises de umidade, sólidos totais voláteis e das eficiências relativas dos testes 1, 2, 3, 4 e 5 do reator hidrolítico – R_{H3}.

Parâmetros	Unidades	Mínimo	Máximo	Nº dados
Umidade	%	70	90	59
STV	%	74	98	59
pH	-	3,56	5,74	117
Eficiência 1 teste	%	0	92,2	38
Eficiência 2 teste	%	89,7	99,9	5
Eficiência 3 teste	%	44,4	99,9	8
Eficiência 4 teste	%	45,0	55,5	4
Eficiência 5 teste	%	60,6	98,7	5

O pH da torta no reator R_{H3} variou de 3 a 7 , sendo que para manter o valor do pH nesta faixa era necessário adicionar alcalinizante. A Figura 4.3 mostra as eficiências relativas obtidas com a realização dos 5 testes.

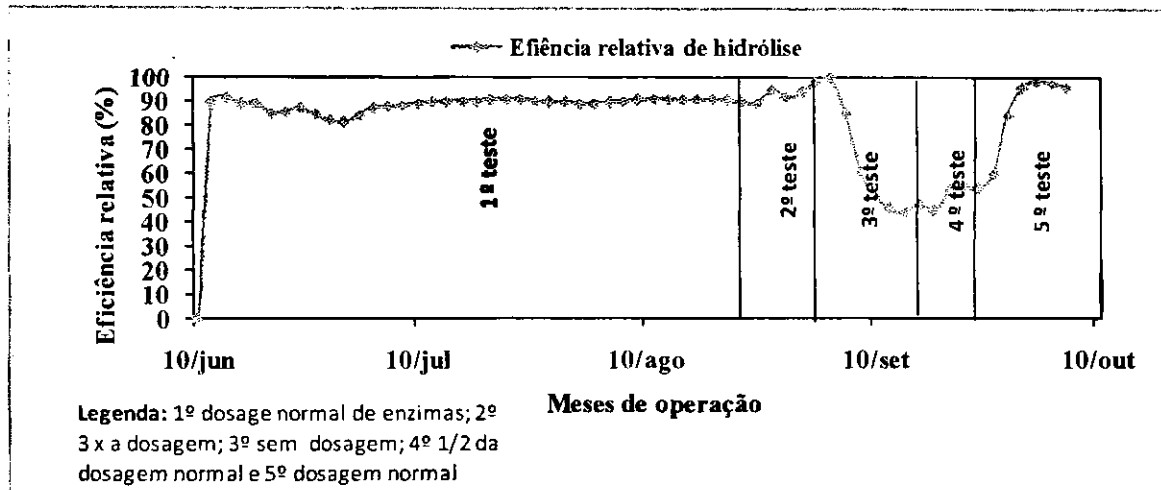


Figura 4.3: Eficiência relativa de hidrólise em função do tempo e da dosagem de enzimas no reator R_{H3} .

A exemplo do reator R_{H2} , no reator R_{H3} , também foram realizados testes para analisar, em diferentes intervalos de tempos, as variações das eficiências relativas de hidrólise em função da mudança das dosagens das enzimas aplicadas ao reator. No 1º teste foi aplicada a dosagem normal de enzimas, cujo resultado pode ser observado na Figura 4.3, onde pode ser verificado um aumento imediato da eficiência relativa no reator, consequência, deste reator ter sido alimentado com bagaço pré-tratado com enzimas sob condições termofílicas, que, segundo o fabricante das enzimas, são condições ideais para a melhor atividade enzimática. No 2º teste foi aplicada uma dosagem de enzimas três vezes maior que a dosagem que normalmente era aplicada ao reator, podendo ser verificado um aumento da eficiência relativa no reator. No 3º teste, a aplicação das enzimas foi suspensa e, semelhante ao reator R_{H2} , foi verificada a queda brusca da eficiência relativa. Pode-se observar que nesse reator a variação da eficiência foi mais afetada, provavelmente, devido à baixa atividade enzimática das enzimas após o pré-tratamento. No 4º teste foi retomada a aplicação das enzimas, com apenas metade da dosagem das enzimas normalmente aplicada ao reator, verificando-se um aumento da eficiência relativa. Contrariamente ao que ocorreu no reator R_{H2} , o que vem a reforçar que o melhor desempenho das enzimas foi no reator de pré-tratamento, já que o reator R_{H3} foi alimentado com bagaço pré-tratado. Semelhante ao observado no reator R_{H2} , a baixa dosagem das enzimas resulta em baixa velocidade de hidrólise do bagaço e, consequentemente, em baixa variação da eficiência relativa. Por fim, o 5º teste, com aplicação da dosagem normal das enzimas, foi verificado rápida recuperação da eficiência relativa no reator, igualmente a eficiência relativa no 1º teste.

4.4 Reatores UASB

4.4.1 Caracterização do lodo inoculado nos reatores UASB

Parte do material hidrolisado nos três reatores de hidrólise enzimática era aplicada em três reatores UASB para avaliar a sua digestão anaeróbia. Os reatores foram inoculados com lodo granulado de um reator IC operado com o efluente de uma cervejaria. A atividade metanogênica específica (AME) do lodo era de aproximadamente 0,3 mgDQO/mgSTV/d com sacarose como substrato. Para cada reator UASB foram inoculados 4 litros desse lodo da cervejaria. A Tabela 4.6 apresenta a caracterização do lodo inoculado nos reatores UASB quanto à concentração de sólidos totais e sólidos totais voláteis, assim como, a massa inoculada e a capacidade de digestão do lodo inoculado em cada reator.

Tabela 4.6: Características do lodo inoculado nos reatores UASB e massa inoculada.

Sistema	Data do Inóculo	Resultados			
		ST g/L	STV g/L	Massa inoculada (gST)	Capacidade de digestão do lodo (gDQO/d)
UASB – R ₁	17/03/10	42	32	168	50
UASB – R ₂	05/02/10	42	32	168	50
UASB – R ₃	10/06/10	45	38	180	54

4.4.2 Caracterização do lodo dos reatores UASB ao final do experimento.

A Tabela 4.7 apresenta a caracterização do lodo dos reatores UASB R₁, R₂ e R₃ quanto à concentração de sólidos totais, sólidos totais voláteis e da massa de lodo contida nos reatores, bem como da capacidade de digestão do lodo. Pode ser observado que a massa de lodo no reator praticamente duplicou no final da operação, provavelmente, devido aos sólidos contidos nos hidrolisados.

A capacidade de digestão foi calculada a partir da AME e da massa de lodo contida no reator. Na Tabela 4.8, encontram-se os valores da AME dos lodos dos três reatores para cada um dos três substratos aplicados no teste. Observa-se que, após os meses de operação, o lodo ainda não estava totalmente adaptado ao hidrolisado devido à baixa AME, quando comparada à atividade desenvolvida pelo lodo para sacarose como substrato.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tabela 4.7: Características dos lodos nos reatores UASB no final do experimento e massa descartada.

