

ALOYSIO FERRAZ DE ABREU

TRATAMENTO BIOLÓGICO ANAERÓBIO DE ÁGUAS
RESIDUÁRIAS SALINAS E ORGANOCLORADAS

Dissertação apresentada ao Curso
de MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para obten
ção do Grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS

ADRIANUS CORNELIUS VAN HAANDEL - Ph.D

Orientador

PAULA FRASSINETTI CAVALCANTI CATUNDA - M.Sc

Co-orientador

CAMPINA GRANDE - PB

NOVEMBRO/1989



A162t Abreu, Aloysio Ferraz de
Tratamento biologico anaerobio de aguas residuarias
salinas e organocloradas / Aloysio Ferraz de Abreu. -
Campina Grande, 1989.
132 f. :

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Civil) -
Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e
Tecnologia.

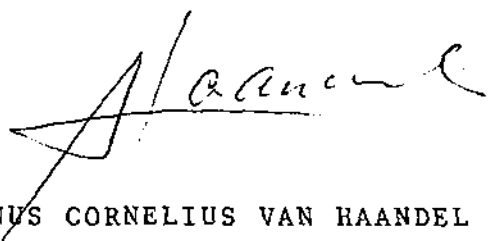
1. Aguas Residuarias Salinas - 2. Aguas Residuarias
Organocloradas - 3. Dissertacao I. Haandel, Adrianus
Cornelius Van, Dr. II. Catunda, Paula Frassinetti
Cavalcanti, Profa. III. Universidade Federal da Paraiba -
Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 628.31(043)

TRATAMENTO BIOLÓGICO ANAERÓBIO DE ÁGUAS
RESIDUÁRIAS SALINAS E ORGANOCLORADAS

ALOYSIO FERRAZ DE ABREU

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10/11/89



ADRIANUS CORNELIUS VAN HAANDEL - Ph.D



PAULA FRASSINETTI CAVALCANTI CATUNDA - M.Sc



KEPLER BORGES FRANÇA - Ph.D



CELSO PIATTI NETO - M.Sc

CAMPINA GRANDE - PB

NOVEMBRO/1989

À Maria Cristina,
amiga.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Aloysio, e Martha ("in memoriam"), cujo sacrifício e renúncia, pela formação dos filhos, não esquecerei.

Ao professor Adrianus Cornelius Van Haandel, pela orientação e constante presença.

À professora Paula Frassinetti Cavalcanti Catunda, pela orientação e valiosas sugestões.

À CINAL - Companhia Industrial de Alagoas, pelo apoio material dado à pesquisa e oportunidade da realização deste trabalho.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iii
FOLHA DE APROVAÇÃO	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE	viii
- CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
- CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
- CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	42
- CAPÍTULO IV - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	65
- CAPÍTULO V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	119
- CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

RESUMO

Na presente pesquisa avalia-se a tratabilidade, por via anaeróbia, de uma água residuária sintética, com características semelhantes àquelas esperadas para as águas residuárias do Polo Cloroquímico de Alagoas. Nessas águas espera-se um alto teor de cloreto de cálcio e magnésio (dureza de 25 g.l^{-1} de CaCO_3) e, ocasionalmente, organoclorados, notadamente tricloropropano e cloreto de alila. Correspondentemente a pesquisa se concentra na avaliação da influência dessas substâncias sobre a atividade metanogênica do lodo anaeróbio. Concluiu-se que ambas, alta dureza e a presença de organoclorados, mesmo em teores pequenos (1 mg.l^{-1}), inibem a atividade metanogênica ao ponto de inviabilizar o tratamento por via anaeróbia.

ABSTRACT

In this research study the anaerobic treatability of a synthetic wastewater with characteristics similar to those expected in the chlorinechemical complex of Alagoas is evaluated. These waters are expected to contain a high concentration of calcium and magnesium chloride (hardness of 25 g.l^{-1} CaCO_3) and, occasionally, chlorinated organics like trichloropropane and allyl chloride. Thus the research work was concentrated on evaluating the influence of these substances on the methanogenic activity of anaerobic sludge. It was concluded that both the high hardness and the presence of chlorinated organics even in small concentrations (1 mg.l^{-1}), inhibited the methanogenic activity so severely that anaerobic treatment is not feasible.

ÍNDICE

	Página
SUMÁRIO	v
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 - Considerações Gerais	5
2.2 - Escolha do Processo de Tratamento	6
2.3 - Processo de Digestão Anaeróbia	7
2.4 - Fatores que Influenciam a Digestão Anaeróbia ..	12
2.4.1 - pH	12
2.4.2 - Temperatura	13
2.4.3 - Alcalinidade Total	13
2.4.4 - Ácidos Voláteis	14
2.4.5 - Alcalinidade de Bicarbonato	14
2.4.6 - Toxicidade	15
2.4.7 - Nutrientes	22
2.4.8 - Demanda Química de Oxigênio - DQO	23
2.5 - Substâncias Orgânicas	23
2.5.1 - Organoclorados	29
2.6 - Produção de Gás Metano	30
2.6.1 - Produção Teórica de Gás Metano	32
2.7 - Digestores Anaeróbios	33
2.7.1 - Considerações Gerais	33
2.7.2 - Processo de Contato	35

	Página
2.7.3 - Filtro Anaeróbio	35
2.7.4 - Leito Expandido/Fludificado	37
2.7.5 - Fluxo Ascendente com Manta de Lodo	38
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 - Considerações Gerais	42
3.2 - Sistema de Alimentação Contínua	42
3.2.1 - Descrição do Sistema	42
3.2.1.1 - Tanque de alimentação	44
3.2.1.2 - Bomba dosadora	44
3.2.1.3 - Digestor anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo.	45
3.2.1.4 - Tanque de efluente	46
3.2.1.5 - Selo hidráulico	46
3.2.1.6 - Medidor volumétrico de gás ..	48
3.2.2 - Procedimento Operacional	50
3.2.2.1 - Considerações gerais	50
3.2.2.2 - Substrato	50
3.2.2.3 - Inoculação	51
3.2.2.4 - Operação fase "A"	52
3.2.3 - Procedimento Analítico	54
3.3 - Sistema de Batelada	56
3.3.1 - Descrição do Sistema	56
3.3.1.1 - Tanque de controle de tempera tura	57
3.3.1.2 - Digestores de batelada	57
3.3.1.3 - Medidor volumétrico de gás ..	57

3.3.1.4 - Fonte de distribuição de ca
lor 59

3.3.2 - Procedimento Operacional 59

3.3.2.1 - Considerações gerais 59

3.3.2.2 - Substrato 61

3.3.2.3 - Organoclorados 61

3.3.2.4 - Inoculação 61

3.3.2.5 - Operação fase "B" 62

3.3.3 - Procedimento Analítico 64

CAPÍTULO IV - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS 65

4.1 - Considerações Gerais 65

4.2 - Sistema de Alimentação Contínua 65

4.3 - Sistema Anaeróbio de Batelada 68

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 119

5.1 - Considerações Gerais 119

5.2 - Fase "A" - Operação dos Digestores Anaeróbios
de Fluxo Ascendente com Manta de Lo
do 120

5.3 - Fase "B" - Efeito das Substâncias Organoclora
das 122

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES 127

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 128

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os avanços alcançados pela área da química orgânica tornaram possível a síntese e produção de um número cada vez maior de compostos. A crescente utilização desses compostos, em vários aspectos da atividade humana, tem levado à introdução progressiva, no meio ambiente, dos seus residuos. A importância ambiental desses compostos ressalta no aspecto cumulativo na cadeia alimentar, elevada persistência, ação mutagênica e carcinogênica, e ainda no relativo desconhecimento dos impactos causados pela maior parte deles.

A maior parte das águas residuárias industriais possui características prejudiciais, seja ao tratamento biológico das estações de tratamento de esgotos (ETEs), seja ao corpo-d'água receptor. Em geral, o pré-tratamento ou tratamento completo executado pela própria indústria faz-se necessário.

Certas águas residuárias industriais se caracterizam pelo elevado teor de matéria orgânica biodegradável em solução. Essa particularidade torna ineficiente a aplicação de processos físicos (filtração, centrifugação, decantação). A adoção da oxidação química poderá onerar o tratamento e/ou

causar inconvenientes ao corpo-d'água receptor. O emprego de tratamento biológico é a solução natural para remoção da matéria orgânica biodegradável.

No passado, o processo de digestão anaeróbia, em sua forma convencional (digestor convencional ou de mistura completa), era o mais empregado na estabilização de resíduos com alto teor de sólidos em suspensão (lodos de estações municipais de tratamento de esgotos e lodos industriais). O sistema convencional demandava grande volume, decorrente de longo período de detenção da fase líquida.

Nas duas últimas décadas, pesquisas sobre a digestão anaeróbia têm levado ao desenvolvimento de modernos sistemas de tratamento anaeróbio. Entre esses sistemas, o digestor anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo propicia uma alternativa atraente para o tratamento de águas residuárias, notadamente daquelas de alta concentração de matéria orgânica dissolvida.

Com o intuito de ampliar a aplicabilidade do tratamento anaeróbio, no presente trabalho propõe-se a fazer um estudo sobre a viabilidade do tratamento das águas residuárias com características semelhantes àquelas que se prevêem no polo cloroquímico de Alagoas. Nas águas residuárias espera-se um teor médio de material orgânico que será biodegradável e se encontrará dissolvido ($DQO \approx 1000 \text{ mg.l}^{-1}$, $DBO 500 \text{ mg.l}^{-1}$), um alto teor de cloreto de cálcio e magnésio, resultado da reação de cal regional com ácido clorídrico, e organoclorados, principalmente 1,2,3-tricloropropano e clo

reto de alila.

A partir de uma água residuária sintética, perseguiram-se dois objetivos: (1) verificação da influência do aumento da concentração de cloreto de cálcio (CaCl_2), em equivalente de dureza (CaCO_3), na eficiência de remoção do material orgânico (remoção de DQO), pelo processo anaeróbio (Fase "A"); e (2) verificação da sensibilidade do lodo anaeróbio à presença de organoclorados (1,2,3-tricloropropano e cloreto de alila) (Fase "B").

Para alcançar o objetivo da Fase "A", foi construído, implantado e operado, um sistema anaeróbio de tratamento contínuo, em escala de laboratório. O reator empregado foi o digestor anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket - UASB), com capacidade volumétrica de 6 litros. O substrato afluente, sintetizado em laboratório, caracterizou-se pela alta concentração de cloreto de cálcio, traduzida equivalentemente na forma de dureza ($4,0$ a $25,0 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$).

Por sua vez, a sensibilidade do lodo anaeróbio à presença de organoclorados (1,2,3-tricloropropano - TCP e cloreto de alila), foi verificada com o acompanhamento da produção de biogás. Empregou-se um sistema anaeróbio de batelada, em escala de laboratório, com digestores de 500 ml de capacidade volumétrica.

Ambos os sistemas, contínuo e de batelada, foram operados no Laboratório da Área de Engenharia Sanitária e Amb

ental (AESAs), do Departamento de Engenharia Civil, da Uni
versidade Federal da Paraíba, Campina Grande - PB.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Considerações Gerais

Na depuração de águas residuárias estão envolvidos processos físicos, químicos e biológicos. Na maioria das vezes os processos físicos alcançam apenas as substâncias que não se encontram dissolvidas. A maioria dos fenômenos de depuração de águas residuárias está ligada à ação de organismos vivos, processos biológicos (Imhoff, 1986).

Nos processos biológicos anaeróbios, a matéria orgânica biodegradável, das águas residuárias, é fermentada e transformada, pelo metabolismo de microorganismos facultativos e estritamente anaeróbios, em produtos estabilizados, principalmente metano e dióxido de carbono.

A otimização de digestores anaeróbios, originando digestores de maior eficiência na remoção do material orgânico, conhecidos por "digestores modernos", tornou a digestão anaeróbia um processo atrativo para a degradação da matéria orgânica biodegradável, contida em águas residuárias domésticas e industriais. Os digestores modernos caracterizam-se pela presença de dispositivos que aumentam o tempo de detenção celular, desvinculando-o do tempo de detenção hidráulica.

ca, reduzindo consideravelmente o volume do reator.

2.2 - Escolha do Processo de Tratamento

Segundo Lettinga et alii (1980), são as seguintes as vantagens e desvantagens do processo anaeróbico no tratamento de águas residuárias:

- Vantagens:

- . pequena produção de lodo de excesso (sólidos biológicos);
- . lodo de excesso altamente estabilizado e de fácil desidratação;
- . pequena demanda de nutrientes;
- . não requer energia para aeração;
- . produz energia utilizável (metano);
- . elevada carga orgânica pode ser aplicada sob condições favoráveis, o que implica um pequeno volume por unidade de tratamento; e
- . o lodo anaeróbico ativo pode ser preservado por muitos meses.

- Desvantagens:

- . é um processo bastante sensível a substâncias tóxicas como clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2), tetracloreto de carbono (CCl_4), cianeto (CN^-), formaldeído (CH_2O), entre outras, numa concentração de 1 mg.l^{-1} ;

- . relativamente, longos períodos de tempo são requeridos para a partida do processo; e
- . é um processo essencialmente de pré-tratamento; um adequado pós-tratamento é usualmente requerido antes que o efluente possa ser descarregado dentro do corpo-d'água receptor.

Entre outras vantagens do tratamento anaeróbio sobre os processos convencionais (aeróbios), Anderson (1986) cita:

ambientalmente aceitável: é um processo biológico natural, totalmente fechado, que não produz nenhum incômodo ambiental (odores ofensivos e aerossóis bacteriais); e

alto grau de aproveitamento da energia produzida: a degradação da matéria orgânica por via anaeróbia produz o biogás que, em sua composição, contém o metano, que pode ser utilizado como combustível para acionar motores e produzir calor.

2.3 - Processo de Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo fermentativo ao qual podem ser submetidos diversos tipos de águas residuárias (urbana, rural e industrial), com uma ou mais das seguintes finalidades: (a) tratamento dos resíduos (remoção da matéria orgânica poluente e/ou dos microorganismos patogênicos); (b) produção de biogás; e (c) produção de biofer

tilizantes mais estáveis.

O processo de tratamento biológico anaeróbio ocorre na ausência de oxigênio (O_2) dissolvido. Em ambiente anaeróbio atuam bactérias facultativas e anaeróbias obrigatórias. As primeiras são indiferentes à presença de traços de oxigênio dissolvido. No entanto, são em ambientes isentos de oxigênio dissolvido, as anaeróbias obrigatórias sobrevivem.

Através de hidrólise e rearrumações intramoleculares de elétrons, o material orgânico é transformado numa série de produtos, sendo, os produtos finais, substâncias gasosas estáveis, principalmente metano e dióxido de carbono (Haandel, 1983).

A biodegradação efetiva da matéria orgânica em metano (CH_4), requer a combinação e coordenação do metabolismo de diferentes espécies de bactérias anaeróbias. Em geral, quatro tipos de bactérias têm sido identificados nos digestores anaeróbios. Essas bactérias podem ser distinguidas com base nos substratos fermentados e produtos finais formados (Zeikus, 1982). Os quatro tipos de bactérias (Figura 2.1) com as respectivas funções na digestão anaeróbia são: (1) bactérias hidrolíticas: que fermentam uma variedade de moléculas orgânicas complexas (polissacarídeos, lipídios e proteínas) em produtos finais (ácido acético, H_2 , CO_2 , CO , metanol, ácido fórmico, metilamina, ácidos orgânicos maiores que acético e compostos maiores que metanol); (2) bactérias acetogênicas: produtoras de hidrogênio, que podem fermentar ácidos orgânicos maiores que acético (valeriato, bu

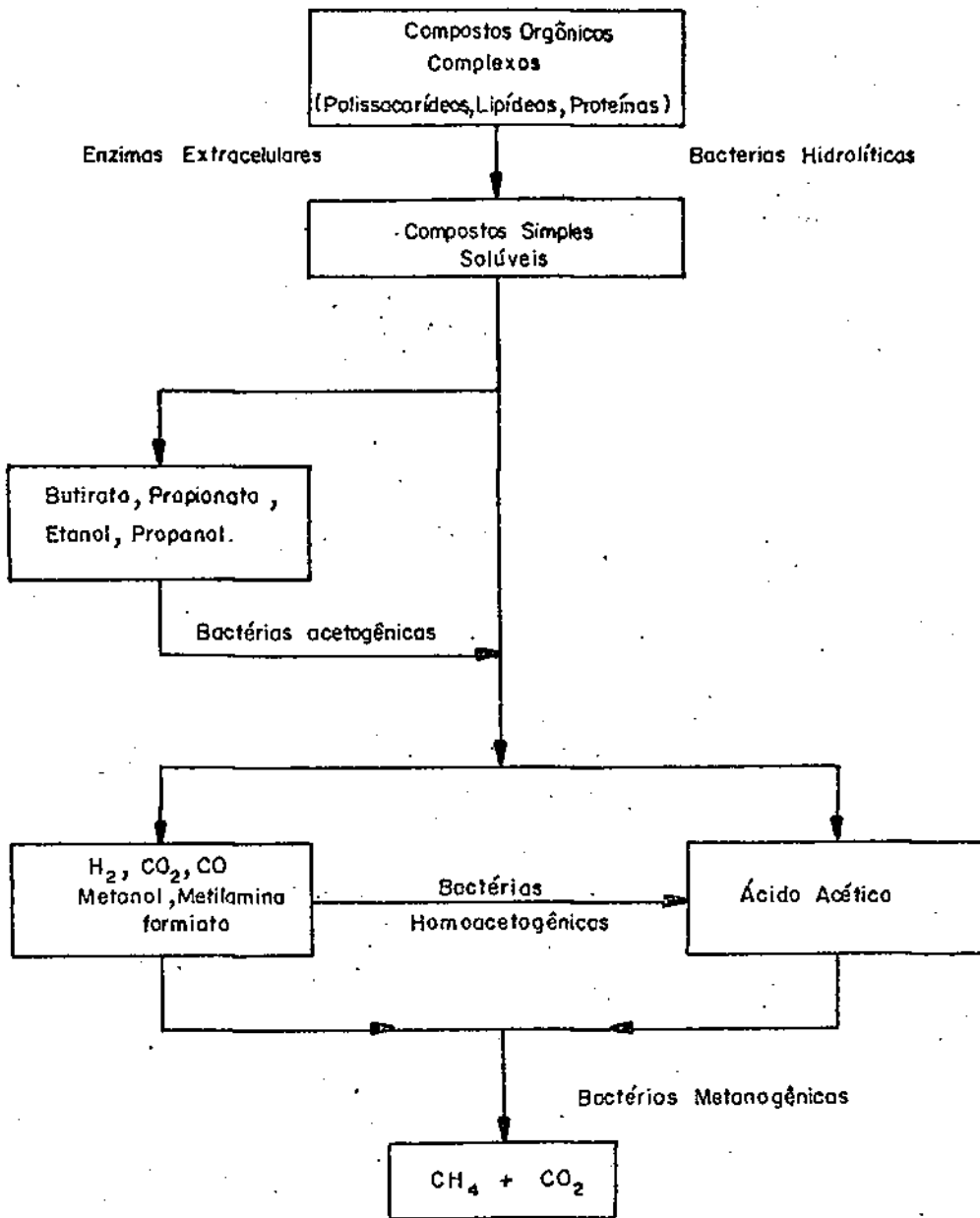


FIGURA 2.1 — Representação Esquemática do Metabolismo Anaeróbico (segundo Zeikus, 1982).

tirato, propionato) e compostos maiores que metanol (etanol, propanol) para H_2 e acetato; (3) bactérias homoacetogênicas: que fermentam compostos de um ou mais carbono para ácido acético; e (4) bactérias metanogênicas: que fermentam H_2 , CO_2 , CO, ácido fórmico, metanol, metilamina e ácido acético em metano (CH_4).

As bactérias que participam da digestão anaeróbia são heterotróficas, isto é, usam o material orgânico para duas finalidades: (1) como fonte material para síntese; e (2) fonte de energia através da decomposição do material orgânico em metano e dióxido de carbono.

A maior parte do material orgânico utilizado é decomposto. Somente uma fração de aproximadamente 6 por cento é utilizada para síntese de novo material celular, enquanto que 94 por cento são digeridos (Capri & Marais, 1974), daí resulta o baixo crescimento de bactérias formadoras de metano.

As várias espécies de bactérias facultativas e anaeróbias obrigatórias, envolvidas com a digestão anaeróbia, atuam de forma simbiótica e interdependente, numa série de reações bioquímicas. As condições ambientais devem se situar com características aceitáveis pelos diferentes grupos de bactérias, para que o processo ocorra de forma contínua e estável. As bactérias metanogênicas se reproduzem mais lentamente e são mais sensíveis às condições adversas ou alterações das condições do ambiente, em relação às demais bactérias participantes do processo.

Na transformação físico-química da matéria orgânica, o processo de digestão anaeróbia se compõe de estágios ordenados e distintos:

hidrólise: a hidrólise é a transformação da matéria orgânica não dissolvida (particulada ou coloidal), de alto peso molecular, em substâncias menores, solúveis em água, pelo efeito de enzimas extracelulares produzidas pelas bactérias; o material orgânico hidrolisado durante o processo anaeróbio, passa por uma fase de fermentação ácida (acidogênese e acetogênese), fase, essa, preparatória para a metanogênese.

acidogênese: o material orgânico já hidrolisado tem, nesta etapa, seu peso molecular reduzido; são produzidos ácidos orgânicos voláteis (formiato, acetato, propionato, butirato, valeriato), álcoois, aldeídos, dióxido de carbono e hidrogênio, sendo que os ácidos orgânicos voláteis e, dentre estes, o ácido acético, são produzidos em maior proporção.

acetogênese: a acetogênese é a transformação dos produtos da acidogênese em ácido acético; na prática, o ácido acético é o substrato mais importante da metanogênese; aproximadamente 70 por cento do metano formado se origina de ácido acético (Jeris & McCarty, 1962).

metanogênese: esta etapa é lenta e constitui na realidade o fator limitante do processo anaeróbio de de

gradação; na metanogênese ocorre a remoção do material orgânico, diferente das etapas precedentes em que ocorre a transformação em formas mais simples.

2.4 - Fatores que Influenciam a Digestão Anaeróbia

Entre os fatores ambientais podem-se citar: pH, temperatura, alcalinidade, presença de substâncias tóxicas aos microorganismos e natureza do substrato.

Os fatores operacionais mais importantes que podem influenciar a digestão anaeróbia são: carga orgânica, carga e regime hidráulico e a presença de nutrientes.

2.4.1 - pH

O pH, atuando como fator limitante na fermentação metanogênica, é um dos parâmetros mais importantes a ser mantido constante, para se obter uma boa eficiência no processo de digestão anaeróbia.

Segundo Lettinga (1981), a faixa ótima de pH para a digestão anaeróbia é de 6,5 a 7,5. No entanto, o processo ainda prossegue com sucesso na faixa de 6,0 a 8,0.

Na prática, a avaliação da estabilidade do pH é feita observando-se os parâmetros principais que determinam diretamente a capacidade de tamponação: a alcalinidade to

tal e a concentração de ácidos voláteis. Uma razão baixa entre os ácidos voláteis e a alcalinidade total resulta num pH perto do neutro, e uma capacidade de tamponação alta, condições propícias para uma boa estabilidade operacional (Silva, 1977).

2.4.2 - Temperatura

Quanto à fermentação metanogênica, podem-se distinguir duas faixas de temperaturas: faixa mesofílica, com temperatura ótima de 35°C e, a termofílica, com temperatura ótima de 53°C (Souza, 1982). O intervalo de 30 a 40°C é a faixa ótima de operação do processo.

No processo de digestão anaeróbia a temperatura afeta diretamente as bactérias metanogênicas, pois estas são sensíveis a qualquer variação de ordem térmica. Uma variação brusca de temperatura pode paralisar a produção de metano (CH_4) e, conseqüentemente, acumular ácidos voláteis no digestor (Souza & Vieira, 1981).

Muito mais importante do que operar na faixa ótima é operar sem variações significativas de temperatura (Souza, 1984).

2.4.3 - Alcalinidade Total

No digestor, a alcalinidade total se deve principalmente à presença de bicarbonato e sais de ácidos voláteis,

principalmente o acetato (Souza & Vieira, 1981). Uma alta alcalinidade devido a bicarbonato favorece uma alta capacidade de tamponação.

2.4.4 - Ácidos Voláteis

Segundo Arturo (1985), em um processo anaeróbio estável, a concentração de ácidos voláteis é baixa (100 a 300 mg.l^{-1} HAc), sendo que concentrações maiores são indicações de variações de carga ou de operação do processo próximo ao limite de segurança.

O colapso da digestão anaeróbia, segundo Malina & Miholites (1968), é exemplificado pela incapacidade da bactéria metanogênica utilizar os ácidos voláteis, produzidos a uma taxa superior ao seu metabolismo de consumo, provocando a acumulação dos mesmos no sistema.

2.4.5 - Alcalinidade de Bicarbonato

A alcalinidade devido a bicarbonato (AB) no sistema anaeróbio, é a diferença entre a alcalinidade total (AT) e a alcalinidade devido aos ácidos voláteis (AV), e é dada pela seguinte expressão (Souza, 1984):

$$AB = AT - (0,85 \cdot 0,833) \cdot AV \quad (2.1)$$

Onde AB e AT são expressas em mg.l^{-1} CaCO_3 , e AV, é

expressa em mg.l^{-1} HAc. O fator 0,85 leva em conta o fato de que até pH 4,0, o ponto final de titulação para a determinação da alcalinidade total, apenas 85 por cento dos ácidos voláteis são detectados e 0,833 é o fator de conversão da concentração de ácidos voláteis como CH_3COOH para CaCO_3 .

Quando a alcalinidade, devido aos ácidos voláteis, ultrapassar a alcalinidade devido a bicarbonato, o sistema se torna instável, podendo sofrer sensíveis quedas de pH, a qualquer novo aumento na concentração de ácidos voláteis (McCarty, 1964).

2.4.6 - Toxicidade

Um determinado composto só é biologicamente tóxico quando se encontra em solução. Dependendo da concentração em que se encontra, o composto pode ser tóxico ou estimulante (Mignone, 1978).

Segundo Lettinga (1981), a digestão anaeróbia se comporta diferentemente, segundo graus de toxicidade e inibição, frente a diferentes compostos (Tabela 2.1).

A seguir, descrevem-se os fenômenos que influenciam diretamente o estudo da toxicidade de uma substância:

sinergismo: pode ser definido como o aumento do efeito inibidor, quando o agente tóxico é utilizado em combinação com outras substâncias;

I - Altamente Tóxicos, (concentrações de 1mg.l^{-1} ou inferior)	
CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4	Pouca ou nenhuma adaptação.
CN^-	Adaptação possível.
Vários íons de metais pesados	Inibição evitada pela presença de S^{--} .
Oxigênio	Especialmente para culturas puras.
II - Moderadamente Tóxicos, (concentrações na faixa de 50 a 500mg.l^{-1})	
Formaldeído	Pouca ou nenhuma adaptação.
Sulfeto	Adaptação possível.
Sulfato	Adaptação possível.
III - Inibições a Altas Concentrações	
NH_4^+	Adaptação possível.
Ácidos Graxos Voláteis	Adaptação possível.
Alcalinos e Alcalinos Terrosos ...	Adaptação possível.

Tabela 2.1 - Toxicidade e inibição na digestão anaeróbia (segundo Lettinga, 1981).

antagonismo: é a expressão oposta do sinergismo; o antagonismo pode resultar na completa eliminação dos efeitos tóxicos, ou sua parcial redução.

A magnitude do efeito tóxico de uma substância, geralmente, pode ser reduzida significativamente se a concentração é aumentada gradualmente, possibilitando a aclimação. A aclimação se desenvolve sob uma alimentação equilibrada e regular, com condições ambientais constantes.

Um método de aclimação de cultura bacteriana consiste em desenvolver espécies selecionadas para metabolizar a substância tóxica (Janssen et alii, 1984). Bactérias especializadas têm, frequentemente, crescimento muito lento, o que significa que a comunidade microbiana necessita de longo tempo para se adaptar às condições ambientais.

(a) Metais Pesados

As frações solúveis dos metais pesados - cobre, mercúrio, níquel, cobalto, zinco, cádmio e cromo - são tóxicas a concentrações muito baixas, portanto, a precipitação destes metais, na forma de carbonatos ou sulfetos, é uma maneira de evitar a inibição do processo (Souza, 1984).

(b) Metais Alcali, Alcali Terrosos e NH_4^+

Os metais sódio, potássio, cálcio e magnésio, na forma de cátions, e ainda, o íon NH_4^+ , podem estar presentes nos resíduos ou ser adicionados aos digestores, para correção do pH.

Segundo McCarty (1964), esses cations podem ser estimulantes, inibidores moderados ou inibidores fortes, conforme a concentração em que se apresentam. A Tabela 2.2, mostra os efeitos desses metais, bem como do íon NH_4^+ , na digestão anaeróbia.

A ação tóxica de sais é predominantemente determinada pelos cations (Anderson, 1986), e muitos estão presentes em significativas concentrações em resíduos industriais. McCarty & Kugelman (1965), concluíram que em ordem crescente de inibição estão: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} .

Lettingá (1981), menciona que as bactérias anaeróbias são muito mais resistentes a altas concentrações de cations alcalinos (Na^+ e K^+) e íon NH_4^+ que o sugerido na literatura, desde que tenham condições de aclimatar-se.

Na Tabela 2.3, é mostrado o efeito da aclimação na tolerância de populações metanogênicas mistas à presença de sais (Baere et alii, 1984).

(c) Cianeto

Quando se aumenta gradualmente a concentração de cianeto, as bactérias podem se adaptar até concentrações de 20 a 40 mg.l^{-1} , sem inibição (Scuza, 1984).

Com a adição de ferro, pode-se reduzir a toxicidade do cianeto, devido à formação de complexos não tóxicos.

CONCENTRAÇÃO DE ÍONS INORGÂNICOS (mg.l⁻¹)

Íons (Cátions)	EFEITO ISOLADO			EFEITO COMBINADO	
	Estimulante	Fraca Inibição	Forte Inibição	Antagonismo	Sinergismo
Na ⁺ (Sódio)	100-200	3500-5500	8.000	K ⁺	NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
K ⁺ (Potássio)	200-400	2500-4500	12.000	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ca ⁺⁺ , Mg ⁺⁺	-----
Ca ²⁺ (Cálcio)	100-200	2500-4500	8.000	Na ⁺ , K ⁺	Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺
Mg ²⁺ (magnésio)	75-150	1000-1500	3.000	Na ⁺ , K ⁺	NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺
NH ₄ ⁺ (Amônia)	50-200	1500-3000	3.000	Na ⁺	K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺

Tabela 2.2 - Efeito isolado da concentração de diferentes cátions sobre a digestão anaeróbia e suas relações antagônicas e sinérgicas (segundo McCarty & Kugelman, 1965).

Tratamento Inibição	NaCl (g.l ⁻¹)		NH ₄ Cl (g.l ⁻¹)	
	Choque	Adaptação	Choque	Adaptação
Inibição inicial	30	65	30	30
50% inibição	35	95	35	45

Tabela 2.3 - Tolerância de populações metanogênicas mistas a NaCl e NH₄Cl (pH ≈ 7,0) (segundo Baere et alii, 1984).

(d) Sulfeto

Excetuando-se a quantidade presente no afluente a ser tratado, sulfetos são produzidos nos reatores anaeróbios pela redução de sulfato e pela degradação de proteínas.

É de se considerar que, se a concentração de sulfeto solúvel exceder 200 mg.l^{-1} , a atividade metabólica da população metanogênica será fortemente inibida, levando o processo à falência (Gerber & Villiers, 1986). Concentrações entre 100 e 200 mg.l^{-1} , terão pequeno impacto sobre a performance do reator, após a aclimação ter ocorrido.

(e) Amônia

Em reatores anaeróbios, amônia-N existe entre duas formas, o íon amônio (NH_4^+) e amônia livre (NH_3), segundo o seguinte equilíbrio (equação 2.1):



O aumento do pH causará um aumento na concentração de amônia livre. Na digestão anaeróbia, a inibição de amônia-N está relacionada com a concentração de amônia livre (NH_3).

Segundo McCarty (1964), o processo de digestão anaeróbia era inibido independentemente do pH, quando a concentração de amônia-N excedia $3,0 \text{ g.l}^{-1}$. No entanto, com aclimação gradual, obteve-se uma concentração de amônia-N de $7,85 \text{ g.l}^{-1}$, observando-se uma inibição inicial, com o pH na

faixa de 7,0 a 7,2 e, concentração de amônia livre (NH_3) de 80 a 100 mg.l^{-1} (Baere et alii, 1984).

(f) Oxigênio

É uma substância muito tóxica para as bactérias anaeróbias obrigatórias - metanogênicas - mas, bactérias facultativas - acidogênicas - presentes num sistema anaeróbio podem remover rapidamente, dentro de certos limites, traços de oxigênio dissolvido (Haandel, 1983).

2.4.7 - Nutrientes

As bactérias responsáveis pelo processo de digestão anaeróbia têm necessidade de nitrogênio e fósforo. A concentração desses componentes deve satisfazer a seguinte relação ao seu conteúdo de carbono (Souza, 1984):

$$\text{C/N} \leq 30 \quad \text{e} \quad \text{C/P} \leq 150$$

Quando o resíduo não contiver quantidades suficientes de nitrogênio e fósforo, necessário se faz adicioná-los. Porém em concentrações elevadas, os nutrientes podem provocar a inibição do processo.

As bactérias anaeróbias metanogênicas necessitam de menores quantidades de nutrientes, quando comparadas às aeróbias, em virtude de apresentarem menor coeficiente de síntese (Anrain, 1983).

2.4.8 - Demanda Química de Oxigênio - DQO

A DQO representa indiretamente o conteúdo de matéria orgânica da água residuária, através da medida de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica. Os resultados do teste de DQO possibilitam o cálculo da eficiência de remoção da matéria orgânica e da carga orgânica introduzida diariamente no digestor.

Um aumento brusco na concentração da DQO (carga orgânica), pode inibir ou até mesmo paralisar o processo de digestão anaeróbia (McCarty, 1964).

2.5 - Substâncias Orgânicas

As substâncias orgânicas, bem como os resíduos de metais e compostos organometálicos, são contaminantes ambientais de natureza química, representando provavelmente a maior ameaça potencial para a saúde humana (Munn, 1983).

Para efeito de controle da poluição da água, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA - Environmental Protection Agency) listou os compostos orgânicos prioritários (Tabela 2.4) (Ruocco Júnior et alii, 1987).

Diversos estudos de laboratório levaram ao reconhecimento do efeito carcinogênico de vários compostos orgânicos sintéticos (Munn, 1983). As Tabelas 2.5 e 2.6, contêm listas de carcinógenos reconhecidos e suspeitos, que foram en

Tabela 2.4

(continua)

Acroleína	Acrilonitrila
Benzeno	1,2-Dicloropropano
Tolueno	1,3-Dicloropropeno
Etilbenzeno	Cloreto de Metileno
Tetracloroeto de Carbono	Cloreto de Metila
Clorobenzeno	Brometo de metila
1,2-Dicloroetano	Bromofórmio
1,1,1-Tricloroetano	Diclorobromometano
1,1-Dicloroetano	Triclorofluorometano
1,1-Dicloroetileno	Diclorodifluorometano
1,1,2-Tricloroetano	Clorodibromometano
1,1,2,2-Tetracloroetano	Tetracloroetileno
Cloroetano	Tricloroetileno
2-Cloroetil Vinil Éter	Cloreto de Vinila
Clorofórmio	trans-1,2-Dicloroetileno
Fenol	p-Cloro-m-Cresol
2-Nitrofenol	2-Clorofenol
4-Nitrofenol	2,4-Diclorofenol
2,4-Dinitrofenol	2,4,6-Triclorofenol
4,6-Dinitro-o-Cresol	2,4-Dimetilfenol
1,2-Diclorobenzeno	Fluoreno
1,3-Diclorobenzeno	Fluoranteno
1,4-Diclorobenzeno	Criseno
Hexacloroetano	Pireno
Hexacloroburadieno	Fenantreno
Hexaclorobenzeno	Antraceno
1,2,4-Triclorobenzeno	Benzo(a)antraceno

Tabela 2.4

(continuação)

Bis(2-cloroetóxi)metano	Benzo(b)antraceno
Naftaleno	Benzo(k)antraceno
2-Cloronaftaleno	Benzo(a)pireno
Isoforona	Indeno(1,2,3,c,d)pireno
Nitrobenzeno	Dibenzo(a,h)antraceno
2,4-Dinitrotolueno	Benzo(g,h,i)perileno
2,6-Dinitrotolueno	4-Clorofenil fenil éter
4-Bromofenil Fenil Éter	3,3-Diclorobenzidina
Bis(2-Etilhexil)ftalato	Benzidina
Di-n-octil ftalato	Bis(2-cloroetil)éter
Dimetil ftalato	1,2-Difenilhidrazina
Dietil ftalato	Hexaclorociclopentadieno
Di-n-butil ftalato	N-Nitrosodifenilamina
Acenaftileno	N-Nitrosodimetilamina
Acenafteno	N-Nitrosodi-a-propilamina
Butil benzil ftalato	Bis(2-cloroisopropil)éter
a-Endossulfan	Heptaclor
b-Endossulfan	Heptaclor epóxido
Endossulfan sulfato	Clordane
(a)BHC	Toxafeno
(b)BHC	Aroclor 1016
(g)BHC	Aroclor 1221
(d)BHC	Aroclor 1232
Aldrin	Aroclor 1242
Dieldrin	Aroclor 1248
pp'-DDE	Aroclor 1254
pp'-DDD	Aroclor 1260

Tabela 2.4

(conclusão)

pp'-DDT	2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-
Endrin	dioxina(TCDD)
Endrin aldeído	pentaclorofenol

Tabela 2.4 - Lista de compostos orgânicos prioritários da
EPA (U.S. Environmental Protection Agency).

Acrilonitrila	Dibenz (a,h) antraceno
4-Aminobifenil	1,4-Dioxano
4-Aminostilbeno	Etil carbamato
Benzeno	Dibromato de etileno
Benzo(a)antraceno	Etilenetiouréia
Benzo(a)pireno	Indeno(1,2,3-c,d)pireno
Benzo(b)fluoranteno	2-Naftilamina
Benzidina	4-Natrobifenil
Bis (clorometil) éter	Orthotolueno
Tetracloreto de carbono	Safrol
Clorofórmio	Cloreto de vinila

Tabela 2.5 - Carcinógenos identificados na água natural e potável.

Aldrin	Iodeto de metila
Azobenzeno	Mirex
Benzo(j)fluoranteno	Ácido nitriloacético (NTA)
Benzo(g,h,i)perileno	Pentacloronitrobenzeno
BHC graus técnicos	Policloretos de bifenil
Bis(2-cloroetil)éter	Óxido de propileno
2-bromoetilpropano	Quinolina
Butilbrometo	Rhodamina B
Clordana	Sacarina
Clorometil metil éter	Simazina
Criseno	1,1,2-Tricloroetileno
Dieldrin	1,1,2-Tricloroetano
DDE	1,1,2,2-Tetracloroetano
DDT	1,1,2,2-Tetracloroetileno
2,4-Dimetilanilina	Ácido tânico. Taninos
1,2-Difenilhidrazina	Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético
Epicloroidrina	Toxafeno
Heptacloro	Paratoluidina
Heptacloro epóxido	Cloreto de vinilideno
Kepone	Lindane

Tabela 2.6 - Carcinógenos suspeitos na água natural e potável.

contrados na água natural e na água potável.

Entre os compostos orgânicos ambientalmente importantes muitos são halogenados. Os derivados halogenados são compostos que apresentam pelo menos um halogênio (F, Cl, Br, I) compondo a cadeia orgânica. Nesse grupo destacam-se os organoclorados, de maior aplicação industrial (resinas, solventes), consumo generalizado dos manufaturados (PVC, isopor, plásticos, isolantes, colas) e os mais estudados.

Os compostos halogenados orgânicos podem ser removidos, segundo WPCF (1986), por processos físicos (filtração meio granular, ultrafiltração, troca iônica, flotação ar dissolvido, osmose reversa); físico-químico (coagulação, floculação e sedimentação), oxidação química, aeração (air stripping), adsorção em carvão ativado e tratamento biológico.

2.5.1 - Organoclorados

Os organoclorados são compostos antropogênicos (sintetizados pelo homem). Muitos compostos clorados são bastante persistentes no ambiente. A presença dos organoclorados no ambiente é causada por inadequadas técnicas de disposição e derrames acidentais.

Os compostos antropogênicos são menos biodegradáveis que aqueles de ocorrência natural (Vargas & Ahlert, 1987), devido à inexistência de enzimas produzidas pelas bactérias,

necessárias ao metabolismo intermediário. Ainda segundo Vargas & Ahlert (1987), uma população anaeróbia mista pode degradar e/ou aclimatar-se a compostos clorados.

Os estudos realizados (Yang & Speece, 1985; WPCF, 1986; Vargas & Ahlert, 1987) com organoclorados, objetivando a degradação em condições anaeróbias, sugerem que o impacto desses no tratamento biológico anaeróbio de águas residuárias é função de: (1) propriedades das substâncias orgânicas; (2) concentração das substâncias orgânicas; (3) concentração dos sólidos biológicos; (4) concentração de outros substratos; (5) natureza química de outros substratos; e (6) pH, temperatura e outros fatores ambientais que afetam a taxa e a natureza da bioconversão.

Na Tabela 2.7, é mostrado o efeito causado por compostos clorados em processos anaeróbios.

2.6 - Produção de Gás Metano

A produção de gás metano (CH_4) está diretamente relacionada à redução de DQO nos processos anaeróbios. Como nenhum agente oxidante é adicionado, a única maneira de se obter a remoção de DQO é através da transformação da matéria orgânica em metano (Anrain, 1983).

A taxa de produção de metano informa diretamente a atividade metabólica das bactérias metanogênicas. Sendo pois, um parâmetro para diagnosticar a performance do digestor

Composto	Concentração	Efeito	Aclimatado	Não Aclimatado	Literatura
Clorofórmio	0,5 mg.l ⁻¹	Inibição inicial		X	Yang & Speece, 1985
	15 mg.l ⁻¹	Tolerado	X		Yang & Speece, 1985
1,1-dicloroetano	30 mg.l ⁻¹	Tolerado	X		Vargas & Ahlert, 1987
1,1,1-tricloroetano	4 mg.l ⁻¹	Tolerado	X		Vargas & Ahlert, 1987
1,2-dicloroetano		Degradado	X		Janssen et alii, 1984
2-cloroetanol		Degradado	X		Janssen et alii, 1984

Tabela 2.7 - Efeito causado por compostos clorados em processos anaeróbios.

tor (Gerber & Villiers, 1986).

O efeito de organoclorados no processo biológico anaeróbico, pode ser estudado utilizando-se a produção de gás metano como parâmetro mensurador (WPCF, 1986).

Após prolongado período de produção nula de gás, poderá ou não ocorrer a recuperação da atividade biológica anaeróbica (Speece, 1985). A produção nula de gás não significa necessariamente a morte dos organismos metanogênicos (Vargas & Ahlert, 1987).

2.6.1 - Produção Teórica de Gás Metano

A produção teórica de gás metano pode ser calculada a partir da DQO transformada, ou seja, da diferença entre a DQO afluente e efluente do digestor, segundo a expressão a seguir:

$$(\text{CH}_4)_t = \text{DQO}_{\text{transf.}} (\text{g.l}^{-1}) \cdot 0,40 \cdot Q (\text{l.dia}^{-1}) \quad (2.3)$$

onde: $(\text{CH}_4)_t$ = produção teórica de metano (l.dia^{-1})

0,40 = fator de conversão de DQO para metano
($1 \text{ CH}_4 \cdot \text{g DQO}^{-1}$)

Q = vazão de alimentação (l.dia^{-1})

A partir de considerações estequiométricas determina-se o valor do fator de conversão de DQO para metano. A DQO do metano pode ser calculada a partir da reação de combustão desse gás (equação 2.4).



Pela equação 2.2, observa-se que 1 mol CH_4 (16g) é oxidado por 2 moles O_2 (64g), ou seja, a DQO de metano é de $64/16 = 4,0 \text{ g O}_2 \cdot (\text{gCH}_4)^{-1}$. Portanto, para a produção de 1 g de metano é necessário a digestão de material orgânico com DQO de 4,0 g.

Admitindo-se uma temperatura de 27°C (300 K) e uma pressão de 720 mm Hg, 1 mol (16 g) de metano terá um volume de 26 litros aproximadamente. Desse modo a digestão de 1 g DQO levará a produção de $1/4 \text{ g CH}_4$, ou $1/(4 \times 16) \text{ mol CH}_4$, ou $26/(4 \times 16) \text{ l CH}_4 \cong 0,40 \text{ l CH}_4$.

2.7 - Digestores Anaeróbios

2.7.1 - Considerações Gerais

É no digestor anaeróbio que grupos de bactérias, atuando interdependentemente, metabolizam a matéria orgânica biodegradável presente no afluente, que pode ser introduzido de uma só vez (batelada), intermitentemente (semi-batelada) ou continuamente, resultando, entre outros produtos, em metano e dióxido de carbono.

Os sistemas de tratamento anaeróbio convencionais (Figura 2.2) consistem basicamente de um tanque fechado, com ou sem agitação, eventualmente dotado de sistema de aquecimento, dependendo da situação do local. Nesses sistemas são

exigidos grandes volumes de digestores por estar, o tempo de detenção hidráulica, situado na faixa de 12 a 60 dias (Souza, 1982).

Um processo de tratamento de água residuária de baixa concentração só se torna econômico se grandes volumes podem ser processados em tempos de detenção hidráulica relativamente curtos. Dessa forma, exige-se que o tempo de detenção da biomassa seja controlado independentemente da taxa de fluxo da água residuária (Anrain, 1983).

Visando tratar resíduos muito diluídos, mantêm-se o lodo ativo no digestor. Objetiva-se, com isso, a redução do tempo de detenção hidráulica, enquanto aumenta a eficiência do digestor pelo aumento do tempo de detenção de sólidos ativos.

O desenvolvimento de novos tipos de digestores anaeróbios abriu novos caminhos para o tratamento de águas residuárias industriais. Segundo Lettinga et alii (1980), os digestores modernos (não convencionais) são capazes de operar com tempo de detenção hidráulica bastante reduzido (na faixa de 5 a 50 horas), dependendo da concentração e da natureza da matéria orgânica no resíduo.

Nos sistemas anaeróbios não convencionais - sistemas modernos -, desvincula-se o tempo de detenção de sólidos biológicos do tempo de detenção hidráulica. O princípio básico é a capacidade de reter no sistema, ou de retorno ao mesmo, a maior parte dos sólidos biológicos formados - bac

térias -, impedindo sua descarga com o efluente, independentemente do tempo de detenção hidráulica (Souza, 1984). Reduz-se, assim, consideravelmente o volume necessário do reator.

As técnicas utilizadas para a digestão anaeróbia são muito variadas, dividindo-se em duas grandes categorias: (1) as de culturas em suspensão livre (digestor convencional, digestor de contato e o de fluxo ascendente com manta de lodo), mais divulgadas; e (2) as de culturas fixas (filtro anaeróbio, leite expandido e fluidificado), mais recentemente desenvolvidas. A seguir descrevem-se tipos de tratamento por digestão anaeróbia empregando digestores modernos.

2.7.2 - Processo de Contato

Os digestores de contato são semelhantes aos convencionais: Nesse tipo de digestor, a manutenção do lodo ativo no sistema é conseguida pela disposição de uma unidade de separação (decantador) de sólidos do efluente líquido e posterior recirculação. O digestor de contato (Figura 2.3) é constituído de um reator provido de um sistema interno de agitação e de um decantador externo. O lodo decantado é recirculado contínua ou intermitentemente.

2.7.3 - Filtro Anaeróbio

O filtro anaeróbio é constituído por um tanque preen

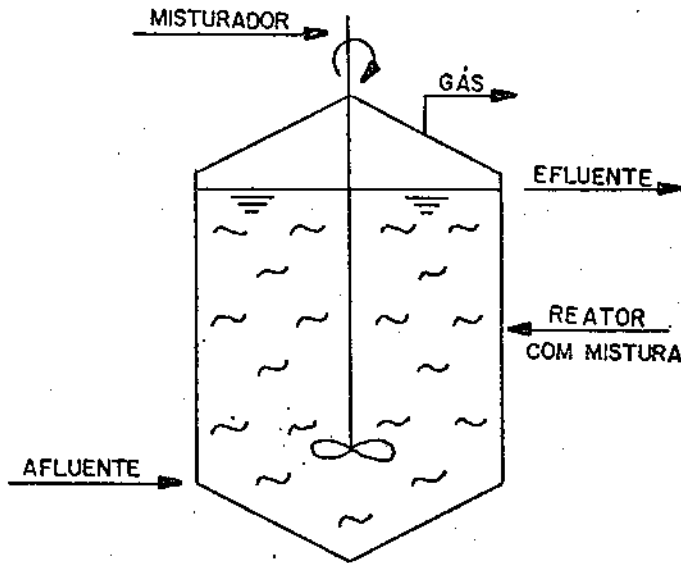


FIGURA 2.2 - ESQUEMA DO DIGESTOR ANAERÓBIO CONVENCIONAL COM MISTURA.

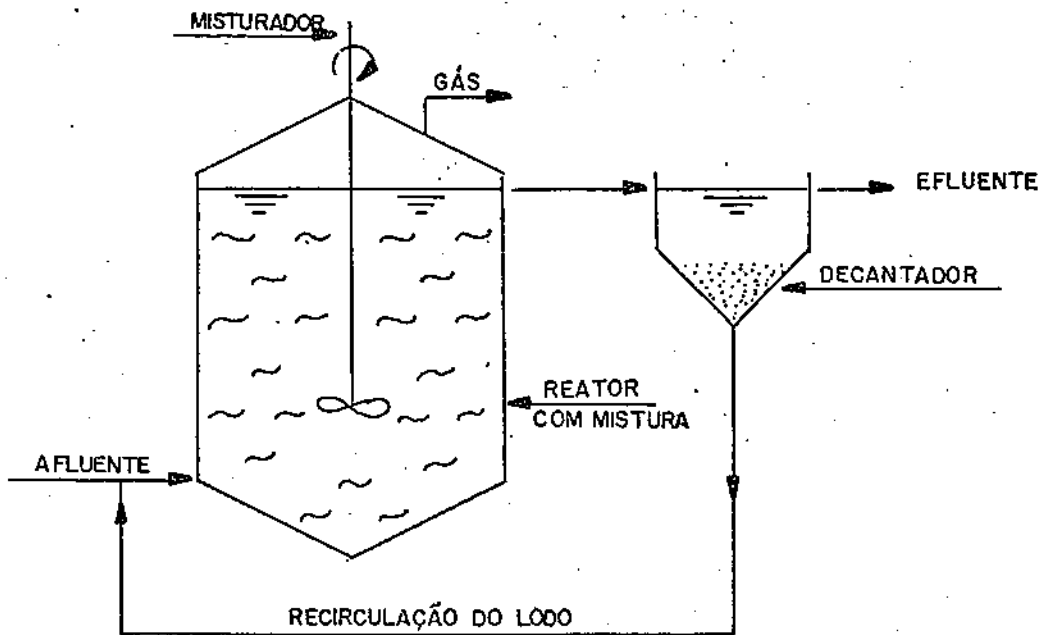


FIGURA 2.3 - ESQUEMA DE DIGESTOR ANAERÓBIO DE PROCESSO DE CONTATO.

chido com material inerte (antracito, pedra granítica). As bactérias aderem ao material inerte que, devido a sua expressiva superfície, possibilita a concentração da massa biológica, favorecendo o aumento do tempo de detenção do lodo anaeróbio.

Os espaços vazios ficam preenchidos com líquido, que ao atravessar o meio filtrante, entra em contato com a massa bacteriana, que se apresenta aderida ou na forma de flôculos suspensos. Do contato do líquido circulante com a massa bacteriana, obter-se-á a degradação da matéria orgânica biodegradável.

O despejo a ser tratado é introduzido no digestor pe la parte inferior e descartado na parte superior. Na Figura 2.4, é mostrado um esquema do filtro anaeróbio.

2.7.4 - Leito Expandido/Fluidificado

Os microorganismos permanecem aderidos a um meio suporte inerte, que pode ser areia, cascalho, antracito ou plástico, que por sua vez movimenta-se através da água resi duária.

No leito expandido, o meio coberto por uma película biológica (biopelícula) é expandido devido a uma velocidade vertical, suficientemente alta, causada por uma taxa de recirculação alta. A expansão do leito é mantida a um nível onde todas as partículas mantêm seus lugares dentro do lei

to. A espessura da película biológica é controlada pelo contato físico entre as partículas.

Como no leito expandido, no leito fluidificado os microorganismos estão aderidos a um meio inerte, que pode ser areia, carvão ativado ou granada (Arturo, 1985). O meio coberto pela película é fluidificado por uma alta velocidade vertical, demandando uma recirculação significativamente e levada. As partículas separadas não têm posição fixa no leito, mas movem-se suavemente no interior do reator, porém cada partícula tende a permanecer localizada dentro de um pequeno volume de leito.

Na Figura 2.5, é mostrado um esquema de um reator expandido/fluidificado.