Reatores	Data	Resultados			
		ST (g/L)	STV (g/L)	Massa de lodo nos reatores (gST)	Capacidade de digestão (gDQO/d)
UASB – R ₁	29/8/10	63,2	55,5	307	50
UASB – R ₂	29/8/10	53,5	47,9	314	63
UASB – R ₃	29/8/10	55,6	47,0	325	46

Tabela 4.8: Atividade metanogênica específica (gDQO.gSVT⁻¹.d⁻¹) do lodo dos reatores UASB R₁, R₂ e R₃ para três diferentes substratos.

Reatores	Sacarose	Acetato	Hidrolisado
UASB – R ₁	0,34	0,18	0,17
UASB – R ₂	0,40	0,30	0,20
UASB – R ₃	0,39	0,22	0,14

4.4.3 Estabilidade operacional dos reatores UASB

A Tabela 4.9 contém os valores mínimos e máximos das variáveis que refletem a estabilidade operacional do reator UASB R₁.

Tabela 4.9: Valores relativos mínimo e máximo de alcalinidade total e de bicarbonato e dos ácidos graxos voláteis (AGV) determinados em amostras do efluente e do pH afluente (AF) e efluente (EF) do reator UASB R₁.

Variáveis	Unidades	Mínimo	Máximo	Nº dados
Alc. Total	mgCaCO ₃ /L	144,5	999,9	73
AGV	mgHAc/L	17,05	152,0	73
Alc. HCO ₃ ⁻	mgCaCO ₃ /L	126,2	927,5	73
pH AF	-	4,57	7,27	163
pH EF	-	6,13	8,32	163

A Figuras 4.4 mostra o gráfico das concentrações de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato e as concentrações de ácidos graxos voláteis.

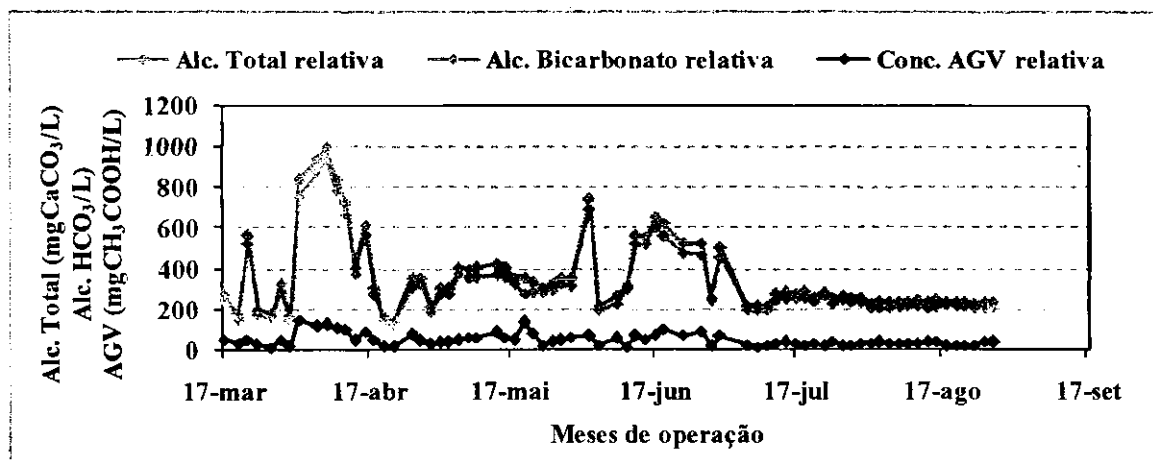


Figura 4.4: Variação temporal da alcalinidade total, HCO₃ e AGV relativas do reator UASB R₁.

A alcalinidade relativa total do efluente do reator R₁ variou de 144,5 a 999,9 mgCaCO₃/L, enquanto que a alcalinidade relativa de bicarbonato do efluente variou de 126,2 a 927,5 mgCaCO₃/L. Já a concentração relativa de AGV variou de 17,05 a 152 mgHAc/L.

De acordo com os resultados ilustrados na Figura 4.4, percebe-se que a alcalinidade total presente no reator UASB R₁ foi suficiente para manter o equilíbrio dinâmico, consequência da alta capacidade de tamponamento e dos baixos valores de AGV no efluente, favorecendo as baixas oscilações do valor do pH no efluente do reator. Os valores de pH variaram de 6,13 a 8,32.

A Tabela 4.10 apresenta os valores mínimos e máximos das variáveis da estabilidade operacional do reator UASB R₂.

Tabela 4.10: Valores relativos mínimos e máximos das análises de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato, ácidos graxos voláteis (AGV) determinados em amostras do efluente e do pH do afluente (AF) e efluente (EF) do reator UASB R₂.

Variáveis	Unidades	Mínimo	Máximo	Nº dados
Alc. Total	mgCaCO ₃ /L	129	2905	106
AGV	mgHAc/L	15	2628	106
Alc. HCO ₃	mgCaCO ₃ /L	111	2066	106
pH AF	-	4,5	7	204
pH EF	-	6,2	8,2	204

A Figura 4.5 a seguir mostra o gráfico com as concentrações de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato e as concentrações de ácidos graxos voláteis em função do tempo, durante a operação do reator.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

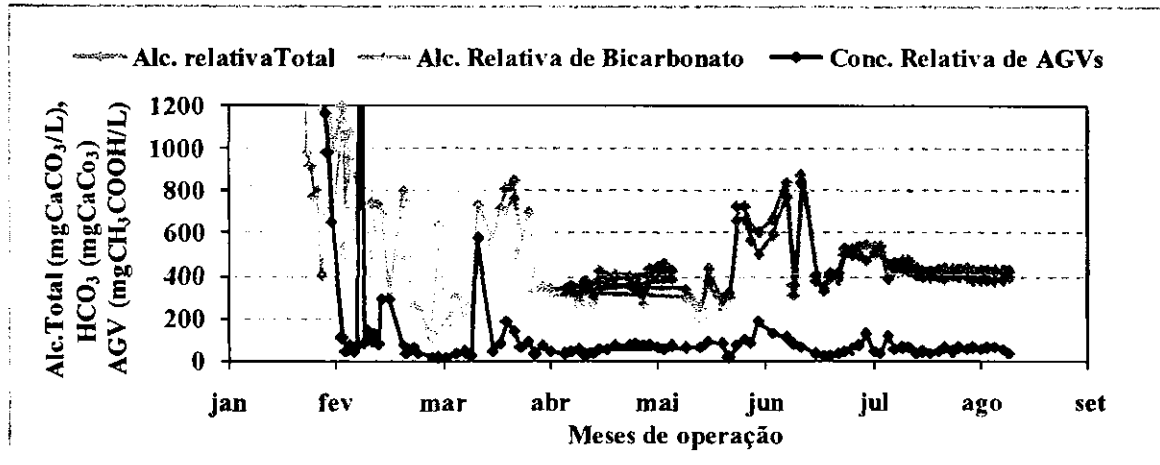


Figura 4.5: Variação temporal da alcalinidade total, HCO_3 e AGV do reator UASB R_2 .