2.7.5 - Fluxo Ascendente com Manta de Lodo

Lettinga et alii (1980) desenvolveram um novo tipo de digester anaeróbio, denominado digester anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket - UASB) (Figura 2.6).

O princípio do digester é a separação das fases (líquida-sólida-gasosa) no interior do digester (separador de fases), utilizando o efeito floculante e filtrante de um leito (manta) de lodo.

A água residuária afluente, em fluxo ascendente, a

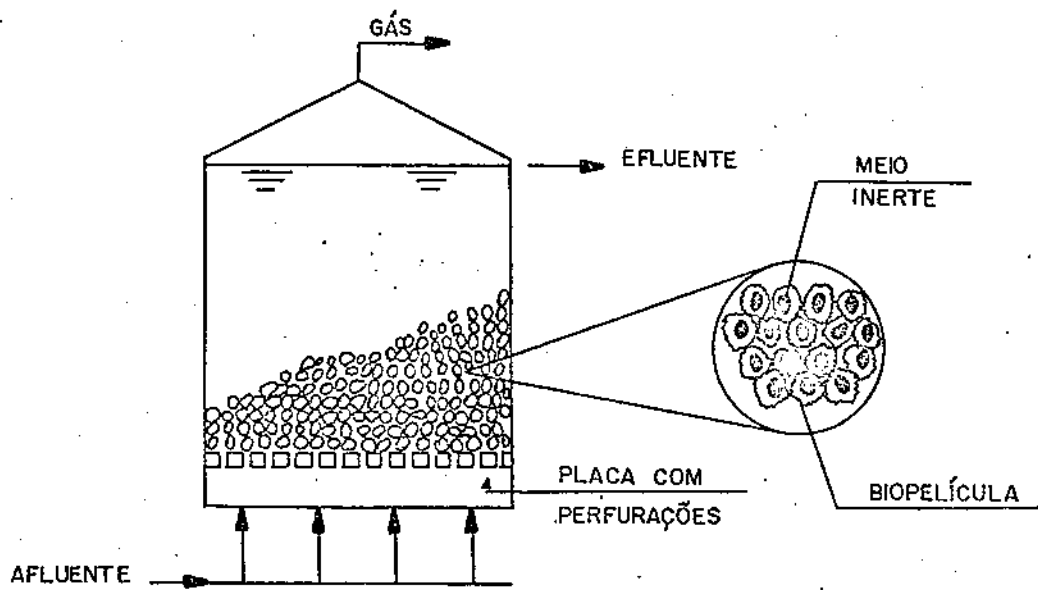


FIGURA 2.4 - ESQUEMA DO DIGESTOR FILTRO ANAERÓBIO

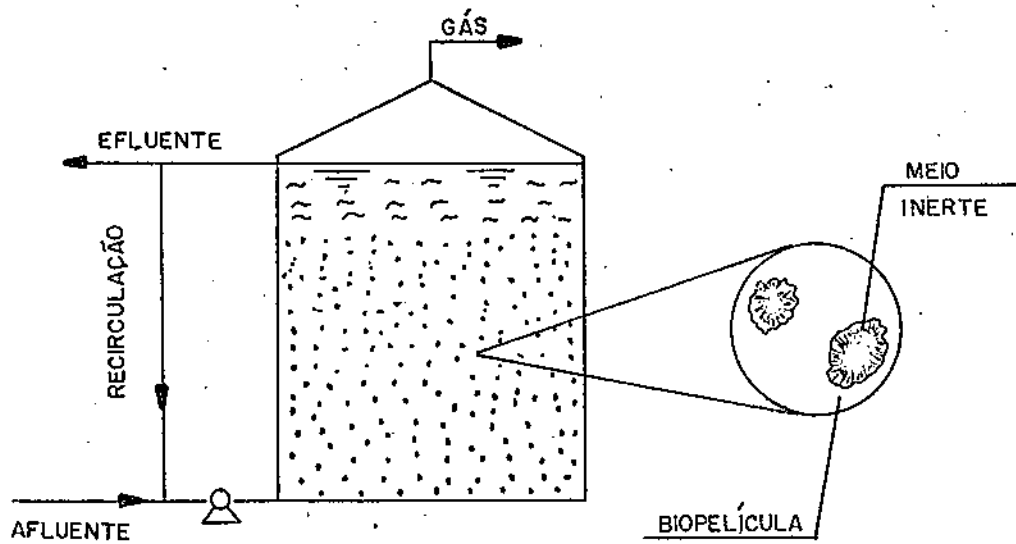
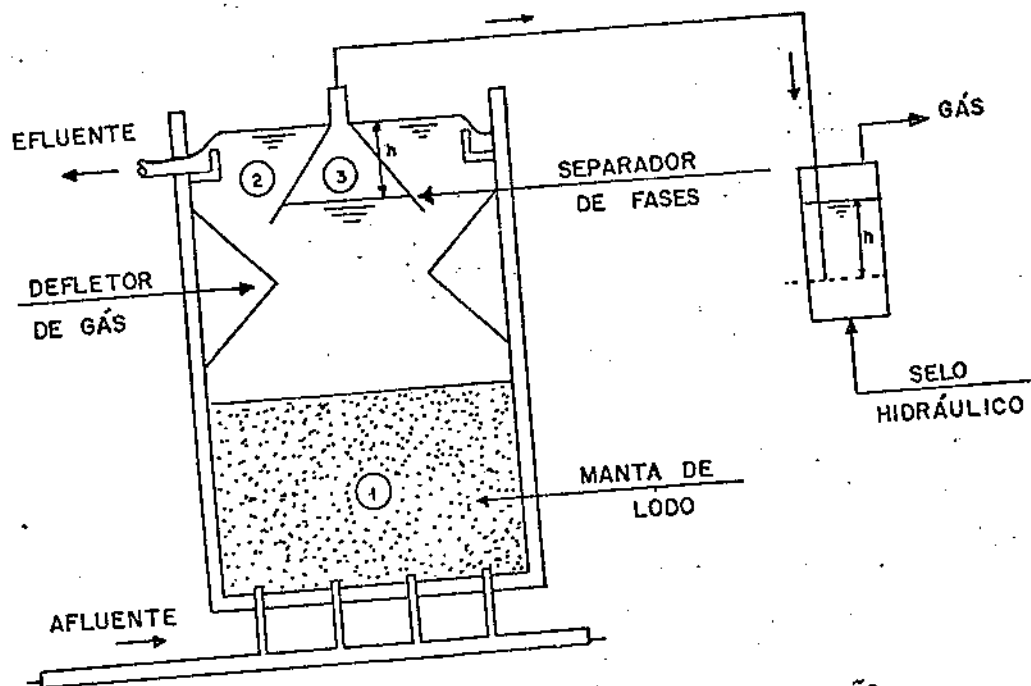


FIGURA 2.5 - ESQUEMA DO DIGESTOR DE LEITO EXPANDIDO/
FLUIDIFICADO.

travessa uma massa de lodo ativo (manta de lodo), constituindo uma superfície de contato para as bactérias.

No reator, os flocos se mantêm em suspensão pelo e feito de bolhas de gás, promovendo uma agitação, que leva ao contato íntimo a massa biológica e a matéria orgânica contida no resíduo em fluxo ascendente. Com o fim de evitar a mistura mecânica, a água residuária afluenta deve ser distribuída uniformemente no fundo do reator.

O carreamento de partículas de lodo discretas (flocos), liberadas da manta de lodo, é minimizado pela existência de uma zona de calmaria (zona de decantação) dentro do reator, favorecendo a floculação e decantação. Essa zona é essencial para a operação apropriada do processo, permitindo que as partículas de lodo retornem à "zona de digestão", assegurando, dessa forma, tempo de detenção de sólidos adequado e a obtenção de altas concentrações de lodo anaeróbio no reator.



- ① ZONA DE DIGESTÃO
- ② ZONA DE DECANTAÇÃO
- ③ ZONA DE ARMAZENAMENTO DE GÁS.

FIGURA 2.6 - ESQUEMA DO DIGESTOR ANAERÓBIO DE FLUXO ASCENDENTE COM MANTA DE LODO.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Considerações Gerais

Dois sistemas distintos de digestão anaeróbia, em escala de laboratório, foram construídos e operados.

O primeiro, de alimentação contínua, foi empregado para verificação da influência da salinidade (CaCl_2) sobre a remoção de DQO, caracterizando a Fase "A".

A sensibilidade do lodo anaeróbio a organoclorados foi verificada com o emprego de digestores anaeróbios de batelada, na Fase "B" da investigação.

3.2 - Sistema de Alimentação Contínua

3.2.1 - Descrição do Sistema

Constituíam o sistema de alimentação contínua, empregado na Fase "A" da investigação, os seguintes elementos (Figura 3.1): (1) tanque de alimentação; (2) bomba dosadora; (3) digestor anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo; (4) tanque de efluente; (5) selo hidráulico; e (6) medi

SISTEMA CONTÍNUO : FASE "A"

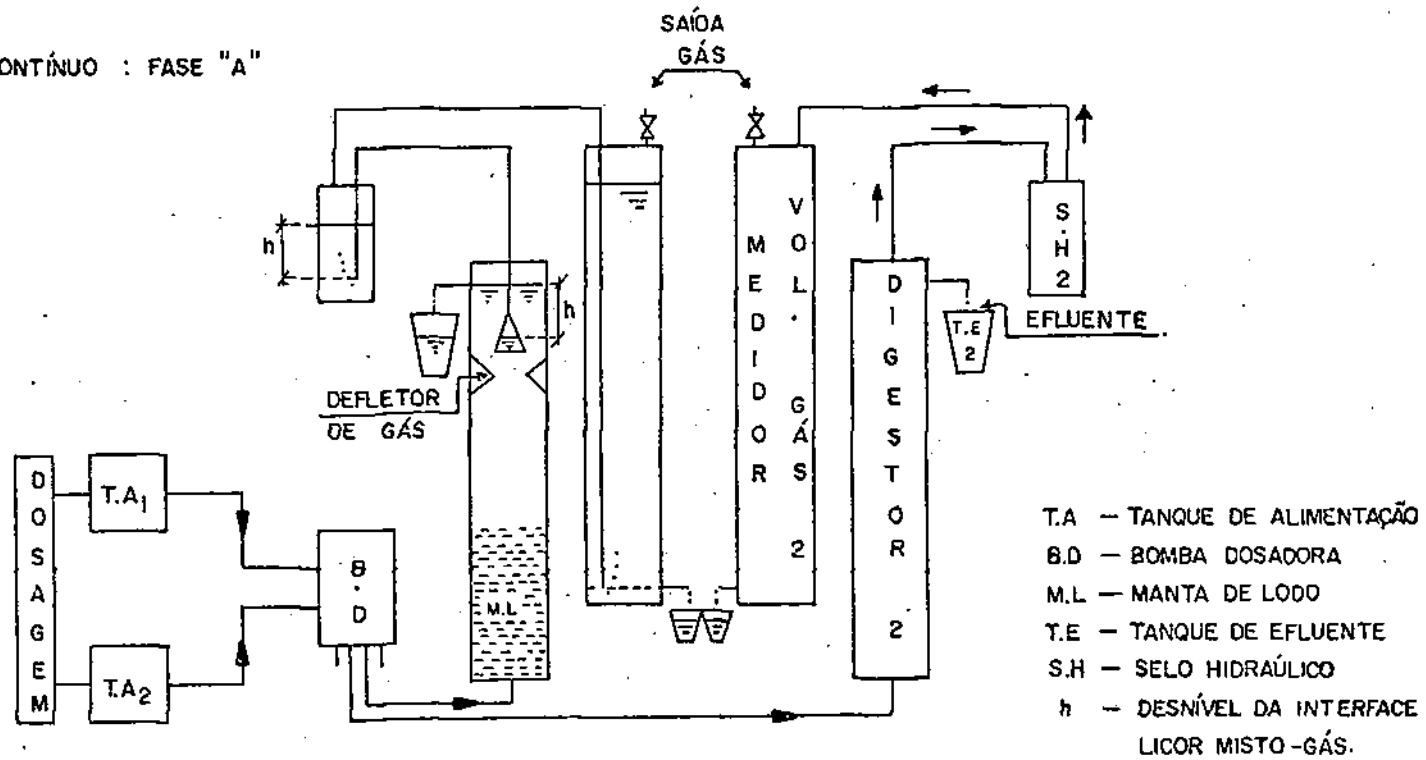


FIGURA 3.1 - ESQUEMA DO SISTEMA TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA UTILIZADO NA FASE "A" DA INVESTIGAÇÃO.

dor volumétrico de gás.

Com exceção da bomba dosadora, as unidades são em número de duas, por terem sido operados dois digestores anaeróbios (D_1 e D_2) em paralelo.

3.2.1.1 - Tanque de alimentação

Um recipiente em plástico, com capacidade volumétrica de 15 litros, serviu como tanque de alimentação.

Como o afluente usado não tinha sólidos em suspensão, não havia necessidade de agitação do conteúdo do recipiente.

Diariamente a alimentação é colocada no recipiente após sua lavagem com água.

3.2.1.2 - Bomba dosadora

A bomba dosadora introduzia, através de dois dos seus quatro canais, o substrato sintético a ser tratado, no interior dos digestores (D_1 e D_2). Do tipo peristáltica (Watson-Marlow, 502 S/R variable speed peristaltic pump), possibilitava uma vazão variável de 0 a 18 l. dia^{-1} por canal.

3.2.1.3 - Digestor anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo

A Figura 3.2 mostra um esquema do digestor anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo, em escala de laboratório, usado na pesquisa.

O reator em acrílico transparente, cilíndrico, com 1 metro de altura, 90 mm de diâmetro (interno) e capacidade volumétrica de 6 litros.

A separação das fases líquida, sólida e gasosa, do licor misto é feita através de um separador de fases (Figura 3.2). Esse dispositivo, em forma de cone invertido, possibilitava o surgimento de três zonas: (1) zona de sedimentação: acima do separador de fases, uma zona tranquila permitia a sedimentação e retorno dos flocos de lodo ao licor misto; (2) zona de digestão: constituída pela manta de lodo; e (3) zona de armazenamento de gás: no interior do cone invertido.

A superfície cônica, do separador de fases, faz um ângulo de aproximadamente 60 graus em relação à horizontal, possibilitando aos flocos, nele depositados, o retorno à "zona de digestão". O diâmetro da base do separador é de 70 mm.

Um espaço de 10 mm, entre a parede externa do separador de fases e a superfície interna do digestor, permitia a passagem do licor misto para a "zona de decantação". Para

impedir que bolhas de gás escapassem por esse espaço, um anel defletor de gás foi colado na parede interna do digestor.

Ainda no interior do cone, existe uma interface gás-licor misto, cujo nível, inferior ao nível de saída do efluente líquido, é estabelecido pelo selo hidráulico.

No ponto de saída do efluente líquido, colou-se um pedaço de tubo de PVC de 15 mm de diâmetro, funcionando como retentor de espuma (Figura 3.2).

3.2.1.4 - Tanque de efluente

Consistia o tanque de efluente de um recipiente de plástico, com capacidade volumétrica de 15 litros.

Diariamente, após agitação e coleta de amostras, o conteúdo do recipiente era descarregado no sistema de esgoto do laboratório.

3.2.1.5 - Selo hidráulico

Um kitasato de 500 ml, parcialmente cheio de água foi utilizado como selo hidráulico.

O objetivo do selo hidráulico é o de oferecer uma resistência à saída do gás da "zona de armazenamento de gás",

SISTEMA CONTÍNUO: FASE "A"

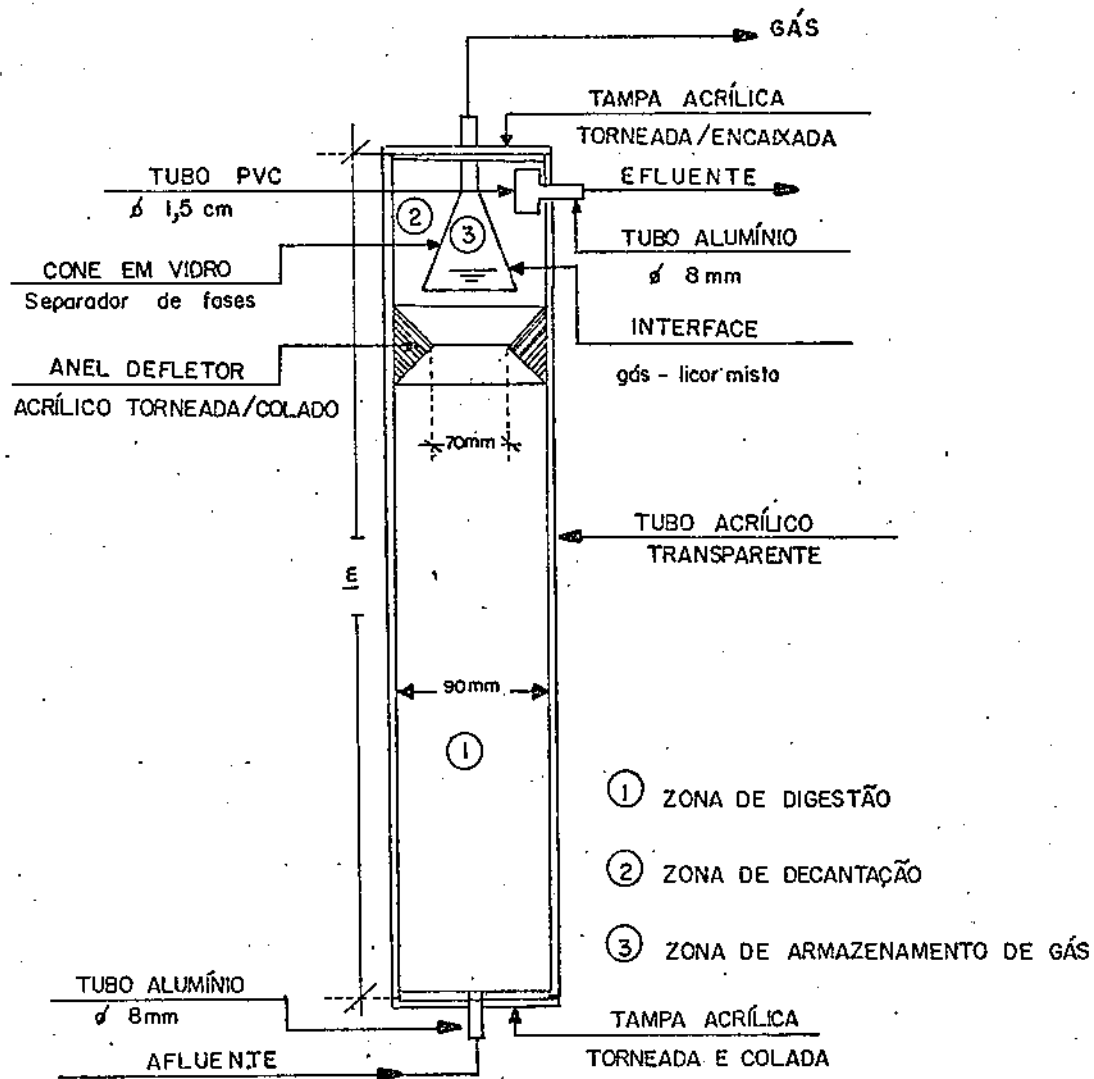


FIGURA 3.2 — ESQUEMA DO DIGESTOR ANAERÓBIO DE FLUXO ASCENDENTE COM MANTA DE LODO, EM ESCALA DE LABORATÓRIO (FASE "A").

levando como consequência ao aparecimento da interface gás-licor misto no interior do separador de fases.

3.2.1.6 - Medidor volumétrico de gás

A Figura 3.3 mostra o esquema do medidor volumétrico de gás, constituinte do sistema de alimentação contínua. Em tubo de PVC, de 150 mm de diâmetro e capacidade volumétrica de 20 litros.

As extremidades do medidor volumétrico de gás foram fechadas com "caps" correspondentes ao seu diâmetro. O acesso ao seu interior é através de três orifícios, assim caracterizados: (1) orifício A: na superfície lateral da extremidade inferior, possibilitava a introdução de água; (2) orifício B: na extremidade superior, aberto quando do enchimento do medidor; e (3) orifício C: também na extremidade superior, por onde entra o gás proveniente do digestor.

Baseava-se o funcionamento do medidor volumétrico de gás no equilíbrio das pressões interna e externa. Uma coluna de água em seu interior, de valor h , decrescia à medida que o gás ocupava um volume equivalente à água que efluía. A produção de gás era registrada diariamente pela medida do volume de água efluente.

A água contida no medidor era uma solução de hidróxido de sódio, com pH entre 12 e 13. A condição alcalina favorecia a remoção do CO_2 , presente no biogás, pela retenção

SISTEMA CONTÍNUO: FASE "A"

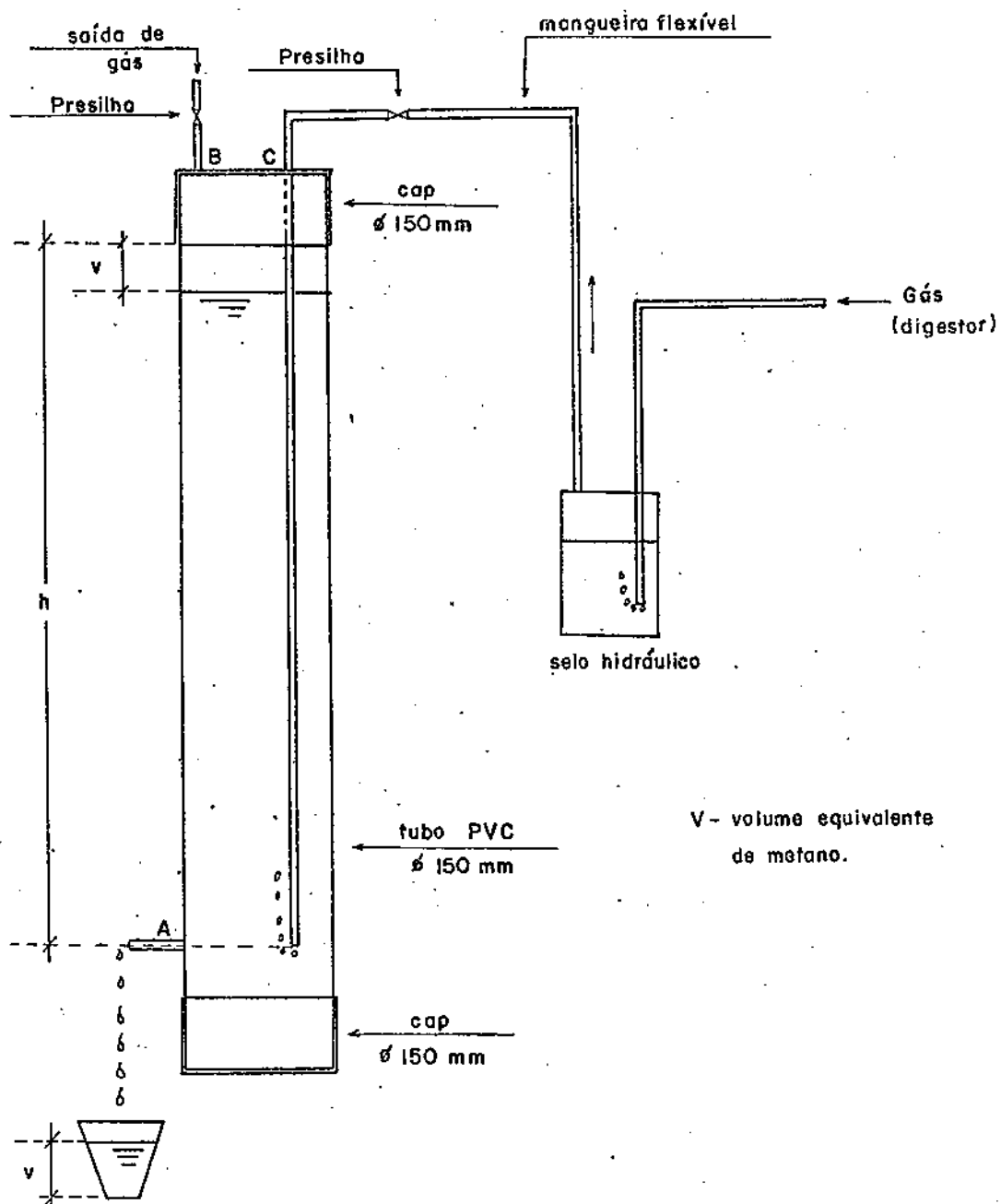


FIGURA 3.3 - ESQUEMA DO MEDIDOR VOLUMÉTRICO DE GÁS EMPREGADO NA FASE "A" DA INVESTIGAÇÃO.

em solução na forma de bicarbonato de sódio. Dessa maneira, a leitura do volume diário de água efluente correspondia ao volume de metano produzido.

3.2.2 - Procedimento Operacional

3.2.2.1 - Considerações gerais

O trabalho experimental tratou, na primeira fase, da influência da concentração de cloreto de cálcio (CaCl_2) na remoção da matéria orgânica (remoção de DQO), pelo processo de digestão anaeróbia. Para isso foram operados dois digestores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo, em regime contínuo de alimentação. Essa fase foi denominada Fase "A".

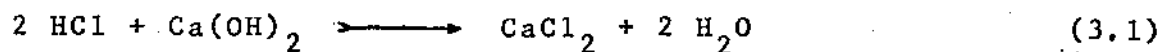
A operação do sistema de alimentação contínua, segundo a metodologia empregada, deu-se em duas etapas denominadas de I e II.

3.2.2.2 - Substrato

O substrato do sistema de alimentação contínua era preparado em laboratório. A composição média do substrato é mostrada na Tabela 3.1.

O cloreto de cálcio foi sintetizado em laboratório a

partir de cal comercial e ácido clorídrico, segundo a estequiometria da equação 3.1.



Tendo-se considerado que a cal comercial não é simplesmente cálcio, mas a combinação de vários elementos, entre os quais se apresenta o magnésio, e que a presença de sais de cálcio e magnésio na água acarreta dureza (quantificada em equivalente de CaCO_3), acompanhou-se o aumento da salinidade no sistema indiretamente pela quantificação da dureza (total e devido ao cálcio).

Composto	Concentração
Glicerina	800 mg.l^{-1}
Etilenoglicol	40 mg.l^{-1}
Cloreto de cálcio (dureza)	4,0-25,0 $\text{g.l}^{-1} \text{CaCO}_3$
Esgoto doméstico	4,0% volume

Tabela 3.1 - Composição média do substrato do sistema de alimentação contínua (Fase "A").

3.2.2.3 - Inoculação

O lodo anaeróbio empregado como inóculo foi proveniente do digestor anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (em escala industrial), do sistema de tratamento de vinhoto, da destilaria Engenho Central Cumbe, em Água Preta,

Pernambuco.