A alcalinidade relativa total do efluente do reator R_2 variou de 129 a 2905 mgCaCO_3/L , enquanto que a alcalinidade relativa de bicarbonato do efluente variou de 111 a 2066 mgCaCO_3/L . Já a concentração relativa dos AGVs variaram de 15 a 2627 mgHAc/L .

Analisando a Figura 4.5, percebe-se que os valores de AGV, no início da operação do reator, atingiram níveis de concentração maiores que os da alcalinidade de bicarbonato, possivelmente, devido à sobrecarga orgânica aplicada ao reator no início da operação, tendo sido aumentada, reduzindo a eficiência relativa do sistema. Como medida corretiva foi reduzida a carga orgânica aplicada e, foi verificado, em seguida, a diminuição dos AGV e o aumento da eficiência relativa do reator.

Após o primeiro mês de operação, foi observado que o reator UASB R_2 adquiriu capacidade de tamponamento suficiente para garantir o equilíbrio dinâmico. Os valores de pH variaram de 6,20 a 8,20, sendo observado picos dos valores de pH, causando instabilidade e desequilíbrio dinâmico no reator, principalmente no início da operação.

A Tabela 4.11 mostra os valores mínimo e máximo de estabilidade operacional do reator UASB R_3 .

Tabela 4.11: Valores relativos mínimo e máximo de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato, ácidos graxos voláteis, e pH afluente (AF) e efluente (EF) do reator UASB R_3

Variáveis	Unidades	Mínimo	Máximo	Nº dados
Alc. Total	mgCaCO_3/L	365	771	36
AGV	mgHAc/L	19	154	36
Alc. HCO_3	mgCaCO_3/L	321	1001	36
pH AF	-	4,55	6,98	76
pH EF	-	6,4	7,8	76

A Figura 4.6 mostra o gráfico com as concentrações de alcalinidade total, alcalinidade de bicarbonato e as concentrações de ácidos graxos voláteis em função do tempo no reator R₃.

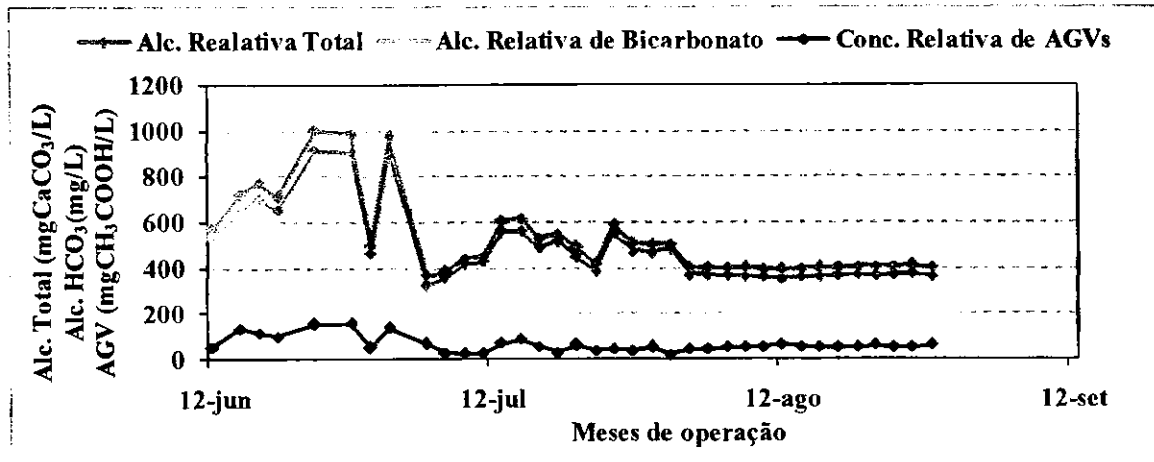


Figura 4.6: Variação temporal da Alcalinidade total, HCO₃ e AGV do reator UASB R₃.

A alcalinidade relativa total do efluente do reator R₃ variou de 365 a 771 mgCaCO₃/L, enquanto que a alcalinidade relativa de bicarbonato do efluente variou de 321 a 1001 mgCaCO₃/L. Já a concentração relativa de AGV variou de 19 a 154 mgHAc/L.

Como mostrado na Tabela 4.11 e na Figura 4.6 percebe-se que a alcalinidade bicarbonato presente no reator conferiu condições de tamponamento ao sistema e condicionou poucas variações do pH no efluente, com variações no intervalo de 6,4 a 7,8.

4.4.4 Desempenho e eficiência dos reatores UASB

Para avaliar a viabilidade de se aplicar a digestão anaeróbia para converter o material hidrolisado do bagaço explodido em metano, incrementou-se gradualmente a carga volumétrica aplicada. A Figura 4.7 mostra as cargas orgânicas afluente e efluente do reator UASB R₁ durante o período experimental. Na Figura 4.8 pode-se analisar a variação temporal da eficiência relativa do reator UASB R₁.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

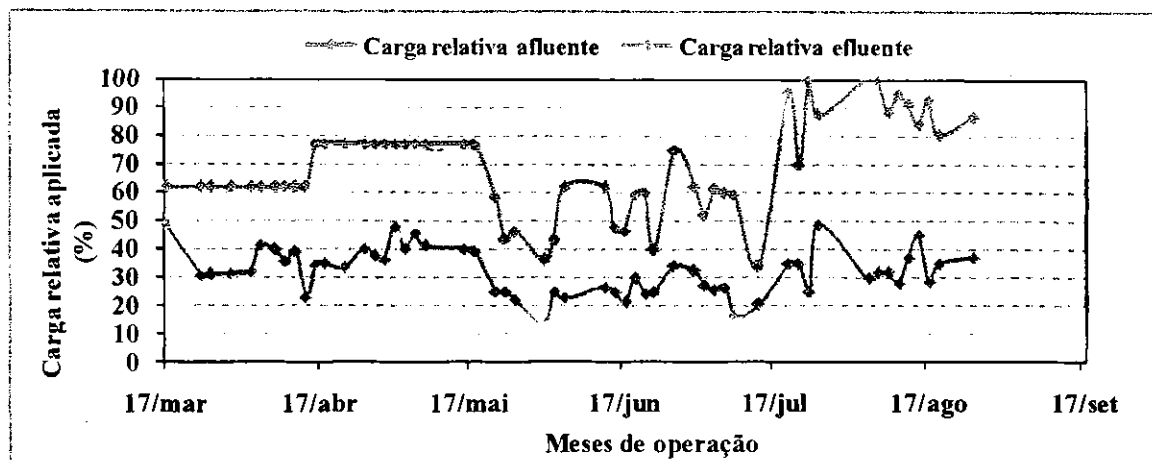


Figura 4.7: Carga orgânica relativa afluyente e efluente do reator UASB R_1 em função do tempo de operação.