A inoculação que deu início à operação do sistema de alimentação contínua (digestores D_1 e D_2), na Fase "A", foi distinta para cada etapa: (1) na Etapa I, os digestores D_1 e D_2 foram inoculados com igual volume, 1 litro de lodo anaeróbio que apresentou uma concentração de sólidos totais de 65 g.l^{-1} ; e (2) na Etapa II, o volume de inóculo igual para os dois digestores, foi de 5 litros, com uma concentração de sólidos totais de 58 g.l^{-1} .

3.2.2.4 - Operação Fase "A"

(a) - Etapa I

A Etapa I foi desenvolvida no período de 15 de maio a 14 de junho de 1988. Os digestores foram operados à temperatura ambiente (variando de 23 a 28°C).

Feita a inoculação; iniciou-se a alimentação dos digestores (D_1 e D_2) com substrato sintético (Tabela 3.1), a uma vazão de $6,0 \text{ l.dia}^{-1}$, definindo-se um tempo de detenção hidráulica de 1 dia.

Foi adicionado cloreto de amônio (NH_4Cl)- 160 mg.l^{-1} e bifosfato de potássio (KH_2PO_4)- 80 mg.l^{-1} , como fontes de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K).

A queda da eficiência de remoção de DQO, associada à instabilidade do pH (afluente e efluente), levou à interrup

ção da operação. Tentou-se recuperar o lodo com a introdução de solução de acetato de sódio, porém sem resultado positivo.

Decidiu-se finalmente por uma nova inoculação, dando-se por encerrada a Etapa I.

(b) - Etapa II

A Etapa II foi desenvolvida no período compreendido de 16 de junho a 13 de setembro de 1988, quando os digestores (D_1 e D_2), após reinoculados, foram alimentados com substrato sintético, dosado conforme mostra a Tabela 3.1.

A operação transcorreu sob temperatura ambiente controlada (variando de 32 a 34°C). Para o controle da temperatura ambiente, foi colocada ao lado do sistema uma fonte de calor (chapa térmica). O sistema foi operado na sala de temperatura controlada do laboratório da AESA.

Nesta etapa, o substrato sintético foi diluído em igual volume de água, para se dar início à operação dos digestores com reduzido valor de dureza. Gradualmente, aumentou-se a concentração de cloreto de cálcio (aumento da dureza equivalente), acompanhado pela diminuição da diluição. Dessa forma, procedeu-se à aclimação dos digestores a concentrações mais elevadas de cloreto de cálcio.

O substrato sintético foi dosado para um volume de 6 litros e em seguida diluído para 12 litros. A vazão da bomba dosadora foi fixada em 12 l.dia⁻¹ inicialmente, cor

respondendo a 12 horas de detenção hidráulica.

Com a redução da diluição, o substrato afluente tornava-se mais concentrado em equivalente de dureza. A diminuição da diluição foi acompanhada pela redução da vazão e consequente aumento do tempo de detenção hidráulica.

Como fonte de alcalinidade devido a bicarbonato, adicionou-se ao substrato bicarbonato de amônio, cuja concentração, no desenvolvimento do processo, passou de 0,6 para 1,5 g.l^{-1} .

Como fonte de nitrogênio, fósforo e potássio, adicionou-se cloreto de amônio-300 mg.l^{-1} e bifosfato de potássio-160 mg.l^{-1} . O cloreto de amônio foi posteriormente substituído pelo bicarbonato de amônio.

Por serem os digestores de acrílico transparente, utilizou-se uma manta plástica opaca, impossibilitando que uma eventual luminosidade influenciasse o processo de digestão anaeróbia. Esse procedimento foi igualmente aplicado na etapa anterior.

3.2.3 - Procedimento Analítico

Durante o desenvolvimento da Fase "A", fez-se o controle operacional com o acompanhamento diário dos seguintes parâmetros: (a) pH afluente e efluente; (b) temperatura do ambiente e do digestor; (c) alcalinidade total afluente e

efluente; (d) ácidos voláteis afluente e efluente; (e) demanda química de oxigênio afluente e efluente (filtrado); (f) produção de gás metano; (g) dureza total e devido ao cálcio; e (h) vazão afluente e efluente.

Ainda na Fase "A", a concentração de amônia-N na forma de íon amônio (NH_4^+), do afluente e efluente, foi verificada semanalmente.

Na caracterização do lodo anaeróbio de inoculação, foram realizados testes de sólidos totais suspensos.

(a) - pH

O pH foi determinado com auxílio de um eletrodo combinado acoplado a um medidor tipo pH metro - PW 9420 pH meter (PHILIPS).

(b) - Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Foram realizadas de acordo com as técnicas-padrão do Standard Methods (APHA, 1985).

(c) - Temperatura

A temperatura ambiente foi medida com termômetro de mínimo e máximo ($^{\circ}\text{C}$).

A temperatura do digestor foi obtida com o emprego de termômetro de mercúrio ($^{\circ}\text{C}$) (utilizado em estufa).

(d) - Dureza Total e Devido ao Cálcio

Foram realizadas segundo técnicas-padrão do Standard Methods (APHA, 1985).

(e) - Sólidos Suspensos Totais

Foram realizadas segundo técnicas-padrão do Standard Methods (APHA, 1985).

(f) - Amônia

A concentração de amônia-N na forma de íon amônio (NH_4^+), foi determinada com auxílio de um medidor tipo Orion Research - digital ionalyzer/501.

(g) - Alcalinidade Total, de Bicarbonato e Ácidos Voláteis

O método empregado foi o desenvolvido por Souza & Vieira (1981) da CETESB, e apresentado durante o "Encontro Técnico" programado pela EMBRAPA, realizado em Coronel Pacheco - MG, maio de 1981.

3.3 - Sistema de Batelada

3.3.1 - Descrição do Sistema

Na Fase "B" da investigação, o sistema de batelada

empregado era constituído dos seguintes elementos, Figura 3.4: (1) tanque de controle de temperatura; (2) digestores de batelada; (3) medidor volumétrico de gás; e (4) fonte e distribuição de calor.

3.3.1.1 - Tanque de controle de temperatura

Consistia de um recipiente em poliestireno (isopor), com capacidade volumétrica de 45 litros. No seu interior, colocou-se água como meio envolvente dos digestores, até um nível que os encobrisse, para manter uma temperatura uniforme e constante (em torno de 35°C).

3.3.1.2 - Digestores de batelada

Como digestores foram empregados erlenmeyer de boca larga de 500 ml (6 por série de batelada), vedados com rolha de borracha de 35 mm.

A fim de se medir o volume de gás produzido em cada digestor, as rolhas foram perfuradas, permitindo que uma mangueira flexível interligasse o digestor e medidor volumétrico de gás.

3.3.1.3 - Medidor volumétrico de gás

Para medir o gás produzido no processo anaeróbio de

SISTEMA BATELADA : FASE "B".

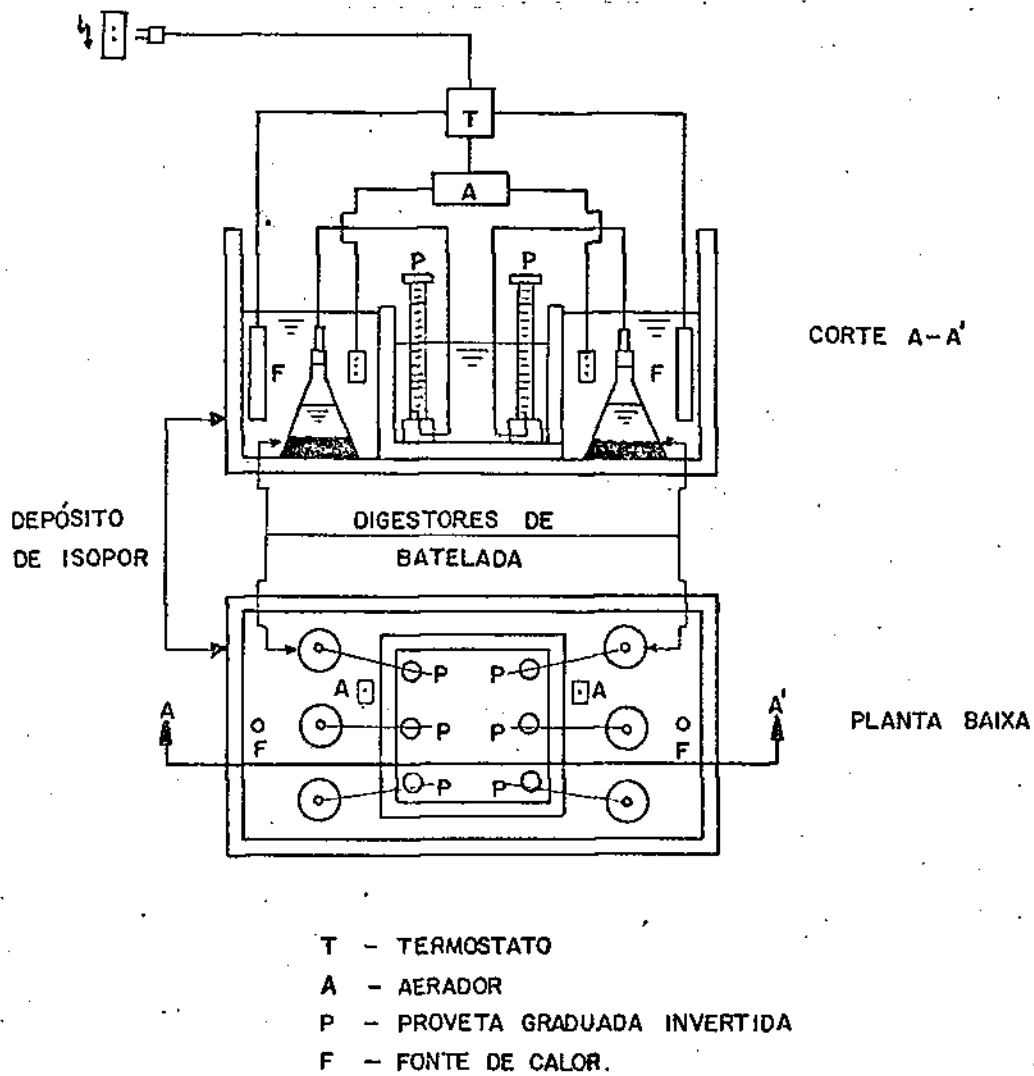


FIGURA 3.4 - ESQUEMA DO SISTEMA ANAERÓBIO DE BATELADA (FASE "B").

batelada, empregou-se o sistema mostrado na Figura 3.5.

Uma proveta cheia com água, invertida e imersa num recipiente, permaneceria com a coluna de água constante devido ao equilíbrio das pressões interna e externa. A entrada de gás alteraria esse equilíbrio com a expulsão de água. A medição da água expulsa é feita com a graduação existente na proveta, equivalendo ao volume de gás produzido.

3.3.1.4 - Fonte de distribuição de calor

Como fonte de calor foram empregados dois aquecedores de aquário. A temperatura de 35°C era conseguida através de um termostato graduado.

A distribuição uniforme do calor na massa líquida, que envolvia os digestores, foi favorecida pela agitação produzida por 1 aerador com dois canais (ver Figura 3.4).

3.3.2 - Procedimento Operacional

3.3.2.1 - Considerações gerais

Na Fase "B" da investigação, estudou-se a sensibilidade do lodo anaeróbio à presença de dois compostos orgânicos clorados: 1,2,3-tricloropropano-TCP e cloreto de alila.

A sensibilidade foi avaliada através da produção de

SISTEMA DE BATELADA : FASE "B".

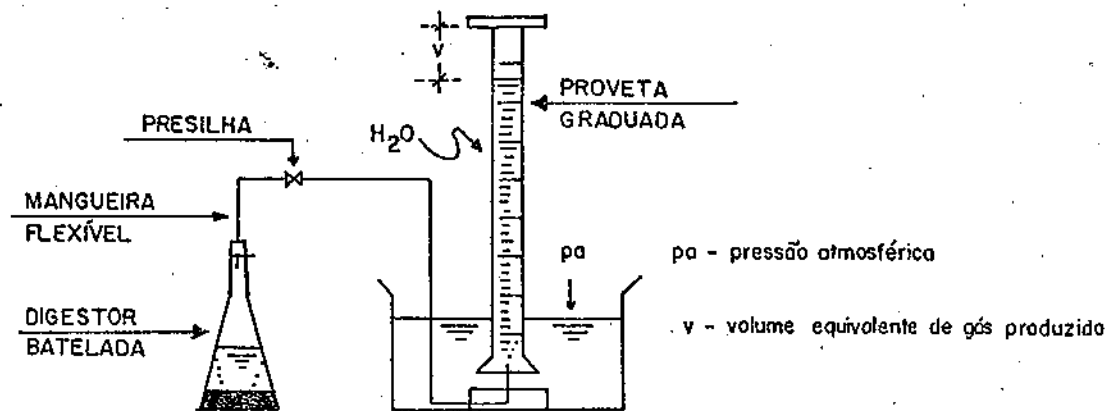


FIGURA 3.5 - ESQUEMA DO MEDIDOR VOLUMÉTRICO DE GÁS (FASE "B").

biogás ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$). O acompanhamento do processo deu-se sob controle de temperatura (em torno de 35°C).

3.3.2.2 - Substrato

O substrato empregado na Fase "B", nos digestores anaeróbios de batelada, foi uma solução de acetato de sódio- $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -, a uma concentração de $4,4 \text{ g.l}^{-1}$.

3.3.2.3 - Organoclorados

Os organoclorados utilizados na Fase "B" foram, com suas respectivas densidades, os seguintes: (1) TCP-1,2,3-tricloropropano - $\text{CH}_2\text{Cl CH}_2\text{Cl CH}_2\text{Cl}$ - ($1,4 \text{ g.ml}^{-1}$); e (2) cloreto de alila - $\text{CH}_2\text{CH CH}_2\text{Cl}$ - ($1,2 \text{ g.ml}^{-1}$).

Obtiveram-se as concentrações estudadas diluindo-se os organoclorados em álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) absoluto-99,5%.

3.3.2.4 - Inoculação

Na inoculação dos digestores anaeróbios de batelada, empregou-se o lodo de digestores anaeróbios de lodo sanitário, gerado em um sistema de lodo ativado em operação no laboratório da AESA.

O volume de inóculo introduzido em cada digestor de batelada foi de 100 ml. A caracterização do lodo na forma de sólidos suspensos (totais e voláteis), referente a cada série de batelada, é mostrada no capítulo IV (apresentação dos resultados).

3.3.2.5 - Operação Fase "B"

A operação do sistema anaeróbio de batelada ocorreu no período de 10 de dezembro de 1988 a 19 de abril de 1989. O processo se deu sob temperatura controlada (em torno de 35°C).

A sensibilidade do lodo anaeróbio à presença de diferentes concentrações de 1,2,3-tricloropropano-TCP e cloreto de alila, foi verificada com o controle da atividade biológica anaeróbia. Esse controle se deu com o acompanhamento diário da produção de biogás, registrada nos medidores volumétricos de gás.

Aos digestores de batelada, com capacidade volumétrica de 500 ml, introduzia-se: (1) como substrato: 300 ml de solução de acetato de sódio ($4,4 \text{ g.l}^{-1}$); (2) como inóculo: 100 ml de lodo anaeróbio; (3) volume variável de solução organoclorado-álcool etílico (função da concentração); e (4) como fonte de nitrogênio, fósforo e potássio, cloreto de amônio - $100 \text{ mg.l}^{-1}\text{N}$ e bifosfato de potássio - $10 \text{ mg.l}^{-1}\text{P}$.

Também nesta fase, foi verificada a recuperação da

atividade biológica anaeróbia do lodo empregado como inóculo, após prévio contato com TCP e cloreto de alila em diferentes concentrações. Duas séries de bateladas foram realizadas utilizando-se como inóculo o lodo anaeróbio exposto, nas bateladas anteriores, a diferentes concentrações de TCP e cloreto de alila. O inóculo aqui empregado, foi separado do sobrenadante contendo organoclorados e posto em contato com solução de acetato de sódio-nutrientes e isenta de organoclorados.

O sistema de batelada possuía capacidade para seis digestores por série de batelada. Em cinco digestores variou-se a concentração do organoclorado inserido. Ao sexto digestor, denominado "digestor de controle", não foi introduzido organoclorado.

A duração do processo de digestão anaeróbia, nas séries de bateladas efetuadas variou de 13 a 21 dias. Esse período foi determinado pelo acompanhamento da produção de biogás no "digestor de controle", em cada batelada. Considerou-se o decaimento da produção de biogás como término da observação.

Nos dois primeiros dias de operação de cada série de batelada, a ligação entre os digestores e medidores volumétricos de gás foi bloqueada com emprego de presilhas, com a finalidade de elevação da pressão interna, por meio do acúmulo de gás. Esse procedimento deveu-se à observação de um fluxo de água dos medidores volumétricos de gás (provetas invertidas) para os digestores, quando da implementação do

sistema de batelada. Como consequência, a leitura do terceiro dia de operação, equivale à produção acumulada do primeiro e segundo dia.

3.3.3 - Procedimento Analítico

Na Fase "B", o controle operacional do processo da digestão anaeróbia do sistema de batelada, foi efetuado com o acompanhamento dos seguintes parâmetros: (1) pH no início e término da batelada; (2) produção diária de biogás; e (3) temperatura ambiente.

O pH e a temperatura ambiente foram acompanhados através dos métodos já descritos na Fase "A".

A produção diária de biogás era medida com o emprego do medidor volumétrico de gás, elemento constituinte do sistema de batelada (Figura 3.5).

Na caracterização do lodo anaeróbio empregado como inóculo, empregaram-se os testes de sólidos suspensos totais e voláteis - Standard Methods (APHA, 1985).

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 - Considerações Gerais

A verificação da influência da concentração de cloreto de cálcio na remoção de DQO e a sensibilidade do lodo anaeróbio à presença de organoclorados foram os objetivos perseguidos, respectivamente nas fases "A" e "B", no presente trabalho de investigação. Os resultados obtidos, em ambas as fases, estão apresentados neste capítulo.

Da Fase "A", desenvolvida em duas etapas (I e II), obtiveram-se resultados da operação de um sistema anaeróbio de alimentação contínua. Os resultados obtidos, referentes ao controle operacional, estão apresentados na forma de tabelas e figuras.

Os resultados obtidos na Fase "B", decorrentes da operação de um sistema anaeróbio de batelada, estão apresentados na forma de tabelas e figuras. As tabelas e figuras correspondem a cada série de batelada efetuada.

4.2 - Sistema de Alimentação Contínua

A operação do sistema de alimentação contínua, empre

gando dois digestores anaeróbios de fluxo ascendente com man_{ta} de lodo (D_1 e D_2) e substrato sintético, foi realizada no período compreendido de 16 de maio a 12 de setembro de 1988.

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados obtidos referentes ao controle da vazão, digestão do material orgânico biodegradável (remoção de DQO) e produção de metano, correspondentes aos digestores D_1 e D_2 , nas etapas I e II. Os resultados apresentados nas tabelas referem-se a: (1) vazão afluente (Q_{afl} , em $l.d^{-1}$); (2) concentração de material orgânico afluente ao sistema (DQO_{afl} , em $mg.l^{-1}$); (3) concentração de material orgânico efluente dos digestores D_1 e D_2 (DQO_{efl1} , DQO_{efl2} , em $mg.l^{-1}$); (4) vazão de gás metano produzido nos digestores D_1 e D_2 (Q_{CH_41} , Q_{CH_42} , em $l.d^{-1}$); (5) eficiência de remoção do material orgânico nos digestores D_1 e D_2 (remoção de DQO, em %); e (6) tempo de detenção hidráulica do líquido no sistema (D_h , em horas).

As Tabelas 4.3 e 4.4 mostram os valores do pH, alcalinidade total e de bicarbonato, e ácidos voláteis, relativos à operação do sistema de alimentação contínua (digestores D_1 e D_2) nas etapas I e II. Os valores apresentados referem-se a: (1) pH do afluente do sistema (pH_{afl}); (2) pH do efluente dos digestores (pH_{efl1} , pH_{efl2}); (3) alcalinida

de total do afluente ($\text{Alc. T}_{\text{af1}}$); (4) alcalinidade total do efluente dos digestores ($\text{Alc. T}_{\text{ef1}1}$, $\text{Alc. T}_{\text{ef1}2}$); (5) alcalinidade de bicarbonato do afluente ($\text{Alc. HCO}_3^-_{\text{af1}}$); (6) alcalinidade de bicarbonato do efluente dos digestores ($\text{Alc. HCO}_3^-_{\text{ef1}1}$, $\text{Alc. HCO}_3^-_{\text{ef1}2}$); (7) concentração de ácidos voláteis do afluente ($\text{Ác. Vol.}_{\text{af1}}$); e (8) concentração de ácidos voláteis do efluente dos digestores ($\text{Ác. Vol.}_{\text{ef1}1}$, $\text{Ác. Vol.}_{\text{ef1}2}$).

A Tabela 4.5 mostra os valores da concentração de amônia, na forma de íon amônio (NH_4^+), do afluente e efluente do sistema.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram a variação da dureza total e devido ao cálcio (em $\text{g.l}^{-1}\text{CaCO}_3$) do substrato afluente, durante a operação dos digestores anaeróbios D_1 e D_2 . Ainda nessas figuras, o controle da vazão do substrato afluente é apresentado.

Nas Figuras 4.3 e 4.4, a evolução do processo de digestão nos digestores D_1 e D_2 é apresentada como eficiência de remoção do material orgânico afluente (remoção de DQO).

A Figura 4.5 mostra a evolução do pH do efluente dos digestores D_1 e D_2 , nas etapas I e II, bem como o acompanhamento do tempo de detenção hidráulica do líquido no sistema.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram os valores da concentração de ácidos voláteis, afluente e efluente, dos digestores D_1 e D_2 .

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a variação dos valores

da alcalinidade total e, devido a bicarbonato, afluente e efluente, dos digestores D_1 e D_2 .

4.3 - Sistema Anaeróbio de Batelada

A operação do sistema anaeróbio de batelada foi realizada no período compreendido de 14 de dezembro de 1988 a 19 de abril de 1989.

A operação do sistema de batelada se deu sob controle de temperatura ($35 \pm 1^\circ\text{C}$). No transcorrer das séries de bateladas não se observou nenhuma variação brusca de temperatura.

As Tabelas 4.6 a 4.9 apresentaram os resultados obtidos com a operação de digestores anaeróbios de batelada, em que se variou a concentração de TCP e cloreto de alila. A faixa de variação do pH no início e término de cada série de batelada também é apresentada.

As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam os resultados da produção de biogás do lodo anaeróbio previamente exposto a diferentes concentrações de TCP e cloreto de alila, bem como o controle do pH.

As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam os valores do volume acumulado de biogás para concentrações de TCP e cloreto de alila de 0 a 10 mg.l^{-1} .

As Tabelas 4.14 e 4.15 apresentam os valores do volume

me total e taxa máxima relativa de biogás produzido, para concentrações de TCP e cloreto de alila de 0 a 10 mg.l^{-1} .

As Figuras 4.10 a 4.13 mostram a produção diária de biogás do lodo anaeróbio, correlacionada com a natureza e concentração dos organoclorados introduzidos nos digestores de batelada.

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram a produção diária de biogás do lodo anaeróbio, quando esse, após prévia exposição a diferentes concentrações de TCP e cloreto de alila, foi posto em contato com substrato isento desses organoclorados.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram a produção acumulada de biogás para concentrações de TCP e cloreto de alila de 0 a 10 mg.l^{-1} .

Tabela 4.1 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (afluente e efluente dos digestores D_1 e D_2); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa I. Faixa de temperatura: 23 a 28°C.

(continua)

Data (1988)	Q_{af1} (l.dia ⁻¹)	DQO_{af1} (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1^1} (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1^2} (mg.l ⁻¹)	$Q_{\text{CH}_4^1}$ (l.dia ⁻¹)	$Q_{\text{CH}_4^2}$ (l.dia ⁻¹)	Remoção %		D_h (h)
							D_1	D_2	
Maio-16	6,0	864	842	779			3	10	24
Maio-17	6,0	663	484	242			27	64	24
Maio-18	6,0	906	400	390			56	57	24
Maio-19	6,0	674	358	379			47	44	24
Maio-20	6,0	758	453	463			40	39	24
Maio-21	6,0	1011	400	463	0,89	0,96	60	54	24
Maio-22	6,0	948	337	242	0,24	0,86	64	74	24
Maio-23	6,0	543	65	217	0,72	0,29	88	60	24
Maio-24	6,0	891	424	467	0,54	0,38	52	48	24
Maio-25	6,0	667	354	323	0,54	0,34	47	52	24
Maio-26	6,0	719	302	386	0,55	0,32	58	46	24
Maio-27	6,0	688	167	302	0,58	0,52	76	56	24

Tabela 4.1 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (Afluente e efluente dos digestores D_1 e D_2); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa I. Faixa de temperatura: 23 a 28º.

(continuação)

Data (1988)	Q_{af1} (l.dia ⁻¹)	DQO_{af1} (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1}^1 (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1}^2 (mg.l ⁻¹)	$Q_{CH_4}^1$ (l.dia ⁻¹)	$Q_{CH_4}^2$ (l.dia ⁻¹)	Remoção %		D_h (h)
							D_1	D_2	
Maio-28	6,0	771	271	281	0,47	0,71	65	64	24
Maio-29	6,0	667	333	313	0,65	1,00	50	53	24
Maio-30	6,0	1042	229	281	0,82	0,42	78	73	24
Maio-31	6,0	823	224	224	0,73	0,58	73	73	24
Jun-01	6,0	653	297	257	0,45	0,40	55	60	24
Jun-02	6,0	911	297	332	0,70	0,52	67	64	24
Jun-03	6,0	673	426	455	0,36	0,31	37	32	24
Jun-04	6,0	871	436	416	0,43	0,36	50	52	24
Jun-05	6,0				0,27	0,25			24
Jun-06	6,0				0,09	0,14			24
Jun-07	6,0				0,04	0,08			24
Jun-08	12,0	183	151	146	0,02	0,03	17	20	12

Tabela 4.1 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (afluente e efluente dos digestores D_1 e D_2); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa I. Faixa de temperatura 23 a 28°C.