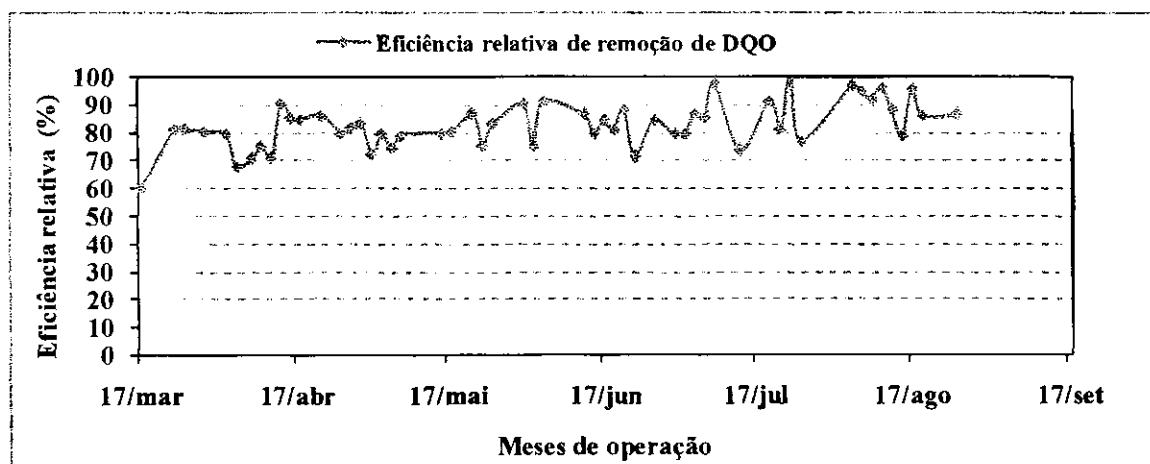


Figura 4.8: Eficiência relativa de remoção da DQO no reator UASB R_1 em função do tempo de operação.

Inicialmente o reator de hidrólise enzimática R_{H1} , devido à sua baixa eficiência relativa de hidrólise, não hidrolisava material orgânico suficiente para suprir a carga orgânica possível de ser aplicada ao reator UASB R_1 . Para compensar a carga orgânica a ser aplicada no reator UASB R_1 , era misturado ao material hidrolisado no reator R_{H1} , parte do material hidrolisado no reator R_{H2} . Porém, foi observado que a operação do reator estava errada, já que, o objetivo desse reator era digerir apenas o material orgânico hidrolisado no reator R_{H1} e, este estava sendo alimentado com mistura de hidrolisados. Diante deste fato, do terceiro mês em diante, só foi aplicado ao reator UASB R_1 somente material hidrolisado no R_{H1} , podendo ser observado a mudança na Figura 4.7, a onde é mostrada as variações da carga orgânica afluyente aplicada.

Com base nessas evidências, pode-se ver na Figura 4.8 que a eficiência relativa de remoção de DQO no reator UASB R₁ se manteve mais estável nos primeiros dois meses com aplicação de cargas orgânicas predeterminadas, e, após a mudança, com aplicação de cargas orgânicas variadas, foi verificado instabilidade na eficiência do reator nos meses seguintes.

A Figura 4.9 destaca as cargas orgânicas relativas afluente e efluente do reator UASB R₂ durante o período experimental. Na Figura 4.10 pode-se analisar a variação temporal da eficiência relativa de remoção de DQO do reator UASB R₂.

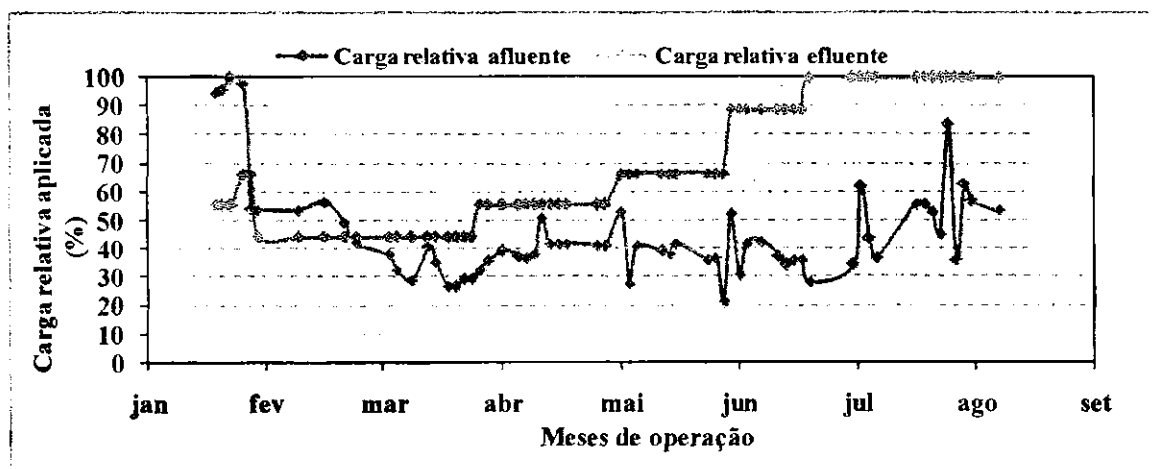


Figura 4.9: Carga orgânica relativa afluente e efluente aplicada ao reator UASB R₂ em função do tempo de operação.

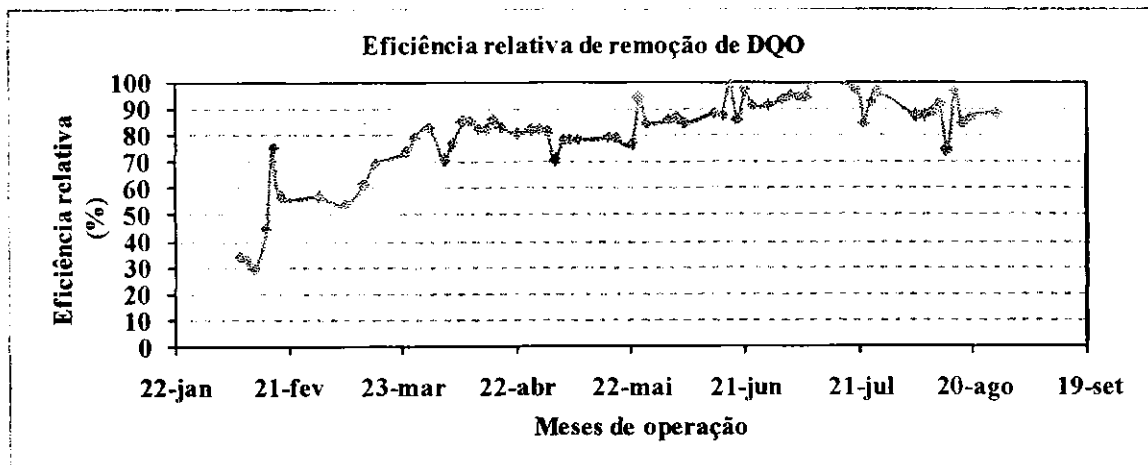


Figura 4.10: Eficiência relativa de remoção de DQO em função do tempo de operação do reator UASB R₂.

O reator UASB R₂ foi alimentado com carga orgânica volumétrica determinada, como pode ser visto na Figura 4.9. Ao aumentar a carga orgânica aplicada, foi verificado instabilidade no reator, com aumento das concentrações de AGV e baixa capacidade de tamponamento do sistema (Figura 4.5). Para conferir melhor estabilidade ao sistema, foi

reduzida a carga orgânica volumétrica aplicada. Após a correção, a eficiência de remoção de DQO no reator UASB R₂ aumentou, porém ainda é considerada baixa para reator de alta taxa como o UASB. Ao final do experimento, chegou-se a aplicar cargas orgânicas relativas na faixa de 55 a 100%. Ao longo do período de operação do reator UASB R₂, foi obtido eficiências relativas variando de 35 a 100%.

A Figura 4.11 mostra as cargas orgânicas relativas afluente e efluente do reator UASB R₃ durante o período experimental. Na Figura 4.12 podemos analisar a variação temporal da eficiência relativa de remoção de DQO do reator UASB R₃.

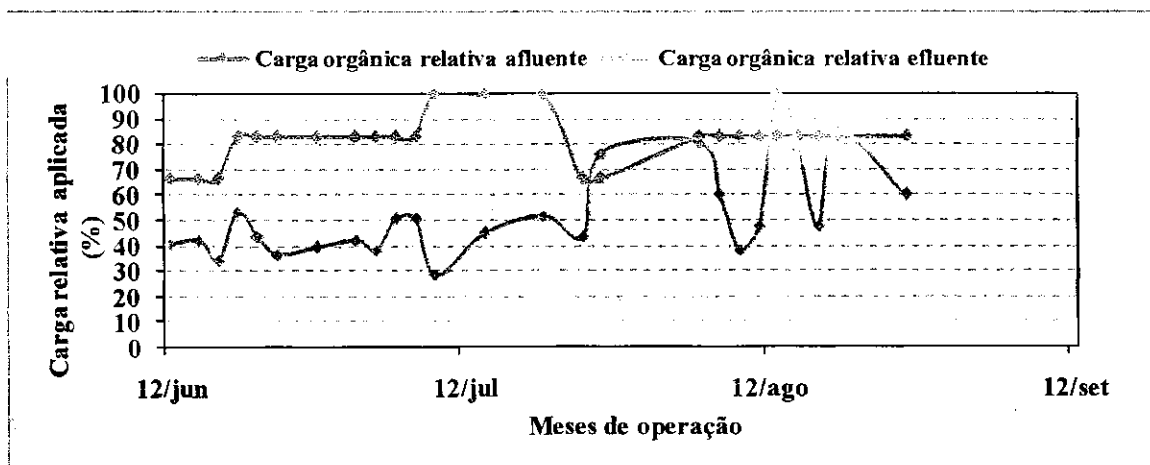


Figura 4.11: Carga orgânica relativa afluente e efluente aplicada ao reator UASB R₃ em função do tempo de operação.

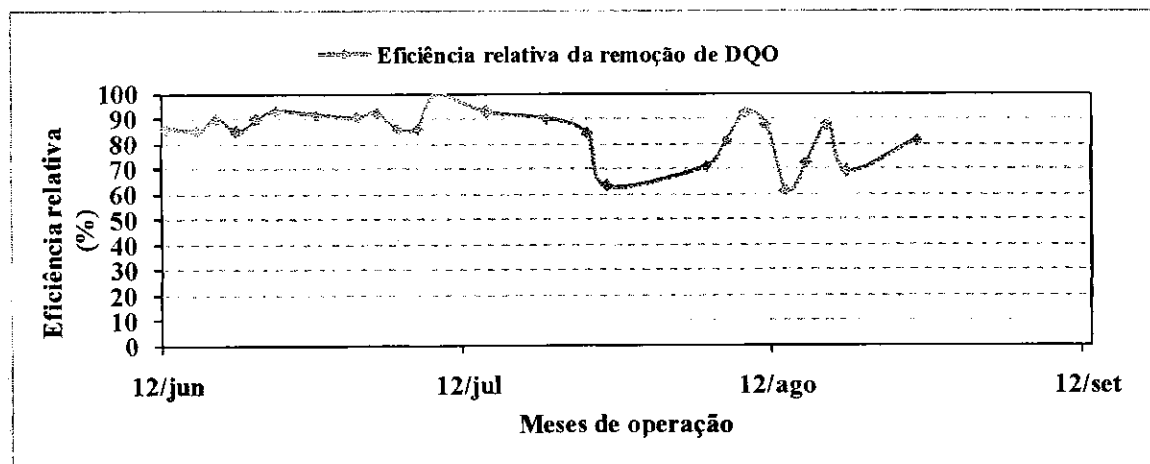


Figura 4.12: Eficiência relativa de remoção da DQO do reator UASB R₃ em função do tempo de operação.

Com a carga orgânica inicialmente aplicada ao reator UASB R₃ foi verificado um desempenho melhor que o dos demais reatores UASB e, foi verificado no início da operação, uma melhor eficiência relativa de remoção de DQO. Isto é atribuído ao fato que o reator

UASB R₃ foi alimentado com material hidrolisado no reator de hidrólise enzimática R_{H3}, que possuía pré-tratamento enzimático em condições otimizadas para a maximizar atividade das enzimas.

Em seguida, a carga orgânica volumétrica aplicada ao reator UASB R₃ foi aumentada. Devido, possivelmente, ao curto intervalo de tempo de operação para aumentar a carga orgânica volumétrica, foi verificado aparente acúmulo de sólidos finamente particulados, que podiam ser observados agregados ao lodo dentro do reator UASB R₃, mesmo o hidrolisado do R_{H3} apresentado concentrações de sólidos totais menores que as concentrações de sólidos totais do hidrolisado gerado no reator R_{H2} (Tabelas 4.1 e 4.2). A eficiência relativa de digestão foi afetada nesse período, devido, possivelmente, às partículas de sólidos presentes no hidrolisado terem formando uma cápsula no lodo, dificultando o contato intenso entre o material hidrolisado e o lodo no interior do reator. Como medida mitigadora, reduziu-se a carga orgânica aplicada. A eficiência relativa de remoção da DQO no reator UASB R₃ se manteve razoável em praticamente todo o primeiro mês de operação. Após o acúmulo de sólidos no interior do reator, a eficiência relativa de digestão tendeu a diminuir e, a partir de então, o reator passou a apresentar instabilidade ao longo da operação. A eficiência relativa de remoção da DQO no reator UASB R₃ variou de 60 a 100%.