Data (1988)	Q_{af1} (l.dia ⁻¹)	DQO_{af1} (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1}^1 (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1}^2 (mg.l ⁻¹)	$Q_{\text{CH}_4}^1$ (l.dia ⁻¹)	$Q_{\text{CH}_4}^2$ (l.dia ⁻¹)	(conclusão)		D_h (h)
							Remoção %		
							D_1	D_2	
Jun-09	12,0	183	151	79	0,07	0,05	17	57	12
Jun-10	12,0	230	183	167	0,06	0,08	20	27	12
Jun-11	12,0	183	127	103	0,07	0,02	31	44	12
Jun-12	12,0	210	91	131	0,08	0,08	57	38	12
Jun-13	12,0	297	98	138	0,12	0,05	67	54	12

Tabela 4.2 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (afluente e efluente dos digestores D_1 e D_2); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continua)

Data (1988)	Q_{afl} (l.dia ⁻¹)	DQO_{afl} (mg.l ⁻¹)	DQO_{efl^1} (mg.l ⁻¹)	DQO_{efl^2} (mg.l ⁻¹)	$Q_{\text{CH}_4^1}$ (l.dia ⁻¹)	$Q_{\text{CH}_4^2}$ (l.dia ⁻¹)	Remoção %		D_h (h)
							D_1	D_2	
Jun-14	12,0	236	81	61	0,02	0,04	66	74	12
Jun-15	12,0	240	142	120			41	50	12
Jun-16	12,0	244	170	195	0,33	0,38	30	20	12
Jun-17	12,0	138	69	85	0,26	0,58	50	38	12
Jun-18	12,0	171	81	57	0,52	0,51	53	67	12
Jun-19	12,0	179	73	102	0,26	0,40	59	43	12
Jun-20	12,0	170	61	88	0,34	0,41	64	48	12
Jun-21	12,0	319	89	66	0,63	0,62	72	79	12
Jun-22	12,0	327	51	74	1,43	1,65	84	77	12
Jun-23	12,0	342	74	54	1,06	1,16	78	84	12
Jun-24	12,0	311	39	93	1,00	1,22	87	70	12
Jun-25	12,0	350	105	123	1,11	1,57	70	66	12

Tabela 4.2 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (afluente e efluente dos digestores D_1 e D_2); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	Q_{af1} (l.dia ⁻¹)	DQO _{af1} (mg.l ⁻¹)	DQO _{efl1} ¹ (mg.l ⁻¹)	DQO _{efl2} ² (mg.l ⁻¹)	$Q_{CH_4^1}$ (l.dia ⁻¹)	$Q_{CH_4^2}$ (l.dia ⁻¹)	Remoção %		D_h (h)
							D_1	D_2	
Jun-26	12,0	380	133	114	0,98	1,41	65	70	12
Jun-27	12,0	354	85	88			76	75	12
Jun-28	12,0	338	69	138	1,35	0,85	80	59	12
Jun-29	12,0	408	115	146	1,11	0,53	72	64	12
Jun-30	12,0	342	131	188	0,95	0,70	62	45	12
Jul-01	12,0	350	192	192	0,55	0,71	45	45	12
Jul-02	12,0	400	31	131	0,96	1,02	92	67	12
Jul-03	12,0	319	46	77	1,08	1,01	86	76	12
Jul-04	12,0	408	150	165	0,85	0,37	63	60	12
Jul-05	12,0	388	135	158	1,07	1,25	65	59	12
Jul-06	12,0	419	127	192	0,78	0,83	70	54	12
Jul-07	12,0	431	123	146	1,73	0,70	71	66	12

Tabela 4.2 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (afluente e efluente dos digestores D_1 e D_2); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	Q_{af1} (l.dia ⁻¹)	DQO_{af1} (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1}^1 (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1}^2 (mg.l ⁻¹)	$Q_{CH_4}^1$ (l.dia ⁻¹)	$Q_{CH_4}^2$ (l.dia ⁻¹)	Remoção %		D_h (h)
							D_1	D_2	
Jul-08	12,0	431	185	131	0,50	0,57	57	70	12
Jul-09	12,0	492	161	197	0,42	0,92	67	60	12
Jul-10	12,0	461	108	138	0,41	1,23	76	70	12
Jul-11	12,0	331	177	85	0,42	1,10	47	74	12
Jul-12	12,0	496	194	225	0,85	0,35	61	55	12
Jul-13	12,0	395	155	213	1,02	0,39	61	46	12
Jul-14	12,0	403	186	271	0,90	0,38	54	33	12
Jul-15	12,0	403	220	209	0,77	0,43	45	48	12
Jul-16	12,0	410	205	205	0,75	0,60	50	50	12
Jul-17	12,0	373	243	243	0,87	0,58	35	35	12
Jul-18	12,0	418	164	209	1,44	0,43	61	50	12
Jul-19	12,0	388	269	254	0,39	0,52	31	35	12

Tabela 4.2 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	Q _{af1} (l.dia ⁻¹)	DQO _{af1} (mg.l ⁻¹)	DQO _{ef1} ¹ (mg.l ⁻¹)	DQO _{ef1} ² (mg.l ⁻¹)	QCH ₄ ¹ (l.dia ⁻¹)	QCH ₄ ² (l.dia ⁻¹)	Remoção %		D _h (h)
							D ₁	D ₂	
Jul-20	12,0	581	326	287	0,41	0,64	44	51	12
Jul-21	12,0	450	279	248	0,44	0,86	38	45	12
Jul-22	12,0	512	256	194	0,48	0,78	50	62	12
Jul-23	12,0	520	286	255	0,42	0,62	45	51	12
Jul-24	12,0	490	255	235	0,53	0,53	48	52	12
Jul-25	12,0				0,60	0,55			12
Jul-26	12,0				0,48	0,50			12
Jul-27	12,0				0,63	0,77			12
Jul-28	12,0				0,35	0,45			12
Jul-29	12,0				0,40	0,38			12
Jul-30	12,0				0,35	0,32			12
Jul-31	12,0				0,35	0,37			12

Tabela 4.2 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (afluente e efluente dos digestores D_1 e D_2); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	Q_{af1} (l.dia ⁻¹)	DQO _{af1} (mg.l ⁻¹)	DQO _{ef1} ¹ (mg.l ⁻¹)	DQO _{ef1} ² (mg.l ⁻¹)	$Q_{CH_4}^1$ (l.dia ⁻¹)	$Q_{CH_4}^2$ (l.dia ⁻¹)	Remoção %		D_h (h)
							D_1	D_2	
Ago-01	12,0	530	318	260	0,35	0,48	40	51	12
Ago-02	12,0	520	293	271	0,29	0,30	44	48	12
Ago-03	12,0	526	241	195	0,71	0,45	54	63	12
Ago-04	12,0	534	256	271	0,61	0,47	52	49	12
Ago-05	12,0	421	293	248	0,35	0,30	30	41	12
Ago-06	12,0	500	390	290	0,15	0,40	22	42	12
Ago-07	12,0	496	421	256	0,90	0,40	15	48	12
Ago-08	12,0	448	332	255	0,58	0,20	26	43	12
Ago-09	10,5	668	340	340	0,31	0,23	49	49	14
Ago-10	10,5	610	386	355	0,24	0,28	37	42	14
Ago-11	10,5	672	402	394	0,38	0,35	40	40	14
Ago-12	10,5	595	378	369	0,30	0,30	36	38	14

Tabela 4.2 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (afluente e efluente dos digestores D_1 e D_2); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

Data (1988)	Q_{af1} (l.dia ⁻¹)	DQO_{af1} (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1}^1 (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1}^2 (mg.l ⁻¹)	$Q_{CH_4}^1$ (l.dia ⁻¹)	$Q_{CH_4}^2$ (l.dia ⁻¹)	(continuação)		D_h (h)
							Remoção %		
							D_1	D_2	
Ago-13	10,5	595	471	355	0,33	0,33	21	40	14
Ago-14	10,5	795	556	579	0,37	0,33	30	27	14
Ago-15	8,0	633	402	324	0,30	0,29	36	49	18
Ago-16	8,0	625	378	456	0,45	0,30	40	27	18
Ago-17	8,0	958	521	664	0,43	0,39	46	31	18
Ago-18	8,0	958	584	584	0,40	0,48	39	39	18
Ago-19	8,0	800	480	520	0,42	0,47	40	35	18
Ago-20	8,0	860	430	499	0,44	0,49	50	42	18
Ago-21	8,0				0,60	0,45			18
Ago-22	8,0				0,40	0,38			18
Ago-23	8,0				0,35	0,37			18
Ago-24	8,0				0,40	0,50			18

Tabela 4.2 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (afluente e efluente dos digestores D_1 e D_2); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	Q_{af1} (l.dia ⁻¹)	DQO_{af1} (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1^1} (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1^2} (mg.l ⁻¹)	$Q_{\text{CH}_4^1}$ (l.dia ⁻¹)	$Q_{\text{CH}_4^2}$ (l.dia ⁻¹)	Remoção %		D_h (h)
							D_1	D_2	
Ago-25	8,0				0,55	0,52			18
Ago-26	8,0				0,45	0,60			18
Ago-27	8,0				0,55	0,53			18
Ago-28	8,0	930	558	530	0,50	0,45	40	43	18
Ago-29	8,0	850	502	536	0,45	0,55	41	37	18
Ago-30	8,0	768	352	464	0,45	0,45	54	40	18
Ago-31	8,0	776	463	479	0,38	0,45	40	38	18
Set-01	6,0	1041	430	463	0,37	0,45	59	56	24
Set-02	6,0	1041	702	541	0,38	0,40	33	52	24
Set-03	6,0	1008	605	554	0,42	0,43	40	55	24
Set-04	6,0	958	620	620	0,20	0,30	35	35	24
Set-05	6,0	1107	776	702	0,18	0,27	30	37	24

Tabela 4.2 - Valores diários da vazão de alimentação; DQO (afluente e efluente dos digestores D_1 e D_2); vazão de gás metano; porcentagem de remoção de DQO; e tempo de detenção hidráulica durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

Data (1988)	Q_{af1} (l.dia ⁻¹)	DQO_{af1} (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1}^1 (mg.l ⁻¹)	DQO_{ef1}^2 (mg.l ⁻¹)	$Q_{CH_4}^1$ (l.dia ⁻¹)	$Q_{CH_4}^2$ (l.dia ⁻¹)	(conclusão)		D_h (h)
							Remoção %		
							D_1	D_2	
Set-06	6,0	1123	892	818	0,22	0,27	21	27	24
Set-07	6,0	1074	818	727	0,30	0,26	24	32	24
Set-08	6,0	1107	869	707	0,30	0,25	22	36	24
Set-09	6,0	1184	731	807	0,10	0,19	39	32	24
Set-10	6,0	1092	715	954	0,10	0,21	35	13	24
Set-11	6,0	1015	846	744	0,25	0,28	17	27	24
Set-12	6,0	1092	831	792	0,30	0,32	24	27	24

Tabela 4.3 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa I. Faixa de temperatura: 23 a 28°C.

(continua)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAc.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
Maio-16	6,0	6,6	6,3		432	331		247	213		261	167
Maio-17	6,3	6,3	6,2									
Maio-18	6,5	6,1	6,1									
Maio-19	6,0	5,9	6,1	280	230	205	173	125	87	151	149	167
Maio-20	7,0	6,0	6,2	292	218	210	198	111	122	133	151	124
Maio-21	7,0	6,3	6,5									
Maio-22	6,9	6,5	6,9	1484	380	708	1388	274	603	135	150	148
Maio-23	7,2	7,1	7,8	556	1048	1092	463	937	977	131	157	163
Maio-24	6,5	7,6	7,4	492	840	1412	435	718	1275	80	173	194
Maio-25	6,1	7,2	7,7	256	716	1068	168	634	992	124	116	108

Tabela 4.3 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa I. Faixa de temperatura: 23 a 28°C.

(continuação)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAc.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
Maió-26	6,7	7,3	7,5	236	500	1012	171	409	887	92	129	177
Maió-27	5,9	7,7	7,0	180	348	560	55	262	457	177	122	145
Maió-28	5,9	7,1	6,9	184	308	416	49	229	332	190	112	118
Maió-29	5,6	6,5	6,7	148	264	300	0	142	193	212	172	151
Maió-30	6,0	6,4	6,5	131	130	160	29	81	114	144	69	65
Maió-31	6,5	6,3	6,3	112	172	200	36	122	132	108	71	96
Jun-01	5,6	6,6	6,4	104	192	232	1	91	121	146	142	157
Jun-02	4,8	6,0	6,2	84	156	188	0	0	58	600	220	184
Jun-03	5,5	5,7	5,7	240	240	152	93	0	0	208	368	365
Jun-04	6,4	5,9	6,0									

Tabela 4.3 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa I. Faixa de temperatura: 23 a 28°C.

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(conclusão) (mg HAc.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
				Jun-05	8,7	7,0	6,9					
Jun-06	8,7	7,6	7,6									
Jun-07	8,6	7,9	7,8									
Jun-08	7,8	7,5	7,7	288	380	400	198	312	340	127	96	85
Jun-09	7,8	7,7	7,7	260	300	314	196	250	265	90	70	69
Jun-10	7,5	7,7	7,7	280	284	284	167	239	246	159	63	53
Jun-11	7,9	7,9	7,7	290	310	296	219	272	263	100	53	46
Jun-12	7,7	7,7	7,7	285	290	285	219	255	256	93	50	41
Jun-13	7,8	7,8	7,8	280	296	296	267	275	279	20	29	24

Tabela 4.4 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continua)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAc.l ⁻¹)			
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis			
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	
Jun-14	7,8	7,8	7,8										
Jun-15	7,8	7,8	7,7	316	782	762	296	757	735	28	35	38	
Jun-16	8,3	7,9	8,0	313	704	680	280	666	641	47	53	55	
Jun-17	8,4	7,8	8,0	316	394	391	295	372	368	29	31	33	
Jun-18	8,2	8,1	8,1	309	360	367	293	339	345	22	29	31	
Jun-19	8,0	7,7	7,7	333	360	367	308	337	344	36	33	33	
Jun-20	8,2	7,9	7,7	323	357	357	276	335	336	67	31	29	
Jun-21	7,2	7,4	7,6	129	318	304	110	290	283	27	40	30	
Jun-22	6,7	7,2	6,9	138	231	248	112	210	227	37	30	30	
Jun-23	6,8	7,3	7,3	190	221	245	141	200	216	69	29	41	

Tabela 4.4 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAc.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
Jun-24	6,4	7,3	6,7	187	235	260	141	210	232	65	35	40
Jun-25	6,3	7,2	7,2	200	220	250	150	197	229	70	32	30
Jun-26	6,5	7,0	7,7	190	237	280	148	209	245	60	40	50
Jun-27	6,4	6,8	7,3	197	241	255	147	218	220	71	33	50
Jun-28	6,4	7,2	7,0	199	264	252	147	238	210	74	37	60
Jun-29	6,3	6,8	6,9	189	287	267	130	252	210	83	49	80
Jun-30	6,8	6,9	7,0	269	306	286	217	269	236	74	52	71
Jul-01	6,6	7,1	6,7	267	296	313	195	242	259	101	76	76
Jul-02	6,5	7,1	7,2	287	340	355	201	300	324	122	57	44
Jul-03	6,7	7,0	7,4	328	364	357	264	332	326	91	45	44

Tabela 4.4 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAc.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
Jul-04	6,8	7,0	6,8	320	371	371	265	343	322	77	39	69
Jul-05	6,6	6,9	6,7	328	347	374	252	309	318	108	54	79
Jul-06	7,0	7,5	7,3	357	381	388	298	339	343	84	60	64
Jul-07	7,0	7,5	7,1	340	391	377	260	339	344	113	73	47
Jul-08	7,0	7,0	7,5	330	350	385	270	308	357	85	60	40
Jul-09	6,8	7,1	7,0	280	360	370	218	325	327	87	50	61
Jul-10	7,0	7,5	7,8	300	385	405	236	346	380	91	55	35
Jul-11	7,2	7,1	7,5	250	320	332	182	284	295	96	51	52
Jul-12	6,1	7,1	7,2	108	264	236	34	220	180	104	62	79
Jul-13	6,5	7,1	6,8	210	224	216	134	182	125	108	60	128

Tabela 4.4 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAc.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
Jul-14	6,6	7,2	7,1	212	248	244	157	223	180	78	35	90
Jul-15	6,4	7,1	7,1	224	256	248	166	221	198	82	50	71
Jul-16	6,5	6,9	7,0	232	250	254	166	210	207	93	56	66
Jul-17	6,6	7,1	6,9	232	260	264	175	223	202	80	52	88
Jul-18	6,8	6,9	7,0	240	256	262	185	211	204	77	64	82
Jul-19	6,8	7,1	7,0	226	248	256	171	210	201	78	53	78
Jul-20	6,8	7,3	7,0	240	248	268	185	211	218	77	52	71
Jul-21	6,9	7,0	7,1	224	260	260	179	216	220	65	62	56
Jul-22	6,9	6,9	7,0	220	244	260	172	189	218	68	77	59
Jul-23	6,6	6,7	7,0	230	250	256	188	200	214	60	71	60

Tabela 4.4 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAc.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
Jul-24	6,6	6,8	7,1	228	260	261	189	214	225	55	65	51
Jul-25	6,6	6,8	7,1	220	272	268	179	231	226	58	58	59
Jul-26	6,7	6,9	6,9	264	280	276	217	233	214	66	66	88
Jul-27	6,7	7,0	7,1	280	320	312	225	280	268	77	57	62
Jul-28	6,6	6,8	6,9	240	280	276	171	209	205	98	100	100
Jul-29	6,7	6,8	6,9	260	276	264	194	202	193	93	105	100
Jul-30	6,8	6,8	7,1	256	286	272	195	216	210	86	99	88
Jul-31	6,8	7,0	6,9	260	280	274	197	225	212	89	78	87
Ago-01	6,9	7,0	6,9	240	272	272	192	213	208	68	83	91
Ago-02	6,7	6,8	6,8	180	228	224	130	169	170	71	84	76

Tabela 4.4 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAc.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
Ago-03	7,0	7,0	7,3	200	240	220	163	181	162	52	83	82
Ago-04	7,1	7,3	7,2	232	232	236	177	179	199	77	75	52
Ago-05	6,6	7,0	7,0	252	239	239	193	176	194	84	89	64
Ago-06	6,3	6,7	6,5	250	245	240	193	192	183	80	75	80
Ago-07	6,7	7,0	7,2	241	263	250	177	220	205	90	60	63
Ago-08	6,7	7,2	7,3	251	268	270	198	211	234	75	80	51
Ago-09	6,7	7,1	7,3	260	275	260	202	208	211	82	95	69
Ago-10	6,5	6,4	6,6	239	273	281	180	193	207	84	113	105
Ago-11	7,3	6,8	7,1	315	273	277	262	196	216	75	109	86
Ago-12	6,5	6,6	6,7	290	277	273	233	193	189	81	119	119

Tabela 4.4 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAC.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
Ago-13	6,7	6,9	7,1	210	248	252	158	180	197	73	96	78
Ago-14	6,8	6,6	6,9	256	214	256	198	156	190	82	82	93
Ago-15	6,6	7,1	6,8	328	256	277	262	179	181	93	109	135
Ago-16	7,2	7,2	7,0	399	361	357	369	287	266	43	105	128
Ago-17	6,8	7,3	6,9	399	420	412	344	362	320	78	82	130
Ago-18	6,7	6,8	6,8	349	395	416	292	267	298	80	181	166
Ago-19	7,0	6,5	6,7	412	395	420	330	246	292	58	210	181
Ago-20	6,9	6,6	6,7	380	410	430	334	276	288	65	189	200
Ago-21	6,7	7,2	6,9	371	426	435	314	333	301	80	131	189
Ago-22	6,9	6,9	6,9	361	454	441	285	349	331	108	149	156

Tabela 4.4 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(continuação)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAc.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
Ago-23	6,7	7,0	7,0	475	441	445	433	357	352	60	119	132
Ago-24	7,0	6,7	6,9	571	521	508	528	408	415	61	160	132
Ago-25	6,7	6,9	6,9	420	525	508	371	421	393	69	147	162
Ago-26	6,8	6,9	6,9	496	532	504	433	437	403	89	134	143
Ago-27	6,5	6,9	7,0	412	520	520	343	419	428	97	143	130
Ago-28	6,1	7,2	6,9	200	412	440	126	326	348	104	121	130
Ago-29	6,6	7,1	6,9	384	360	384	321	284	285	89	108	140
Ago-30	6,3	6,6	6,9	264	400	416	197	319	318	95	114	138
Ago-31	6,7	7,2	7,1	488	348	340	422	255	249	93	131	128
Set-01	6,7	7,0	7,3	620	444	440	510	374	361	156	99	112
Set-02	6,8	6,5	6,9	251	350	385	159	221	278	130	186	151

Tabela 4.4 - Valores diários do pH (afluente e efluente dos digestores D₁ e D₂); alcalinidade total; alcalinidade de bicarbonato; e ácidos voláteis durante a Fase "A" - Etapa II. Faixa de temperatura: 32 a 34°C.

(conclusão)

Data (1988)	pH _{afl}	pH _{efl₁}	pH _{efl₂}	(mg CaCO ₃ .l ⁻¹)						(mg HAc.l ⁻¹)		
				Alc. Total			Alc. Bicarbonato			Ácidos Voláteis		
				Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂	Afl	Efl ₁	Efl ₂
Set-03	6,3	4,5	7,2	300	65	320	233	0	198	95	295	172
Set-04	6,0	4,2	4,8	270	51	79	150	0	0	170	321	265
Set-05	7,1	5,9	4,4	200	144	40	162	8	0	54	192	287
Set-06	6,5	6,4	4,6	280	240	40	237	70	0	61	240	280
Set-07	6,8	5,9	5,2	560	280	160	508	90	0	73	268	270
Set-08	6,0	5,8	4,9	250	276	132	131	86	0	168	268	287
Set-09	6,2	5,0	4,3	160	156	52	103	0	0	80	302	359
Set-10	6,8	5,3	4,7	440	180	120	350	0	0	127	311	305
Set-11	7,4	6,0	6,7	640	324	284	603	122	128	52	285	220
Set-12	7,4	6,5	6,9	760	472	480	735	322	338	35	212	201

Período (1988)	mg.l ⁻¹ N	
	Afluente	Efluente(D ₁ e D ₂)
25/05 a 30/05	50	50
02/06 a 12/07	150	150
14/07 a 25/07	50	50
26/07 a 31/07	30	30
01/08 a 16/08	50	50
18/08 a 22/08	220	220
23/08 a 27/08	100	100
29/08 a 12/09	200	200

Tabela 4.5 -. Valores de concentração de amônia-N na forma íon amônio (NH₄⁺), durante a Fase "A".

		Produção de Biogás (ml.dia ⁻¹)					
Caracterização		Organoclorado: TCP					
		Concentração (mg.l ⁻¹)					
		0,0	12,0	25,0	50,0	100,0	200,0
		Digestor					
		1*	2	3	4	5	6
Dias de operação	1						
	2						
	3	116	18	19	10	0	0
	4	146	52	52	38	36	15
	5	78	20	40	48	62	30
	6	106	4	2	5	6	20
	7	82	2	0	0	0	5
	8	80	0	0	0	0	0
	9	112	0	0	0	0	0
	10	250	0	0	0	0	0
	11	270	0	0	0	0	0
	12	198	0	0	0	0	0
	13	120	0	0	0	0	0
	14	45	0	0	0	0	0
	15	25	0	0	0	0	0
pH	Início	7,2 a 7,6					
	Término	7,3	5,3 a 5,8				
Sólidos Suspendidos	Totais (STS)	22,0 g.l ⁻¹					
	Voláteis (SVS)	12,5 g.l ⁻¹					

* Controle

Tabela 4.6 - Valores do volume de biogás produzido (ml.dia⁻¹) para uma variação da concentração de TCP de 0 a 200 mg.l⁻¹, durante a Fase "B".

		Produção de Biogás (ml.dia ⁻¹)					
Caracterização		Organoclorado: cloreto de alila					
		Concentração (mg.l ⁻¹)					
		0,0	6,0	12,0	25,0	50,0	100,0
		Digestor					
		1*	2	3	4	5	6
Dias de operação	1						
	2						
	3	78	3	0	0	0	0
	4	115	40	14	5	0	0
	5	76	50	34	15	10	5
	6	60	32	45	20	20	10
	7	55	0	0	10	20	15
	8	36	0	0	0	16	10
	9	38	0	0	0	0	0
	10	75	0	0	0	0	0
	11	160	0	0	0	0	0
	12	300	0	0	0	0	0
	13	300	0	0	0	0	0
	14	204	0	0	0	0	0
	15	96	0	0	0	0	0
	16	70	0	0	0	0	0
	17	30	0	0	0	0	0
	18	20	0	0	0	0	0
pH	Início	7,0 a 7,5					
	Término	7,4	5,2 a 5,7				
Sólidos Suspendidos	Totais (STS)	21,8 g.l ⁻¹					
	Voláteis (SVS)	11,7 g.l ⁻¹					

* Controle

Tabela 4.7 - Valores do volume de biogás produzido (ml.dia⁻¹) para uma variação da concentração de cloreto de alila de 0 a 100 mg.l⁻¹, durante a Fase "B".

		Produção de Biogás (ml.dia ⁻¹)					
Caracterização		Organoclorado: TCP					
		Concentração (mg.l ⁻¹)					
		0,0	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
		Dígestor					
		1*	2	3	4	5	6
Dias de operação	1						
	2						
	3	57	60	50	40	30	20
	4	98	100	88	61	58	54
	5	30	25	33	14	6	8
	6	24	25	14	10	6	0
	7	24	15	4	3	2	0
	8	53	34	0	0	0	0
	9	67	59	0	0	0	0
	10	56	64	0	0	0	0
	11	86	95	0	0	0	0
	12	190	184	0	0	0	0
	13	286	266	0	0	0	0
	14	318	314	0	0	0	0
	15	212	208	0	0	0	0
	16	130	100	0	0	0	0
	17	30	30	0	0	0	0
pH	Início	7,2 a 7,4					
	Término	7,2 a 7,5			5,3 a 5,8		
Sólidos Suspendidos	Totais (STS)	21,7 g.l ⁻¹					
	Voláteis (SVS)	11,5 g.l ⁻¹					

* Controle

Tabela 4.8 - Valores do volume de biogás produzido (ml.dia⁻¹) para uma variação de concentração de TCP de 0 a 10 mg.l⁻¹, durante a Fase "B".

		Produção de Biogás (ml.dia ⁻¹)					
Caracterização		Organoclorado: cloreto de alila					
		Concentração (mg.l ⁻¹)					
		0,0	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
		Digestor					
		1*	2	3	4	5	6
Dias de operação	1						
	2						
	3	70	40	60	40	20	0
	4	62	30	50	35	20	10
	5	41	75	26	25	44	30
	6	16	18	8	8	22	25
	7	0	0	0	0	0	0
	8	0	0	0	0	0	0
	9	1	0	0	0	0	0
	10	6	0	0	0	0	0
	11	24	6	0	0	0	0
	12	26	10	0	0	0	0
	13	48	30	0	0	0	0
	14	70	58	0	0	0	0
	15	142	112	0	0	0	0
	16	270	200	0	0	0	0
	17	294	262	0	0	0	0
	18	218	246	0	0	0	0
	19	102	154	0	0	0	0
	20	38	74	0	0	0	0
	21	12	18	0	0	0	0
pH	Início	7,0 a 7,5					
	Término	7,2	7,4	5,3 a 5,7			
Sólidos Suspendidos	Totais (STS)	31,2 g.l ⁻¹					
	Voláteis (SVS)	23,0 g.l ⁻¹					

* Controle

Tabela 4.9 - Valores do volume de biogás produzido (ml.dia⁻¹) para uma variação de cloreto de alila de 0 a 10 mg.l⁻¹, durante a Fase "B".