4.5 Sedimentabilidade do lodo dos reatores UASB

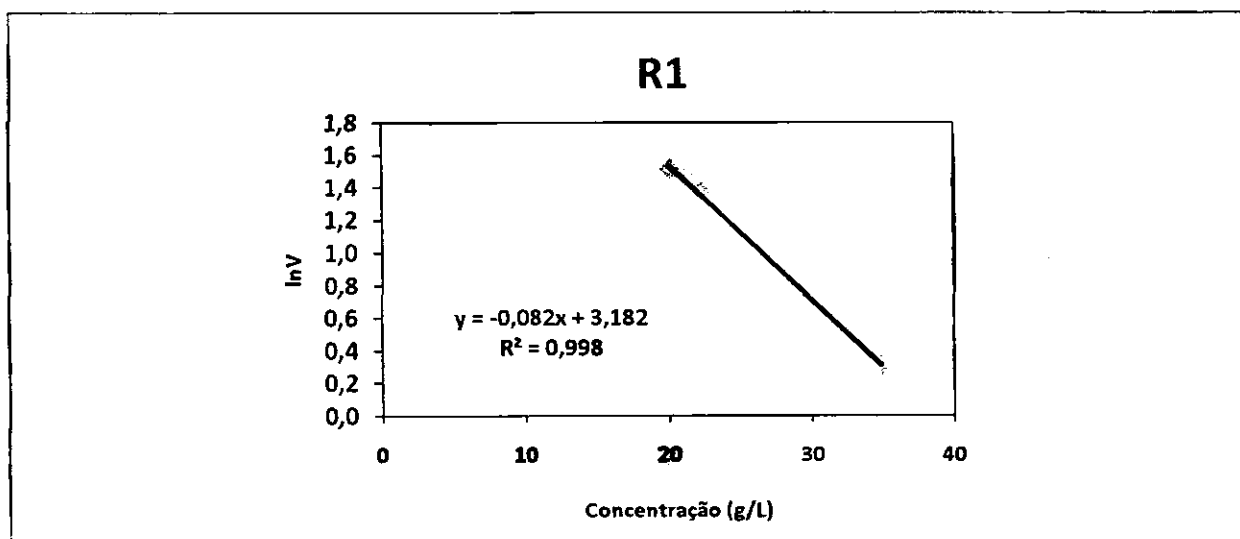
Os testes de sedimentabilidade dos lodos dos reatores UASB R₁, R₂ e R₃ foram realizados ao final do experimento. A metodologia utilizada foi a sugerida por Leitão (2004), que se baseia em um teste dinâmico onde é aplicada uma determinada velocidade ascendente (vazão constante) que faz com que o lodo se expanda, até que a velocidade de sedimentação se iguale a velocidade do líquido, anota-se então a altura de expansão do lodo. A Tabela 4.12 contém os resultados dos testes de sedimentação feitos com o lodo dos três reatores.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tabela 4.12: Resultados dos testes de sedimentabilidade com os lodos dos reatores UASB R₁, R₂ e R₃, inoculados com lodo da fabrica de cerveja e alimentado com hidrolisado.

Vazão L/h	Altura cm	Volume L	Conc. g/L	Ln	V m/h
R₁					
18,00	69,00	3,05	15,08	1,28	3,60
15,00	72,00	2,90	15,86	1,10	3,00
12,30	75,30	2,74	16,82	0,90	2,46
8,40	83,20	2,34	19,66	0,52	1,68
6,30	89,20	2,04	22,55	0,23	1,26
R₂					
22,80	71,50	2,93	20,00	1,52	4,56
19,80	77,30	2,64	22,20	1,38	3,96
15,30	83,30	2,34	25,05	1,12	3,06
12,00	88,00	2,10	27,86	0,88	2,40
6,84	96,40	1,68	34,82	0,31	1,37
R₃					
16,50	69,00	3,05	17,90	1,19	3,30
13,80	73,50	2,83	19,33	1,02	2,76
10,80	79,40	2,53	21,58	0,77	2,16
7,80	86,30	2,19	24,99	0,44	1,56
6,00	92,90	1,86	29,43	0,18	1,20

Os dados da Tabela 4.12 foram plotados em gráficos semi log (Figura 4.13) e, através da regressão linear, foram determinadas as constantes de Vesilind (v_0 e k).