		Produção de Biogás (ml.dia ⁻¹)					
Caracterização		Lodo: Prévia exposição a TCP					
		Concentração (mg.l ⁻¹)**					
		0,0	12,0	25,0	50,0	100,0	200,0
		Digestor					
		1*	2	3	4	5	6
Dias de operação	1						
	2						
	3	45	0	0	0	0	0
	4	50	0	0	0	0	0
	5	36	0	0	0	0	0
	6	20	0	0	0	0	0
	7	12	0	0	0	0	0
	8	4	17	0	0	0	0
	9	0	30	15	0	0	0
	10	0	35	19	0	0	0
	11	0	36	30	0	0	0
	12	0	31	31	12	0	0
	13	0	30	26	19	0	0
pH	Início	7,0 a 7,4					
	Término	6,8 a 7,3		6,3 6,1			
Sólidos Suspendidos	Totais (STS)	(vide Tabela 4.6)					
	Voláteis (SVS)	(vide Tabela 4.6)					

* Controle

** Concentração de TCP quando da exposição prévia, os dados relativos à produção de biogás foram obtidos com substrato isento de TCP.

Tabela 4.10 - Valores do volume de biogás produzido (ml.dia⁻¹) empregando do lodo previamente exposto a TCP (0 a 200 mg.l⁻¹) e substrato isento desse organoclorado, durante a Fase "B".

		Produção de Biogás (ml.dia ⁻¹)					
Caracterização		Lodo: Prévia exposição a cloreto de alila					
		Concentração (mg.l ⁻¹)**					
		0,0	6,0	12,0	25,0	50,0	100,0
		Digestor					
		1*	2	3	4	5	6
Dias de operação	1						
	2						
	3	33	0	0	0	0	0
	4	51	0	0	0	0	0
	5	30	0	0	0	0	0
	6	20	0	0	0	0	0
	7	24	0	0	0	0	0
	8	10	0	0	0	0	0
	9	0	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0	0
	11	0	0	0	0	0	0
	12	0	0	0	0	0	0
	13	0	0	0	0	0	0
	14	0	36	38	0	0	0
	15	0	28	32	21	0	0
	16	0	24	25	20	8	0
pH	Início	7,0 a 7,5					
	Término	7,0 a 7,3			6,6 a 6,0		
Sólidos Suspendidos	Totais (STS)	(vide Tabela 4.7)					
	Voláteis (SVS)	(vide Tabela 4.7)					

* Controle

** Concentração de cloreto de alila quando da exposição prévia, os dados relativos à produção de biogás foram obtidos com substrato isento de cloreto de alila.

Tabela 4.11 - Valores do volume de biogás produzido (ml.dia⁻¹) empregando lodo previamente exposto a cloreto de alila (0 a 100 mg.l⁻¹), e substrato isento desse organoclorado, durante a Fase "B".

		Produção Acumulada de Biogás (ml.dia ⁻¹)					
Caracterização		Organolcorado: TCP					
		Concentração (mg.l ⁻¹)					
		0,0	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
		Digestor					
		1*	2	3	4	5	6
Dias de operação	1						
	2						
	3	57	60	50	40	30	20
	4	155	160	138	101	88	74
	5	185	185	171	115	94	82
	6	209	210	185	125	100	
	7	233	225	189	128	102	
	8	286	259				
	9	353	318				
	10	409	382				
	11	495	477				
	12	685	661				
	13	971	927				
	14	1289	1241				
	15	1501	1449				
	16	1631	1549				
	17	1661	1579	189	128	102	82

* Controle

Tabela 4.12 - Valores do volume acumulado de biogás produzido (ml.dia⁻¹) para uma variação de concentração de TCP de 0 a 10 mg.l⁻¹, durante a Fase "B".

		Produção Acumulada de Biogás (ml.dia ⁻¹)					
Caracterização		Organoclorado: cloreto de alila					
		Concentração (mg.l ⁻¹)					
		0,0	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
		Digestor					
		1*	2	3	4	5	6
Dias de operação	1						
	2						
	3	70	40	60	40	20	0
	4	132	70	110	75	40	10
	5	173	145	136	100	84	40
	6	189	163	144	108	106	65
	7	189	163				
	8	189	163				
	9	190	163				
	10	196	163				
	11	220	169				
	12	246	179				
	13	294	209				
	14	364	267				
	15	506	379				
	16	776	579				
	17	1070	841				
	18	1288	1087				
	19	1390	1241				
	20	1428	1315				
	21	1440	1333	144	108	106	65

* Controle

Tabela 4.13 - Valores do volume acumulado de biogás produzido (ml.dia⁻¹) para uma variação de concentração de cloreto de alila de 0 a 10 mg.l⁻¹, durante a Fase "B".

Caracterização		Organoclorado: TCP					
		Concentração (mg.l ⁻¹)					
		0,0	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
		Digestor					
		1*	2	3	4	5	6
Volume total produzido	ml	1661	1579	189	128	102	82
	%	100	95	11	8	6	5
Taxa máxima relativa	ml.dia ⁻¹	300	290	88	61	58	54
	%	100	97	29	20	19	18

* Controle

Tabela 4.14 - Valores do volume total (ml, %) e taxa máxima relativa de biogás produzido (ml.dia⁻¹, %) para uma variação de concentração de TCP de 0 a 10 mg.l⁻¹.

Caracterização		Organoclorado: cloreto de alila					
		Concentração (mg.l ⁻¹)					
		0,0	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
		Digestor					
		1*	2	3	4	5	6
Volume total produzido	ml	1440	1333	144	108	106	65
	%	100	93	10	8	7	5
Taxa máxima relativa	ml.dia ⁻¹	282	254	50	35	44	30
	%	100	90	18	12	16	11

* Controle

Tabela 4.15 - Valores do volume total (ml, %) e taxa máxima relativa de biogás produzido (ml.dia⁻¹, %) para uma variação de concentração de cloreto de alila de 0 a 10 mg.l⁻¹.

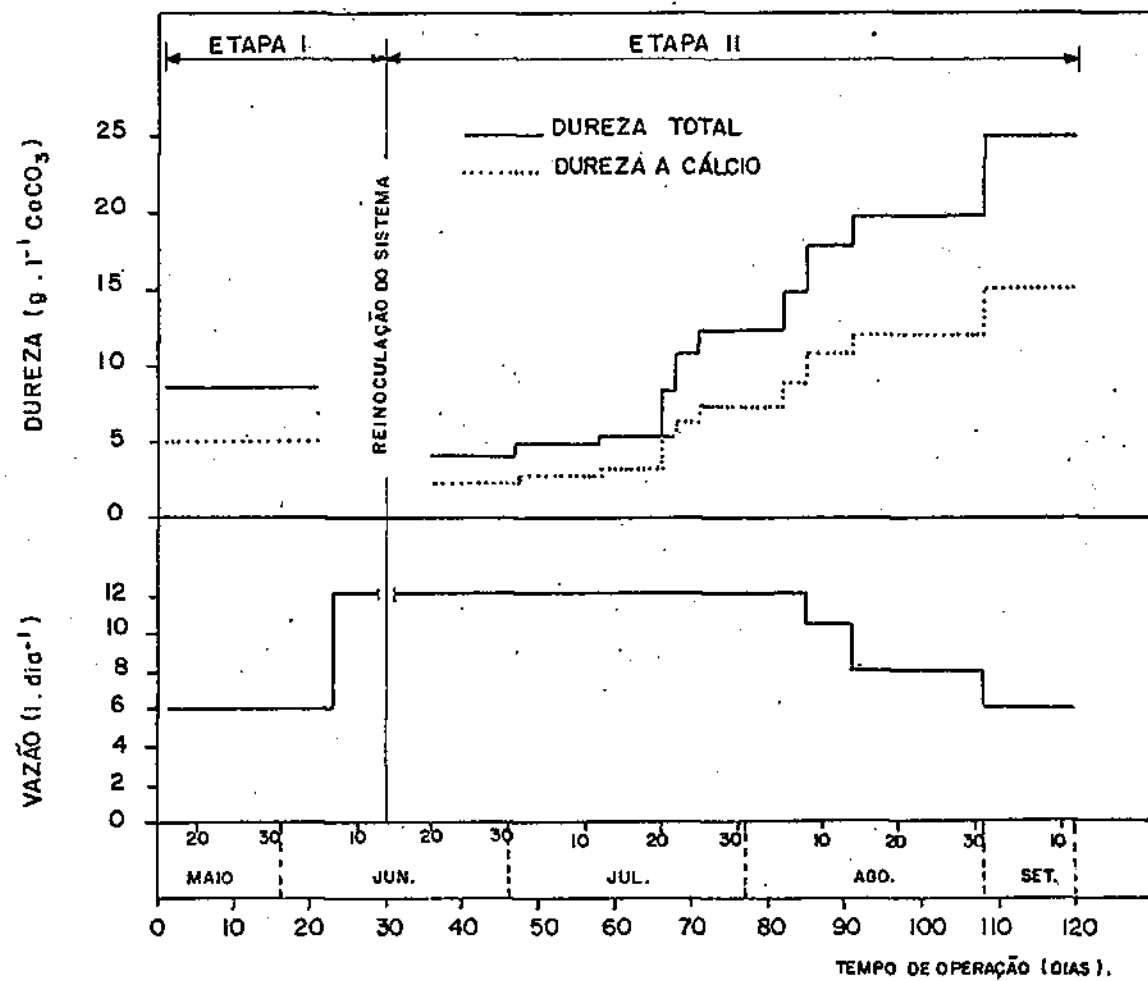


FIGURA 4.1 - VAZÃO AFLUENTE E DUREZA (TOTAL E DEVIDO AO CÁLCIO) DURANTE A OPERAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA — D₁.

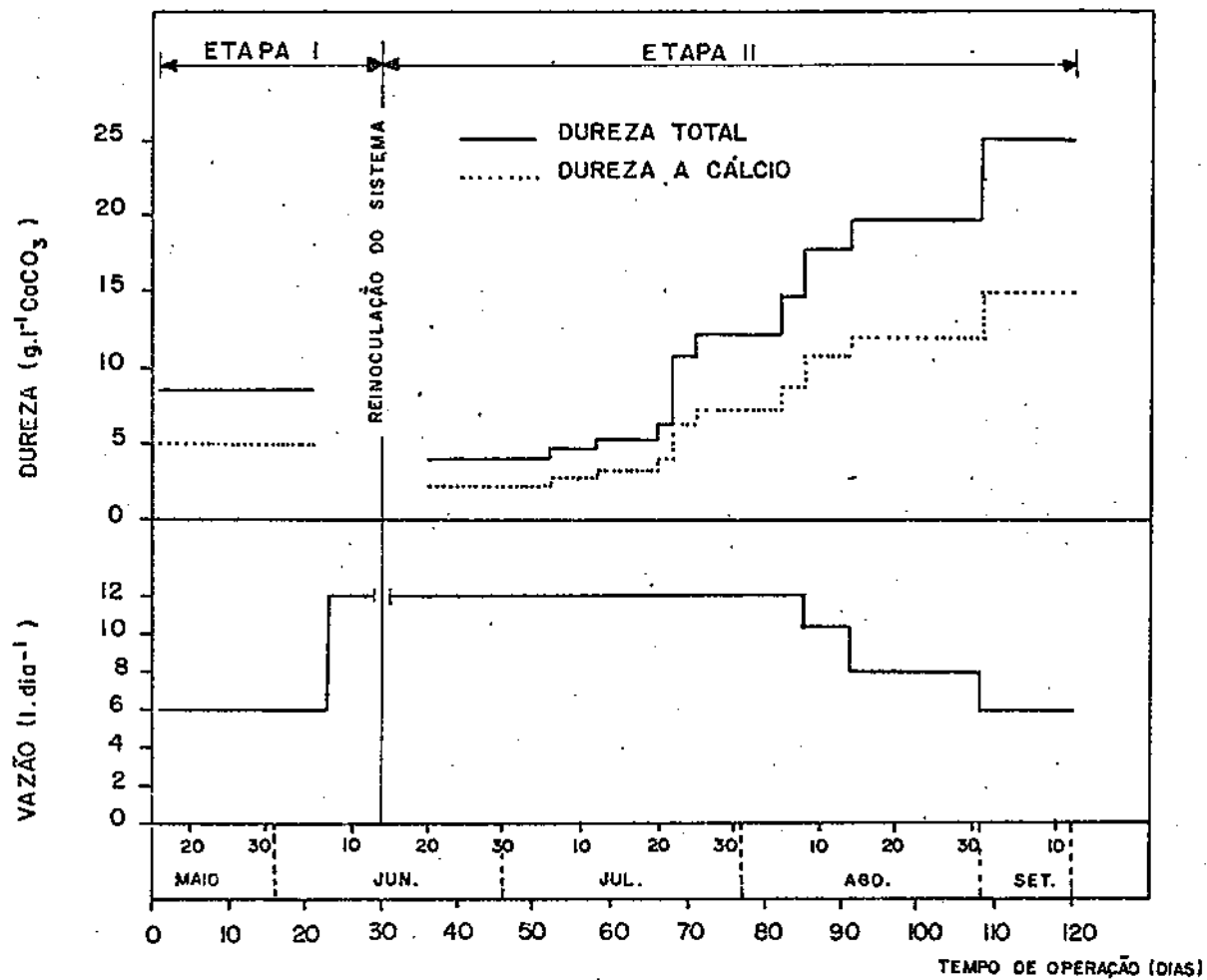


FIGURA 4.2 - VAZÃO AFLUENTE E DUREZA (TOTAL E DEVIDO AO CÁLCIO) DURANTE A OPERAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA - D₂.

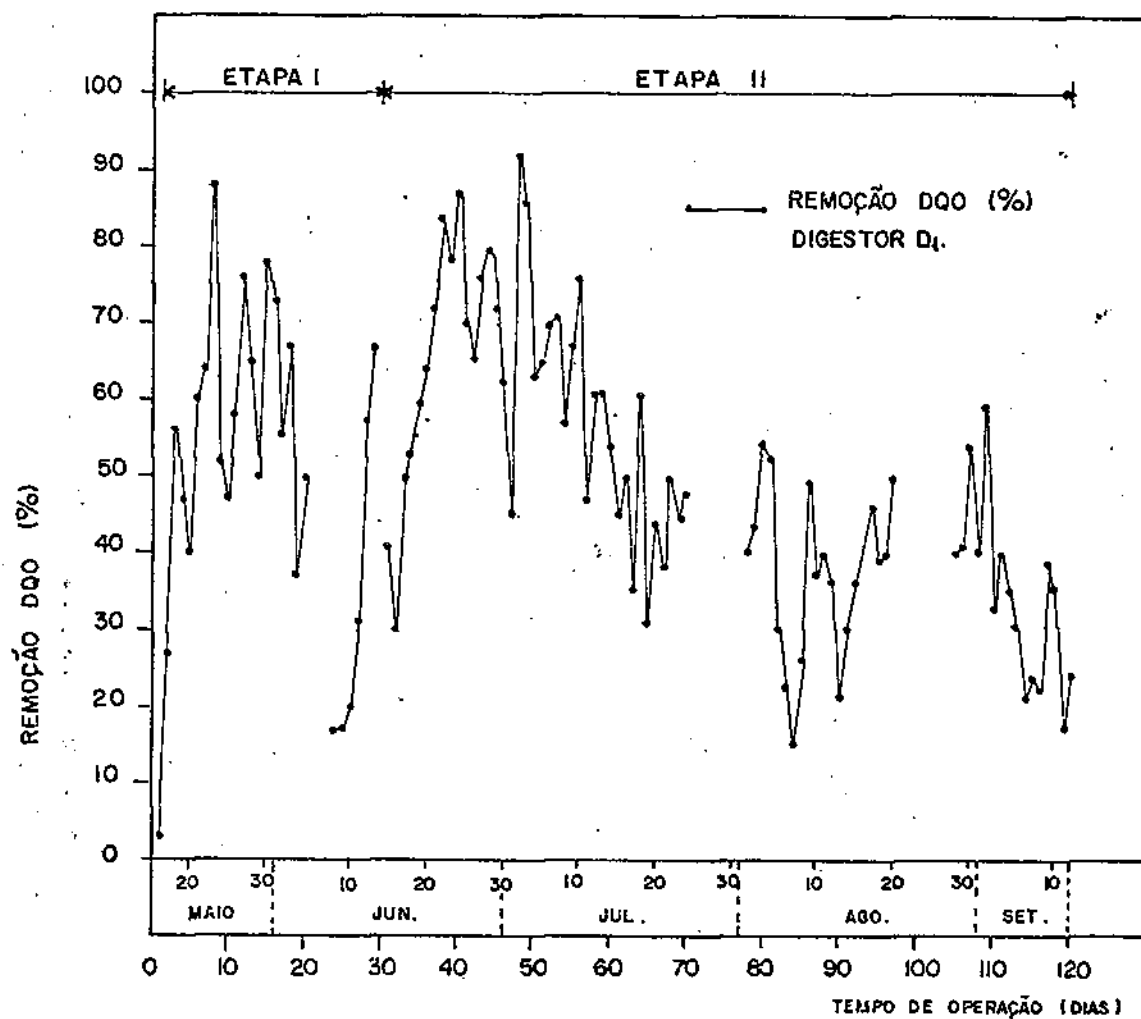


FIGURA 4.3 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO DO RESÍDUO SINTÉTICO DURANTE A OPERAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA - D₁.

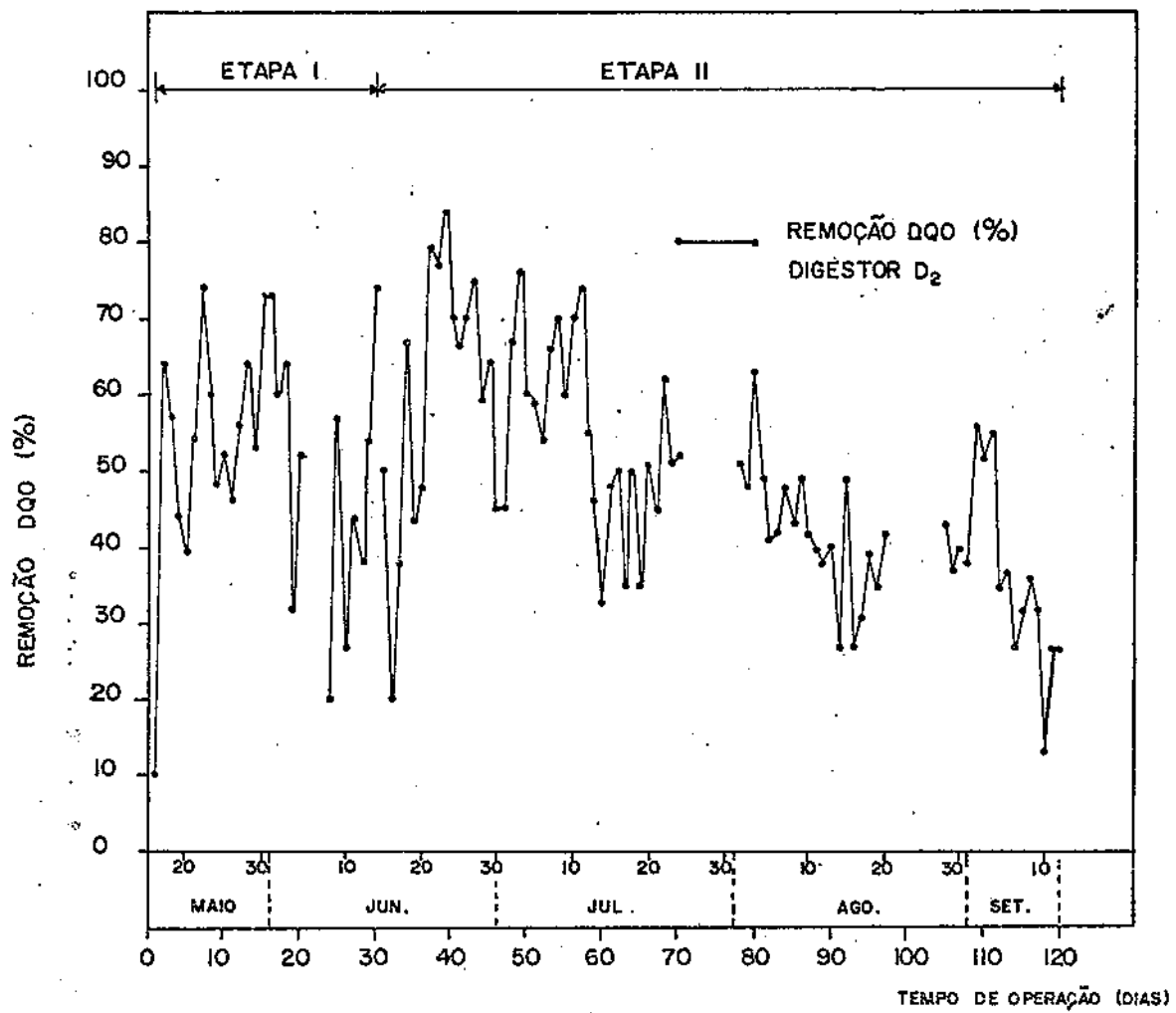


FIGURA 4.4 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO DO RESÍDUO SINTÉTICO DURANTE A OPERAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA - D₂.

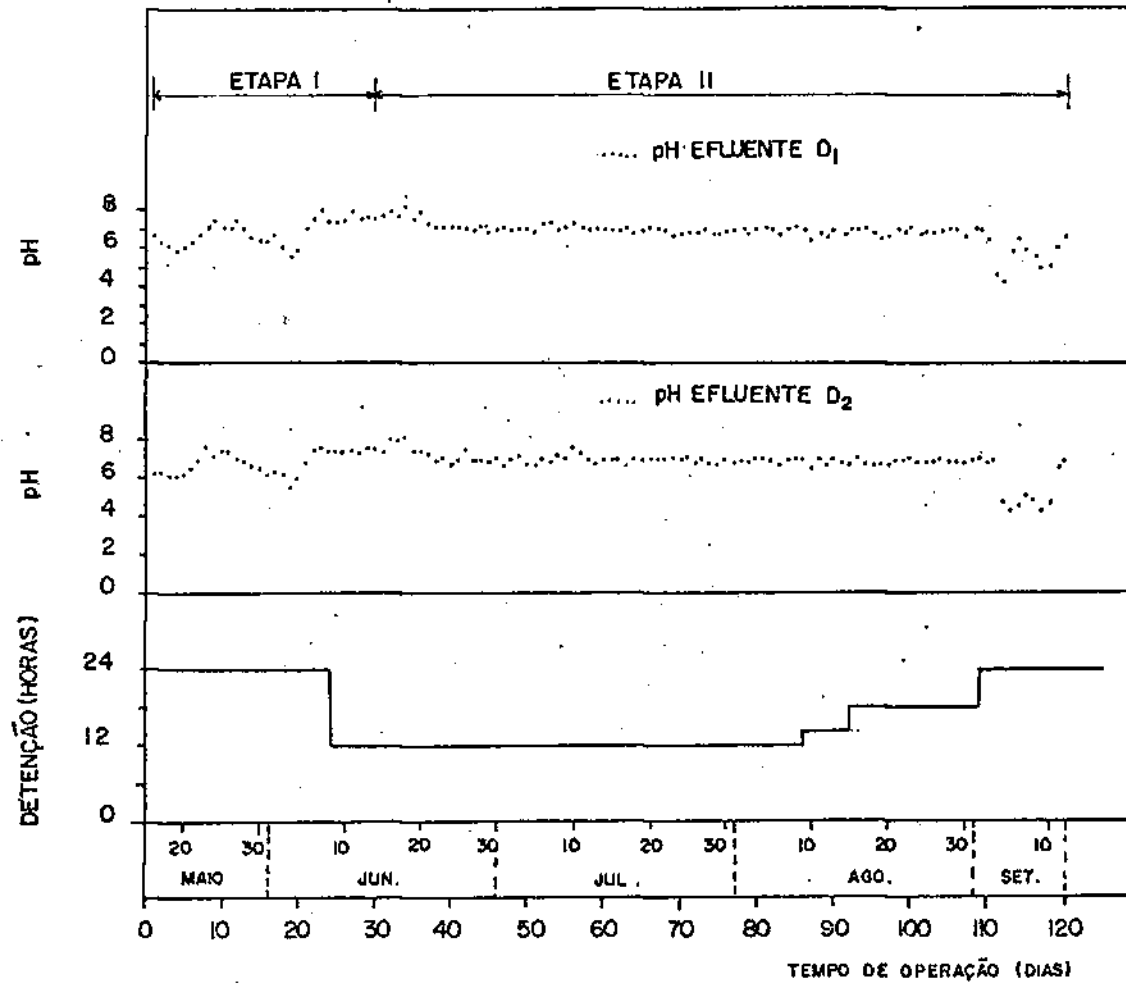


FIGURA 4.5 - TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA DO RESÍDUO SINTÉTICO E VARIAÇÃO DO pH EFLUENTE DURANTE A OPERAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA — D₁ E D₂.

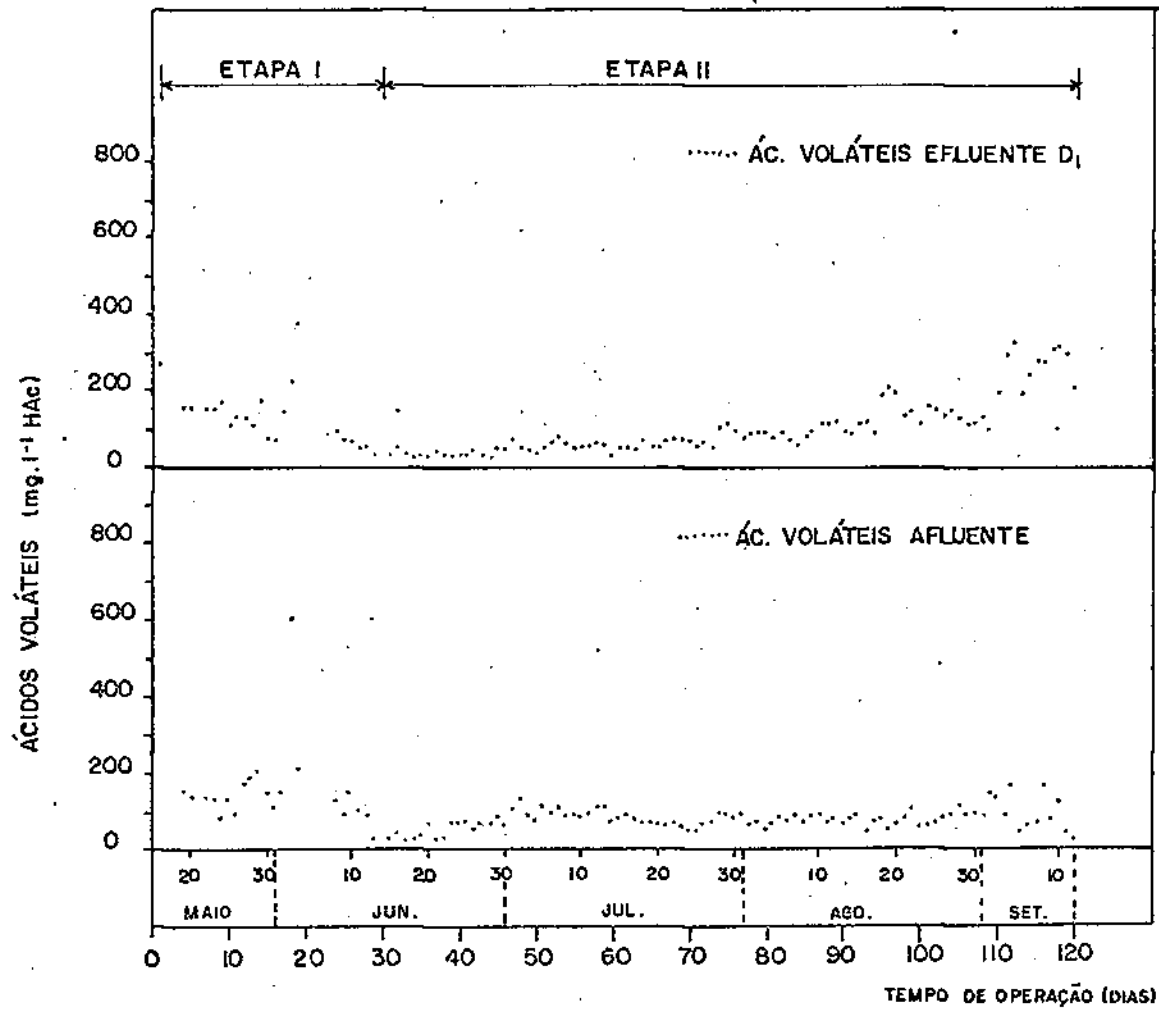


FIGURA 4.6 - ÁCIDOS VOLÁTEIS (AFLUENTE E EFLUENTE) DURANTE A OPERAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA - D₁.

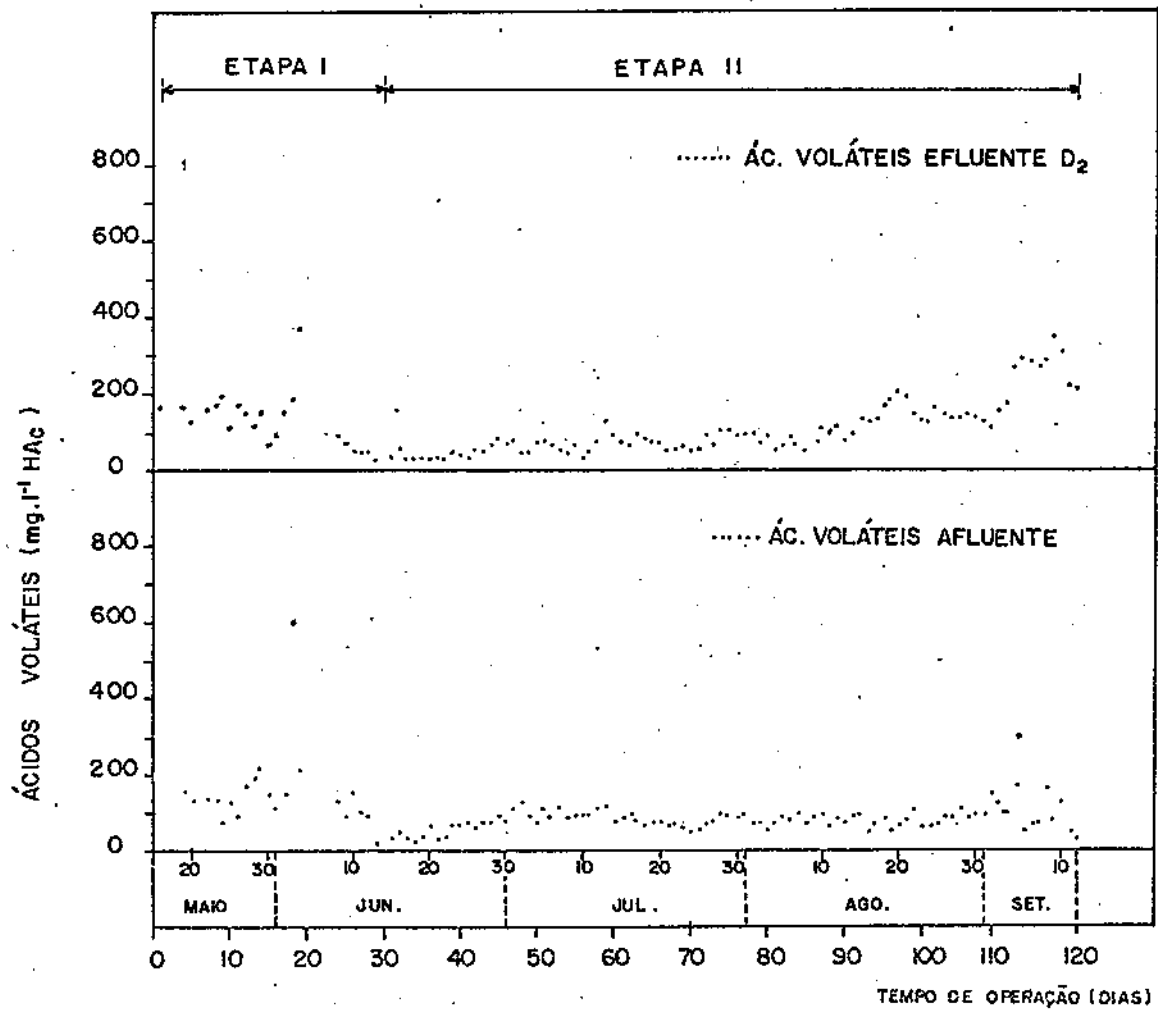


FIGURA 4.7 - ÁCIDOS VOLÁTEIS (AFLUENTE E EFLUENTE) DURANTE A OPERAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA - D₂.

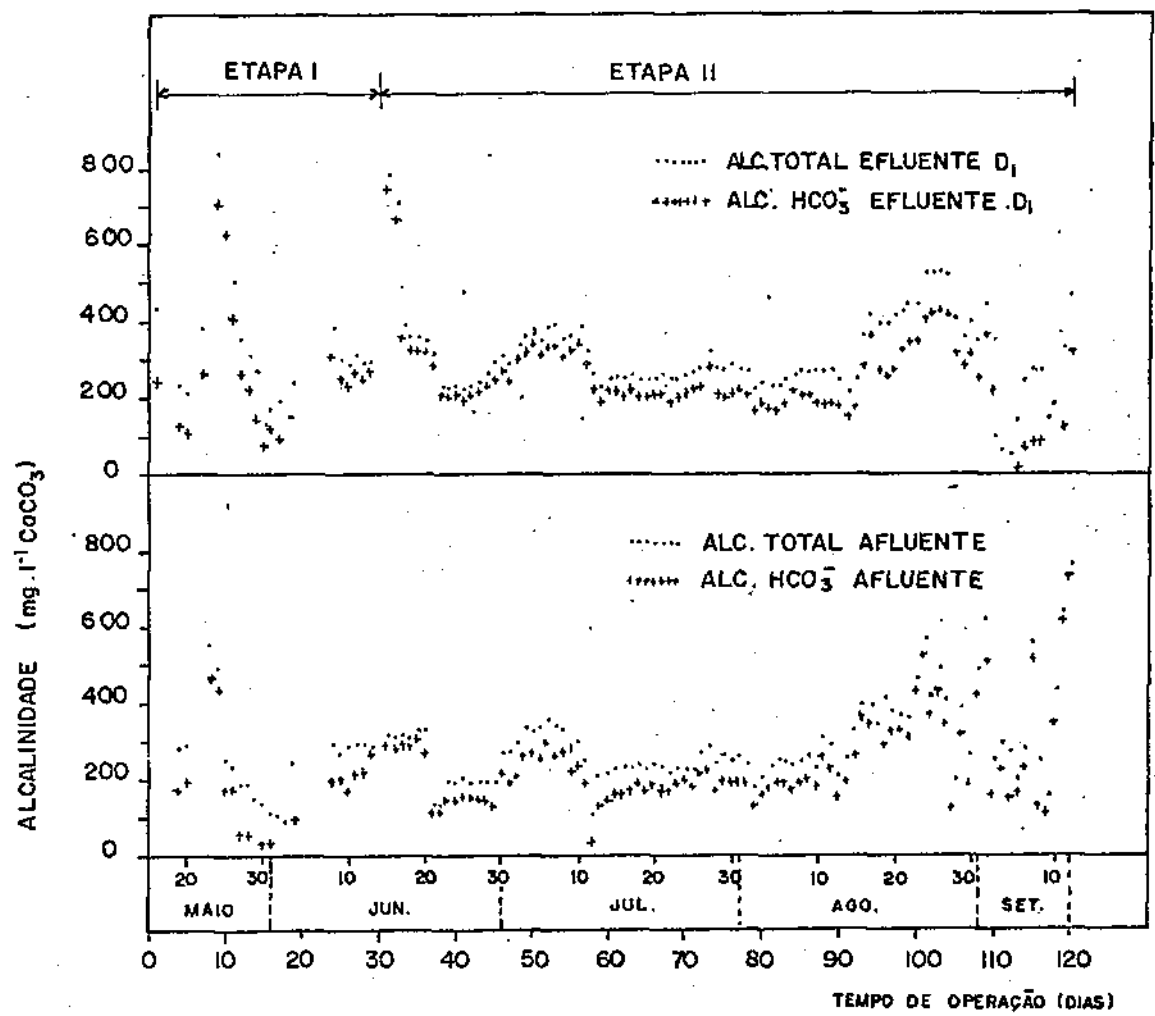


FIGURA 4.8 - ALCALINIDADE TOTAL E A BICARBONATO (AFLUENTE E EFLUENTE) DURANTE A OPERAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA - D₁.

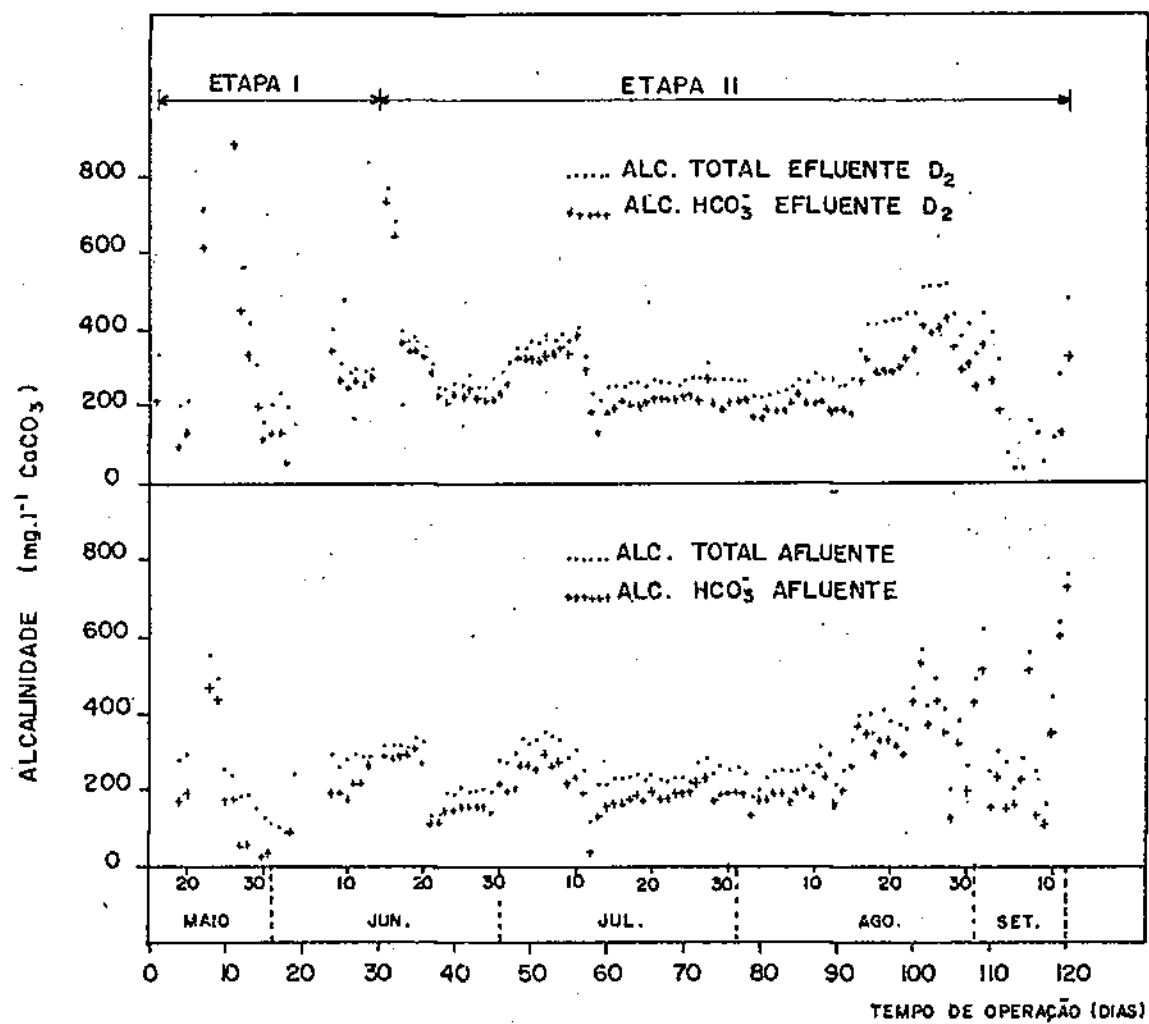


FIGURA 4.9 — ALCALINIDADE TOTAL E A BICARBONATO (AFLUENTE E EFLUENTE) DURANTE A OPERAÇÃO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO CONTÍNUA — D₂.

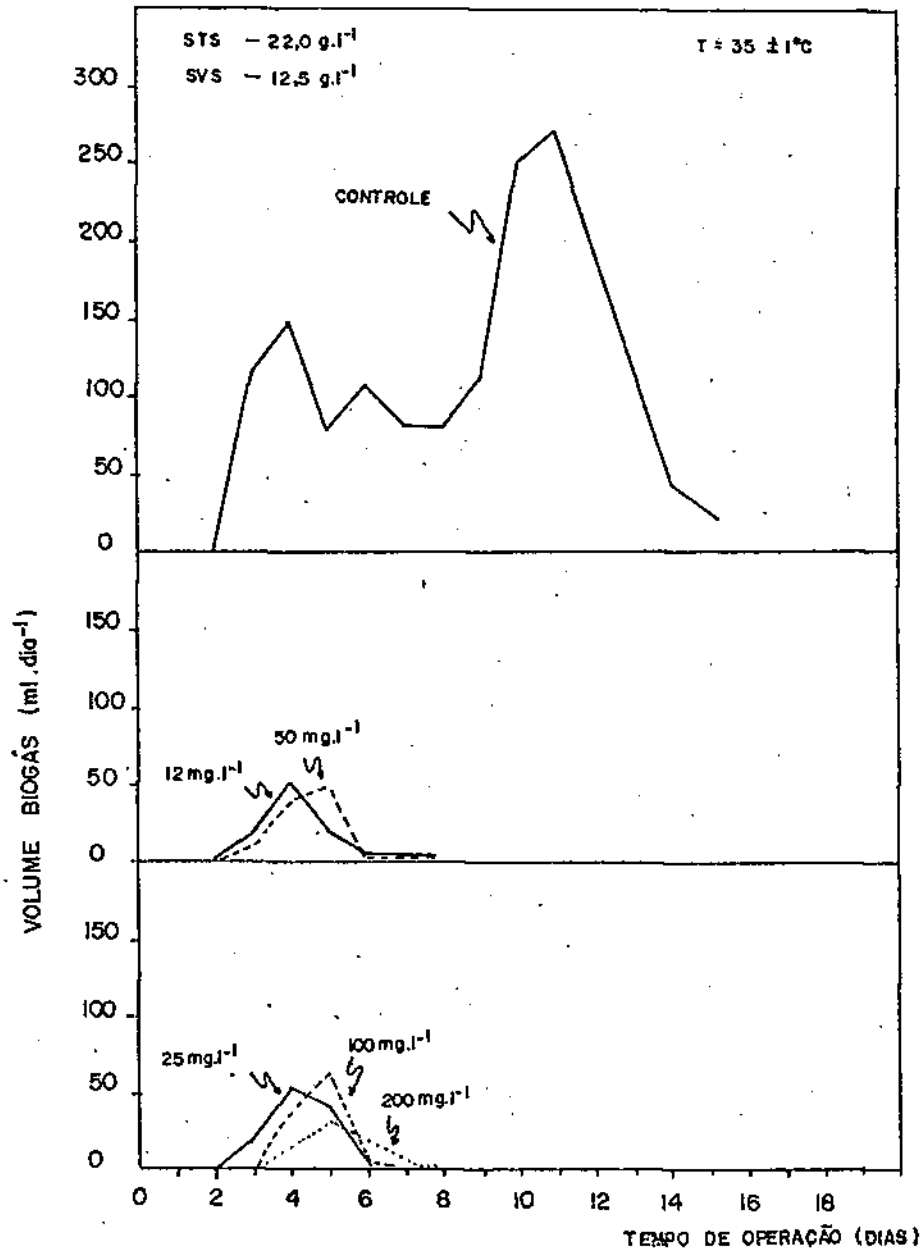


FIGURA 4.10 - PRODUÇÃO DIÁRIA DE BIOGÁS DO LODO ANAERÓBIO EXPOSTO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TCP (200 A 0 mg.l⁻¹) - SISTEMA DE BATELADA (FASE "B").

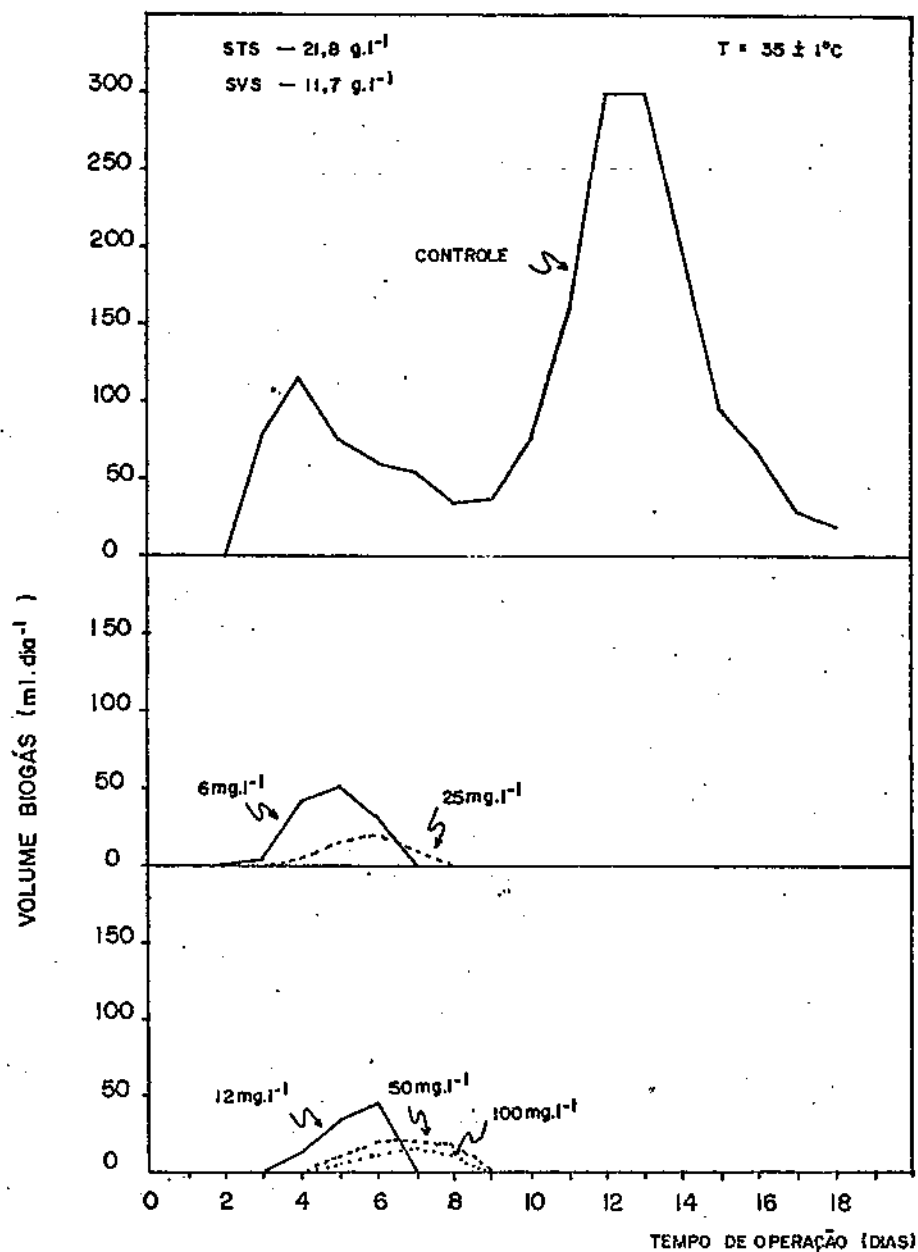


FIGURA 4.11 — PRODUÇÃO DIÁRIA DE BIOGÁS DO LODO ANAERÓBIO EX-
 POSTO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CLORETO DE
 ALILA (100 A 0mg.l⁻¹), SISTEMA DE BATELADA (FASE
 "B").

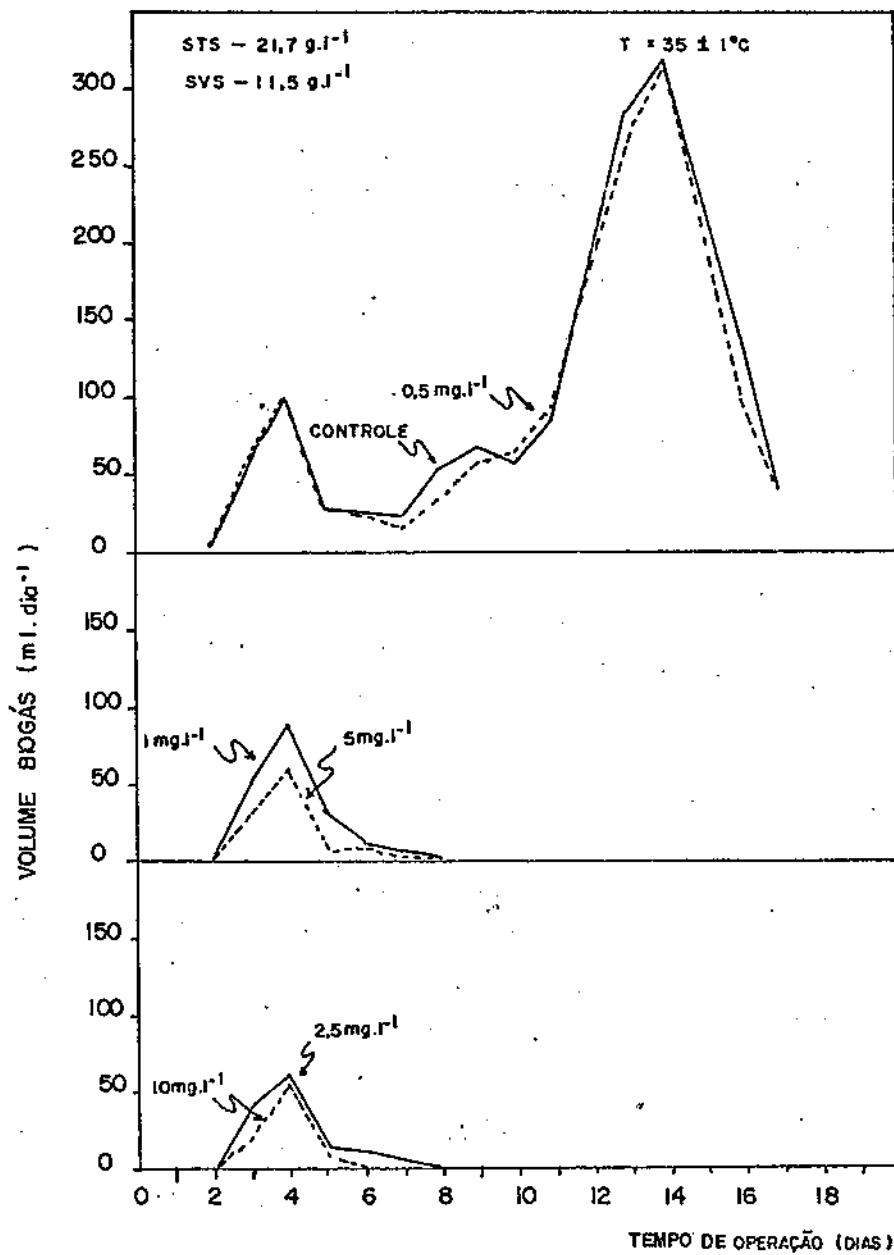


FIGURA 4.12 - PRODUÇÃO DIÁRIA DE BIOGÁS DO LODO ANAERÓBIO EXPOSTO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TCP - (10 A 0 mg.l⁻¹) SISTEMA DE BATELADA (FASE "B")

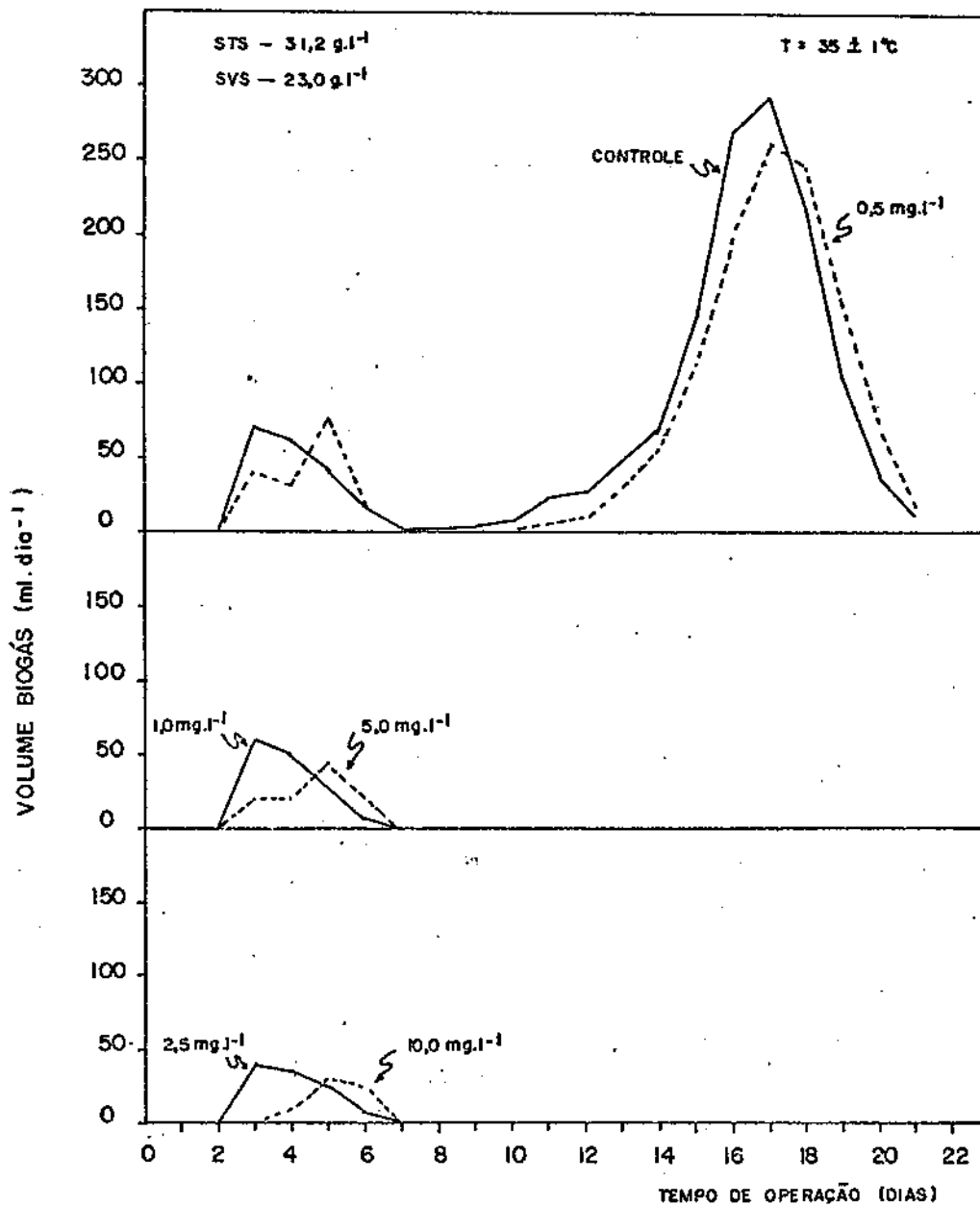


FIGURA 4.13 - PRODUÇÃO DIÁRIA DE BIOGÁS DE LODO ANAERÓBIO EXPOSTO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CLORETO DE ALILA (10 A 0 mg.l⁻¹) SISTEMA DE BATELADA (FASE "B").