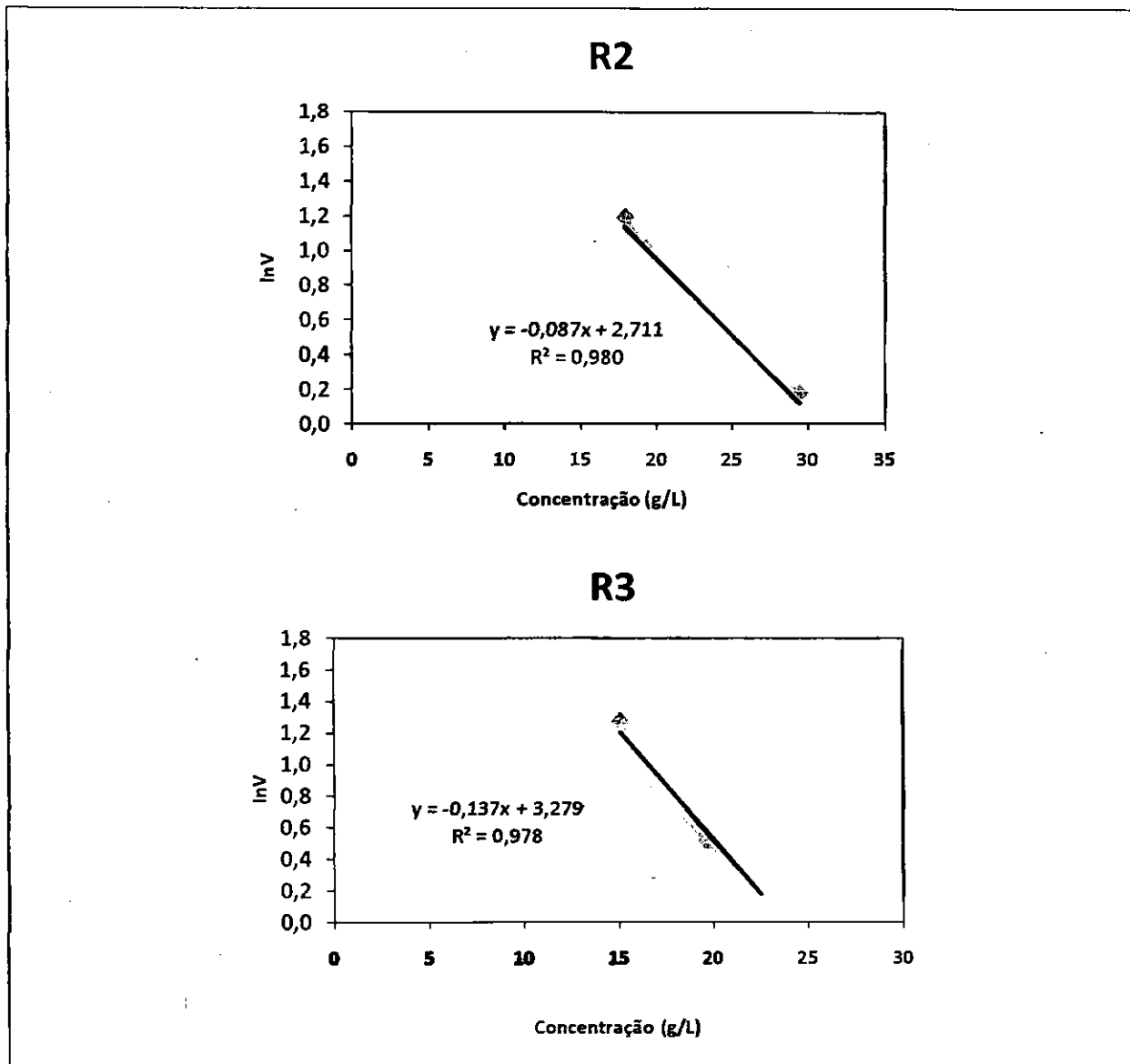


Figura 4.13: Determinação gráfica das constantes de sedimentabilidade de Vesilind (v_0 e k), referentes aos lodos dos reatores UASB R_1 , R_2 e R_3 .

A Tabela 4.13 mostra os valores das constantes de sedimentabilidade, bem como o coeficiente de correlação para os três lodos. Com os valores das constantes de Vesilind descritas na Tabela 4.13 é possível determinar a velocidade de sedimentação estorvada (v). A Tabela 4.14 contém a velocidade estorvada calculada para concentrações de 10 a 90 g/L, utilizando-se as constantes de Vesilind determinadas para os lodos dos reatores UASB R_1 , R_2 e R_3 que foram submetidos à velocidade ascendente de 0,5 m/h, que seria tipicamente um valor mantido na prática em unidades UASB em escala real.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tabela 4.13 - Valores experimentais das constantes de sedimentabilidade dos lodos dos reatores R₁, R₂ e R₃.

Reator	K	v _o	R ²
R ₁	0,082	24,1	0,998
R ₂	0,087	15,04	0,980
R ₃	0,137	26,6	0,978

Com os dados da Tabela 4.15 foi construído o gráfico da Figura 4.22. A Figura 4.22 contém 3 curvas que relacionam a velocidade ascendente que pode ser aplicada ao reator com a concentração de lodo presente no reator. Por exemplo, para uma concentração de 50 mg/L, a velocidade limite do fluxo no reator R₁ seria de 0,40 m/h, para o reator R₂ seria de 0,19 m/h, e para o reator R₃ de 0,03m/h.

Tabela 4.14 - Velocidade estorvada (ou velocidade limite do fluxo - velocidade ascendente) para concentrações de 10 a 90 g/l e para os reatores R₁, R₂ e R₃.

Sistemas	Veloc. ascendente m/h	Constantes de Vesilind		Concentração (g/L)									
		k	V _o	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
UASB - R ₁	0,5	0,08	24,09	10,61	4,67	2,06	0,91	0,40	0,18	0,08	0,03	0,02	
UASB - R ₂	0,5	0,087	15,04	6,30	2,64	1,11	0,46	0,19	0,08	0,03	0,01	0,01	
UASB - R ₃	0,5	0,137	26,49	6,75	1,71	0,44	0,11	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	

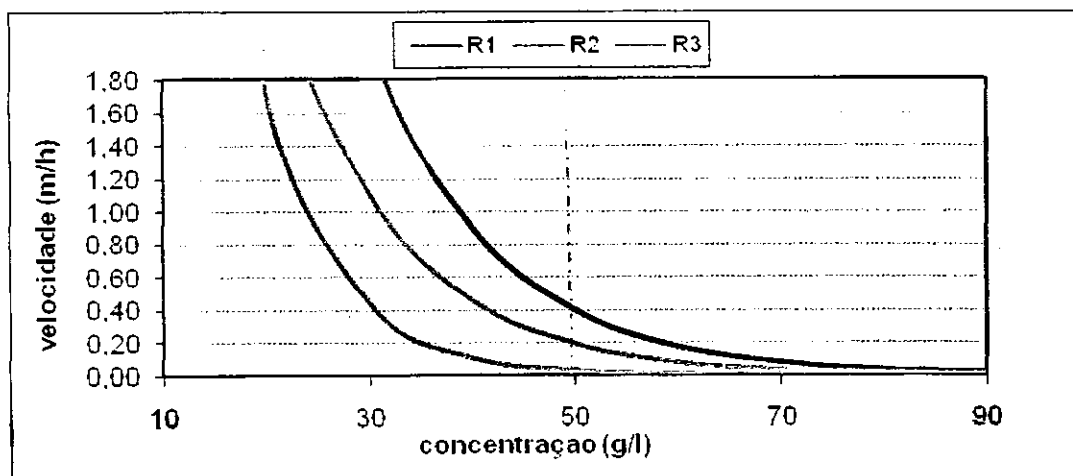


Figura 4.14: Curvas da velocidade de sedimentação estorvada em função da concentração dos sólidos totais para os reatores R₁, R₂ e R₃

Com base nos dados da Tabela 4.13 nota-se que a relação semi log entre a velocidade ascendente e a concentração do lodo possui uma boa relação linear. Quando classificamos a qualidade do lodo dos reatores UASB R₁, R₂ e R₃, quanto a sua sedimentabilidade de acordo

com a Tabela 2.2, verifica-se que o lodo do reator UASB R₁ caracteriza-se como sendo um lodo excelente, enquanto, o lodo do reator UASB R₂ se enquadra como muito bom, e por fim, o lodo do reator UASB R₃ classifica-se como de boa sedimentabilidade.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Com base na obtenção, análise e discussão de todos os resultados obtidos na operação de reatores de hidrólise enzimática de bagaço e dos reatores UASB para a conversão do material orgânico hidrolisado em biogás conclui-se que:

Quanto à configuração do sistema operacional:

Ficou demonstrado a viabilidade de se produzir biogás a partir da digestão anaeróbia de bagaço em um sistema composto de um reator para hidrólise do material orgânico seguido por um reator de conversão do material orgânico hidrolisado em biogás, ambos operados em escala de laboratório e com temperatura na faixa mesofílica.

Quanto ao desempenho dos reatores de hidrólise enzimática:

A hidrólise de bagaço é factível em reatores com umidade entre 70 e 90 %, sendo que a eficiência da conversão é baixa, na faixa de 20 a 40 %. A eficiência pode ser aumentada de maneira bastante significativa pela adição de enzimas Celulase e Xilanasa. Esta adição pode ser feito tanto anterior como simultânea à alimentação do bagaço ao reator hidrolítico.

Quanto às características do material hidrolisado:

Grande parte do material orgânico hidrolisado é biodegradável e pode ser transformado em biogás. No material hidrolisado se encontra bastante material particulado e as macro partículas devem ser separadas para evitar o acúmulo no reator de digestão subsequente.

Quanto aos reatores UASB:

A digestão anaeróbia do material orgânico hidrolisado em reatores UASB ocorre com eficiência elevada na faixa de 70 a 90 % e sem a adição de materiais auxiliares. O lodo nos

reatores permaneceu granuloso com boa sedimentabilidade e atividade metanogênica específica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1995.

BENJAMIN, M. M. et al. **Anaerobic toxicity and biodegradability of pulp mill waste constituents**. *Water Res.* v. 18, 1984, p. 601-607.

BRASIL ECONÔMICO. Disponível em <<http://www.brasileconomico.com.br/>>, Consultado em 24/01/2011 às 13h54.

CAVALCANTI, P.F.F. **Aplicação de Reatores UASB e lagoas de polimento no tratamento de esgoto doméstico**. Campina Grande, PB: Santa Marta, 172p. 2009.

CAVALCANTI P.F.F & VAN HAANDEL, A.C. (2001). **Comparação entre os métodos titrimétrico KAAP e DILALLO para determinação da alcalinidade e AGV. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios – aspectos metodológicos**. FINEP/PROSAB, Rio de Janeiro, 107p.

CANILHA, C. et al. **Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácido seguida por hidrólise enzimática: Uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal**. *Rev. Analytica*, São Paulo, n. 44, Dezembro, 2010, p.48-54.

CHENICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte, MG: SEGRAC, 246p. 1997.

CHENICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte, MG: SEGRAC, 380p. 2007.

CHEN, Ming et al. **Enzymatic hydolysis of maize straw polysaccharideos for the production of reducing sugars**. *Rev. Carbohydrate Polymers*, Amsterdam, n. 71, junho, 2008, p. 411-415.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastruture, reactions**. Berlin: Water de Gruter, 613p. 1989.

FOX, M. H. et al. **Alkaline subcritical-water treatment and alkaline heat treatment for the increase in biodegradability of new print waste**. *Water Science Technology*. v. 48, 2003, p. 77-84.

FOYLE, T. et al. **Compositional analysis of lignocellulosic materials**. Rev. Bioresource Technology, Amsterdam, n.98, 2007, p. 3026-3036.

FORESTI, E. et al. **Fundamentos do tratamento anaeróbio**.: CAMPOS, J.R. (Coord.). Tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: RiMa Artes e Textos, Cap. 2, 1999.

GÀMEZ, S. et al. **Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid**. Journal of Food Engineering, v.74, 2006, p. 78-88. ✓

GOMES, L. A. **Desempenho de um reator anaeróbio em bateladas seqüências no tratamento de lixiviado proveniente da degradação de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Mestrado Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – UNB/Brasília. 104p. 2008.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. **Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass**. Rev. Bioresource Technology. Amsterdam, n.100, 2009, p.10-18.

ITAIPU. Disponível em <<http://www.Itaipu.gov.br/>>. Consultado em 30/01/2011 às 11h50.


JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgoto doméstico**. Rio de Janeiro, RJ: SEGRAC, 932p. 2005.

LASER, M. et al. **Comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cana bagasse for bioconversion to ethanol**. Bioresouce Technology, v.81, 2002, p. 33-44.

LEITÃO, R. C. **Robustness of UASB Reactors Treating Sewage Under Tropical Conditions**. (Tese de doutorado) - Wageningen University/ Wageningen, 160p. 2004.

MAIA, A. C. C; GOMES, C. F. S. **Possível uso da biomassa como alternativa para o fornecimento de energia do Brasil**. Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional. 197 p, 2009.

NOIKE, T.; NIIGATA E. **Micromolecularization of undegradable organic substances in methane fermentation**. In: Development of the Waste Treatment System for Recycling Society. Waste Research Foudration, Tokyo, 2001.

PASQUINI, D. et al. **Sugar cana bagasse pulping using supercritical CO₂ associated with co-solvent 1-butanol/water.** Journal of Supercritical Fluids, v. 34, 2005, p.125-131. 

PICTROBON, V. C. **Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com álcali e ácido utilizando enzimas microbianas comerciais.** Dissertação (Mestrado em Agronomia) – USP/SP, São Paulo, 67p. 2008.

PITARELO, A. P. **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha da cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática.** Dissertação (Mestrado em Química) – UFP/Paraná, 142p. 2007.

RABELO, S. C. **Avaliação do desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-UNICAMP/SP, São Paulo, 180p. 2007.

RAMOS, L. P. **The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials.** Rev. Química Nova, São Paulo, Vol.26. n. 6, maio, 2003, p. 863-871.


SÁNCHEZ, C. **Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi.** Biotechnology Advances. v.27, 2009, p. 185-194.

SEABRA, J. E. A. **Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral de biomassa de cana no Brasil.** Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – UNICAMP/SP, São Paulo, 298p. 2008.

SUN, Y.; CHENG J. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.** Rev. Bioresource Technology, Amsterdam, n. 83, 2002, p. 1-11.

TRIANA, O; LEONARD, M.; SAAVEDRA, F. et al. **Atlas: Del bagazo de la caña de azucar.** México: GEPLACEA, 143p. 1990.

ÚNICA – **União da Agroindústria Canavieira de São Paulo.** Disponível em <<http://www.portalunica.com.br/>>. Consultado em 23/10/2010 às 15h30.

US DoE–US. **Department of Energy. Renewable Energy Technology Characterizations.** Office of Utility Technologies, Washington DC, USA, 2006. 

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgoto: Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande, PB: EPGRAF, 220p. 1994.

VAN HAANDEL A. C., MARAIS G.V.R: **O Comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para operações e projetos**. Campina Grande, PB: Ed Epgraf, 488p. 1996.

VESILIND, P.A. **“Theroretical Considerations: Desingn of Prototype Thickeners from Batch Settling Teste”**. Water and Sewage Works: 1968

WHITE M. J. d (1985) **Settling of Activated Sludge**, Technical Report TR11, WRC Stevenhage - Reino Unido.

WYMAN, C. E. **Biomassa Ethanol: Technical progress, opportunities, and commercial challenges**. Rev. Energy Environ, n. 24, maio, 1999, p.189-226.