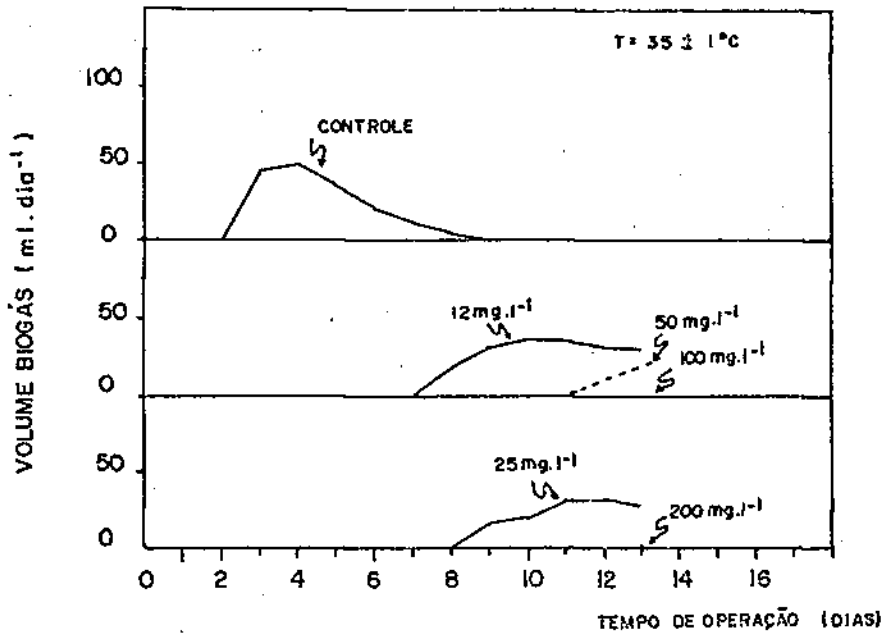


FIGURA 4.14 - PRODUÇÃO DIÁRIA DE BIOGÁS DO LODO ANAERÓBIO PREVIAMENTE EXPOSTO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TCP (200 A 0 mg.l⁻¹) SISTEMA DE BATELADA (FASE "B").

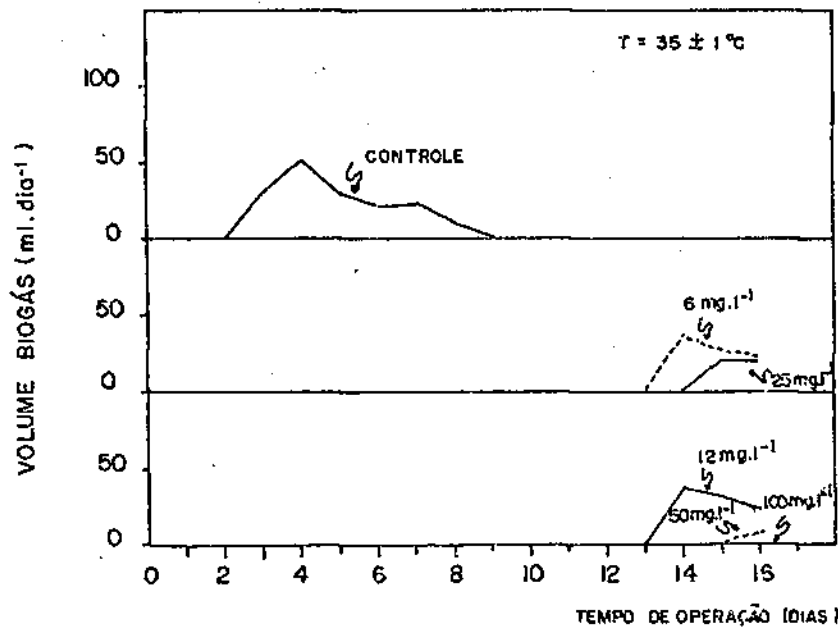


FIGURA 4.15 - PRODUÇÃO DIÁRIA BIOGÁS DE LODO ANAERÓBIO PREVIAMENTE EXPOSTO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CLORETO DE ALILA (100 A 0 mg.l⁻¹) SISTEMA DE BATELADA (FASE "B").

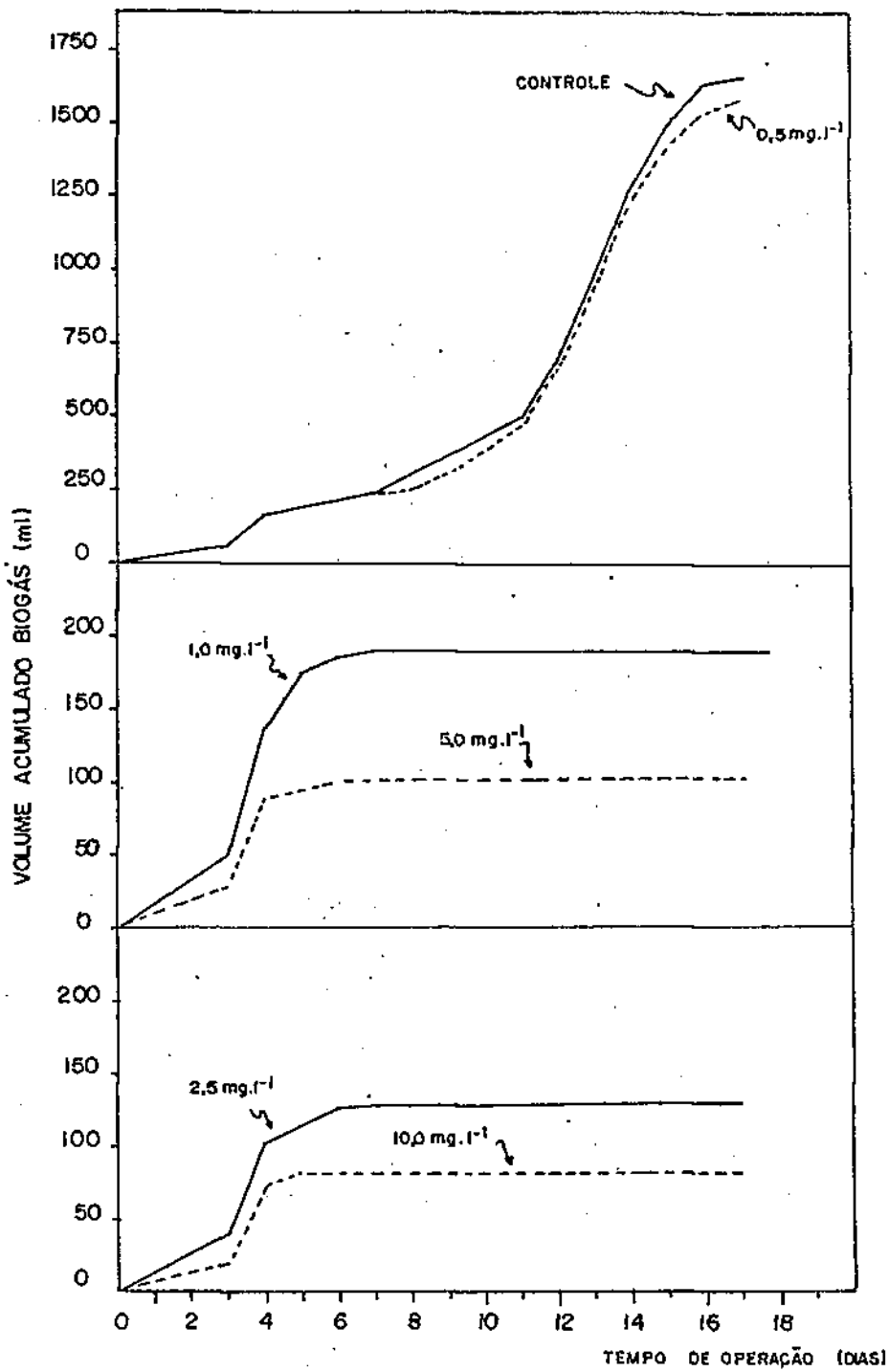


FIGURA 4.16 - PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TCP (10 A 0 mg.l⁻¹) (FASE "B").

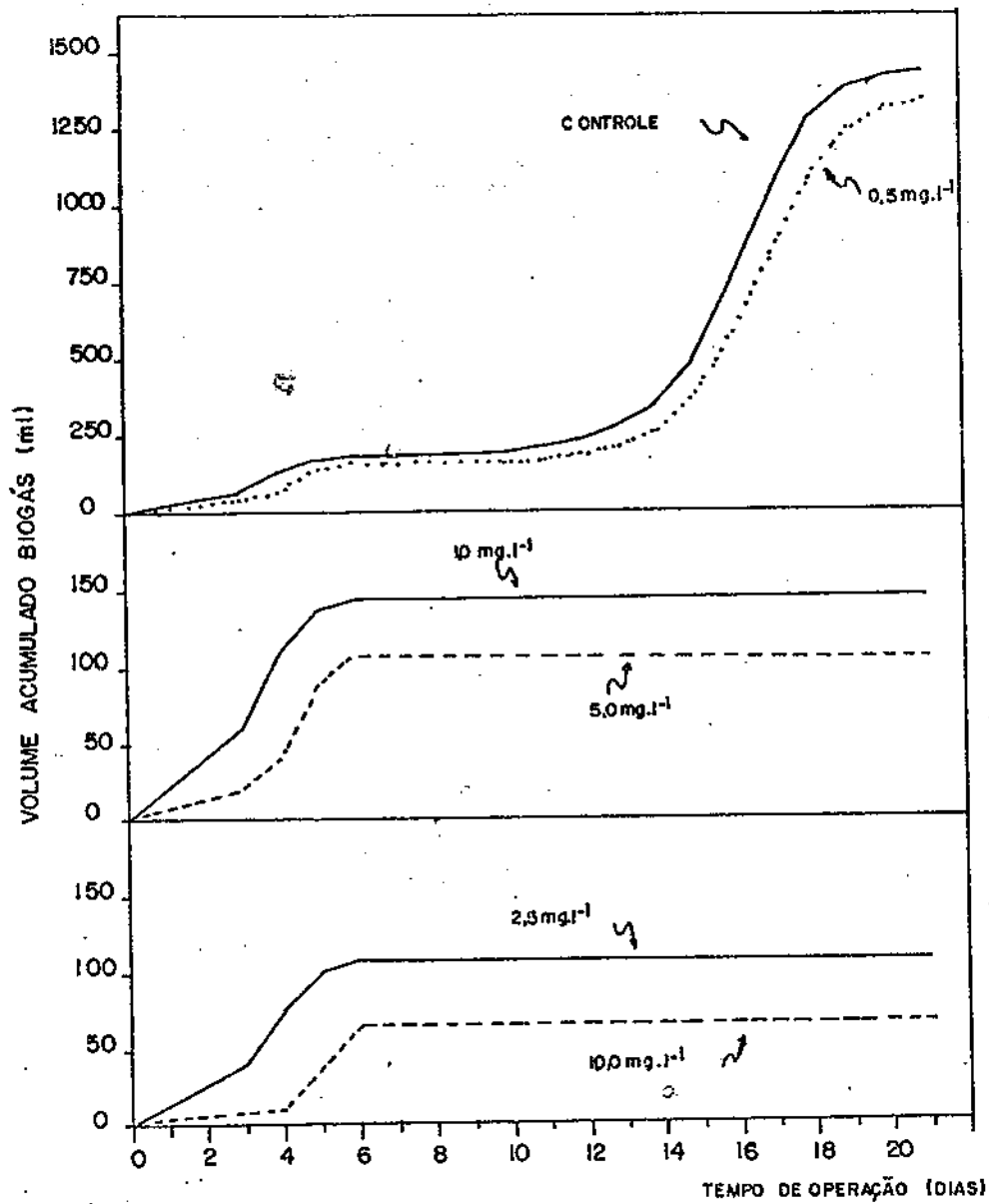


FIGURA 4.17 - PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CLORETO DE ALILA (10 A 0 mg.l⁻¹) (FASE "B").

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - Considerações Gerais

O desenvolvimento deste capítulo se deu na sequência de obtenção dos dados experimentais e apresentação dos resultados.

Na primeira fase do trabalho, Fase "A", operou-se um sistema anaeróbio de alimentação contínua, composto por dois digestores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo, alimentados com substrato sintético. A Fase "A" foi subdividida em duas etapas, Etapas I e II, e teve como objetivo verificar a influência da concentração de cloreto de cálcio (CaCl_2), em equivalente de dureza (CaCO_3), na eficiência de remoção do material orgânico (remoção de DQO) pelo processo anaeróbio.

Na Fase "B", um sistema anaeróbio de batelada foi operado, tendo como objetivo a verificação da sensibilidade do lodo anaeróbio a organoclorados (TCP e cloreto de alila). O parâmetro acompanhado foi a produção de biogás. Variou-se a natureza e concentração do organoclorado inoculado, comparando-se em seguida a produção de gás dos digestores com a do digestor de controle (sem organoclorado).

5.2 - Fase "A" - Operação dos Digestores Anaeróbios de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo

O comportamento dos dois digestores na Etapa I da operação demonstraram sinais de desequilíbrio entre a fermentação ácida e metanogênica, como ficou evidenciada pelos resultados obtidos: (a) eficiência de remoção da DQO relativamente baixa (55 por cento) e irregular; (b) produção de metano sujeita a grandes flutuações; (c) pH oscilando; e (d) teor de ácidos voláteis relativamente alto.

O aparente desequilíbrio pode ser atribuído a duas possíveis causas: (a) inoculação de uma massa de lodo com atividade metanogênica insuficiente para digestão da carga orgânica aplicada; e/ou (b) efeito tóxico dos íons Ca^{++} e Mg^{++} sobre as bactérias metanogênicas. Correspondentemente aumentou-se a massa de lodo inoculado e diluiu-se o afluente com igual volume de água, reduzindo-se assim a dureza pela metade, resultando uma diminuição da toxidez. Depois destas providências iniciou-se a Etapa II.

Na Etapa II a temperatura foi aumentada para 32 a 34°C. A concentração de cloreto de cálcio em equivalente de dureza foi de 4 g.l⁻¹ de CaCO_3 (Figuras 4.1 e 4.2). Esse valor foi considerado referência de partida para a dosagem de cloreto de cálcio. O comportamento inicial dos digestores em termos de eficiência de remoção da DQO mostra ter sido a certada a diluição do afluente; nesse período não havia sinais de inibição devido à presença dos íons Ca^{++} e Mg^{++} .

No período inicial a eficiência da DQO era de 75 por cento, observando-se uma gradual redução na medida que se aumentava a dureza, obtendo-se uma eficiência de 45 por cento para uma dureza de $20 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$, após um período de operação de 80 dias. O aumento adicional da dureza de $25 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$ causou uma redução precipitada da eficiência da remoção da DQO para valores na faixa de 20 por cento, indicando um virtual colapso da atividade metanogênica no digestor.

O aumento da concentração de ácidos voláteis que acompanha a redução de eficiência de remoção da DQO, mostra que as bactérias acidogênicas não são afetadas igualmente pelo efeito tóxico dos íons Ca^{++} e Mg^{++} ; a fermentação ácida continua com boa eficiência. Desse modo, além do efeito tóxico intrínseco dos íons Ca^{++} e Mg^{++} há um efeito secundário que ainda mais desestabiliza a fermentação metanogênica; a redução da atividade metanogênica relativa à atividade de acidogênica resulta no surgimento de ácidos voláteis que reduzem o pH afetando assim negativamente a atividade das bactérias metanogênicas.

Levando-se em consideração todos os dados experimentais das Figuras 4.3 e 4.4, conclui-se que uma dureza de $5 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$ (composto de 55 a 60 por cento de Ca^{++} e 40 a 45 por cento de Mg^{++}) não tem efeito tóxico sobre bactérias metanogênicas. Na faixa de 5 a $20 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$ há um efeito tóxico, resultando numa diminuição da eficiência da fermentação metanogênica e valores acima de $20 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$

causam a virtual cessação da atividade metanogênica.

É interessante observar que o tratamento anaeróbio neste aspecto é mais sensível que o tratamento aeróbio: numa pesquisa paralela o mesmo resíduo foi usado para alimentar um sistema de lodo ativado. Nesse sistema observou-se uma remoção da DQO de 70 por cento, independente da dureza, para valores até $25 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$. Conclui-se que para resíduos com alto teor de dureza o tratamento pela via aeróbia parece ser mais adequado do que pela via anaeróbia.

5.3 - Fase "B" - Efeito das Substâncias Organocloradas

Na Fase "B" da pesquisa procurou-se desenvolver uma técnica que permitisse avaliar a influência da concentração e da natureza de substâncias organocloradas sobre a atividade metanogênica em bateladas de lodo anaeróbio. O parâmetro utilizado para quantificar essa influência foi a taxa e a quantidade de biogás produzido, numa batelada de lodo com substrato padrão e uma determinada concentração de uma substância organoclorada. A técnica usada mostrou-se bastante adequada para quantificar o efeito tóxico das substâncias pesquisadas. Avaliou-se o efeito de tricloropropano (TCP) e cloreto de alila (CA), usando-se dosagens de 0 a 10 mg.l^{-1} dessas substâncias em bateladas com $11,5 \text{ g.l}^{-1}$ SVS de lodo no caso de TCP e $23,0 \text{ g.l}^{-1}$ SVS no caso de CA. Através de observações do desenvolvimento de biogás para diferentes concentrações dos organoclorados foi possível determinar:

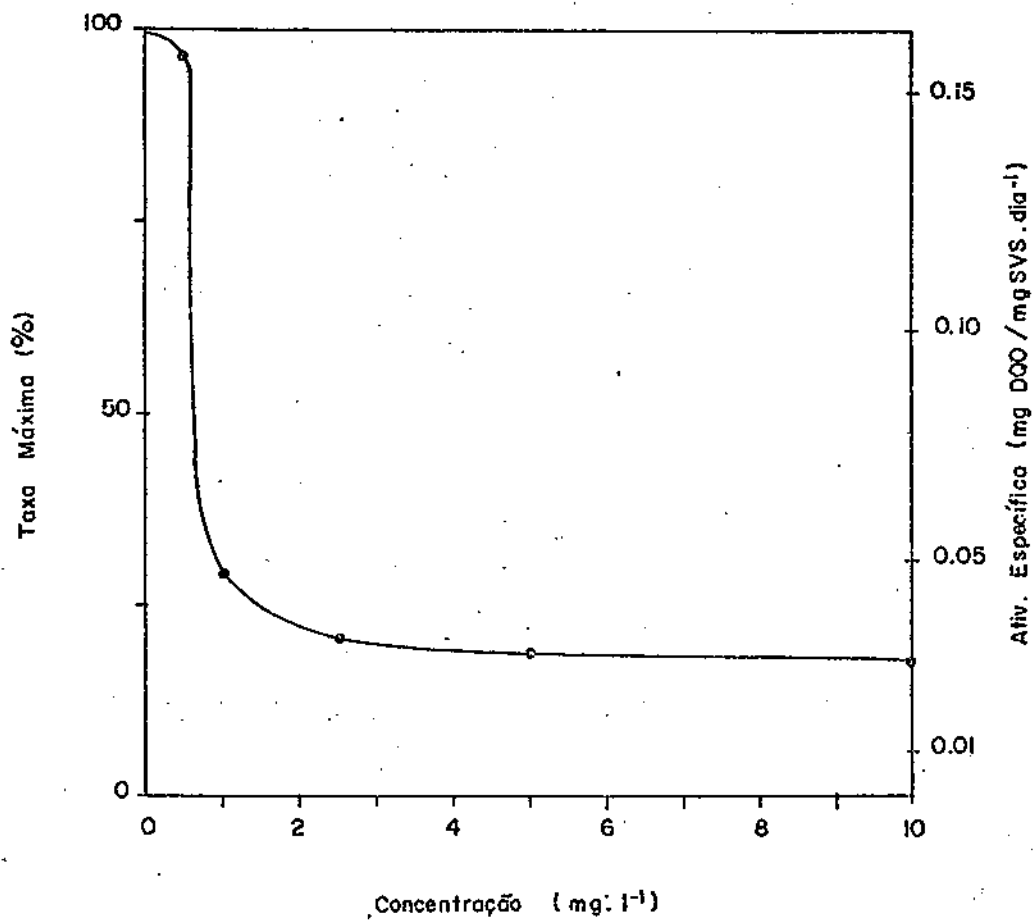


FIGURA 5.1 - Taxa máxima (%) e atividade específica (mg.DQO/mg SVS.dia⁻¹) para concentrações de TCP de 0 a 10 mg.l⁻¹.

(a) taxa máxima de produção de biogás em função da concentração e tipo de organoclorado; e (b) a produção total de biogás para diferentes concentrações e tipos de organoclorados.

Na Figura 5.1 observa-se a taxa máxima de produção de biogás em função da concentração de TCP. Essa taxa máxima foi obtida com auxílio da Figura 4.16, que mostra o volume acumulado de biogás produzido em função do tempo de incubação para diferentes concentrações de TCP. Na escala do lado esquerdo da Figura 5.1 observa-se a taxa máxima relativa de produção de biogás, tendo-se a batelada sem TCP como referência. Na escala à direita observa-se o valor da atividade de metanogênica específica máxima em função da concentração de TCP. O cálculo desse parâmetro é exemplificado em seguida para a batelada sem TCP (concentração TCP = 0). Nessa batelada havia uma taxa de produção máxima em torno de 300 ml.d^{-1} de metano (ver Figura 4.16), enquanto a concentração de lodo era de $11,5 \text{ g.l}^{-1}$ SVS, isto é, havia $0,4 \text{ l} \times 11,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ SVS} = 4,6 \text{ g SVS}$ de lodo na batelada. Sabe-se que $0,4 \text{ l}$ de metano são gerados a partir de 1 g de DQO, de modo que a taxa máxima de produção de $0,3 \text{ l.d}^{-1}$ equivaleria a $0,3/0,4 = 0,75 \text{ g DQO.d}^{-1}$. Desse modo a atividade metanogênica específica era de $0,75/4,6 = 0,163 \text{ mg DQO/mg SVS.d}^{-1}$, indicando que um lodo de atividade média foi usado para os testes.

Calculando-se a atividade metanogênica específica máxima para as outras concentrações, observa-se que o lodo se

torna praticamente inativo (digestão de menos que 0,03 mg DQO/mg SVS.dia⁻¹) quando a concentração de TCP se torna maior que 1 mg.l⁻¹.

A Figura 5.2 é semelhante a Figura 5.1, mas foi elaborada com os dados relativos a cloreto de alila. Nesse caso também observa-se que dosagens maiores que 1 mg.l⁻¹ causam um virtual colapso da atividade metanogênica do lodo.

É interessante observar que numa pesquisa paralela a influência do TCP e CA sobre o lodo ativado (aeróbio) foi testado, verificando-se no caso de TCP uma diminuição temporária da atividade com recuperação rápida para concentrações de até 1000 mg.l⁻¹, enquanto concentrações de CA de até 1000 mg.l⁻¹ não afetaram mensuravelmente a atividade do lodo aeróbio. Conclui-se que lodo aeróbio é muito menos sujeito a influência dos organoclorados que o lodo anaeróbio.

No caso de esgotos industriais nos quais se prevê o surgimento de organoclorados com uma concentração superior a 1 mg.l⁻¹, o tratamento anaeróbio poderá ser possível de maneira estável e eficiente quando existe um pré-tratamento eficiente (por exemplo através de dessorção, stripping) que possa garantir que a água residuária lançada no reator anaeróbio tenha um teor de organoclorados inferior a 1 mg.l⁻¹.

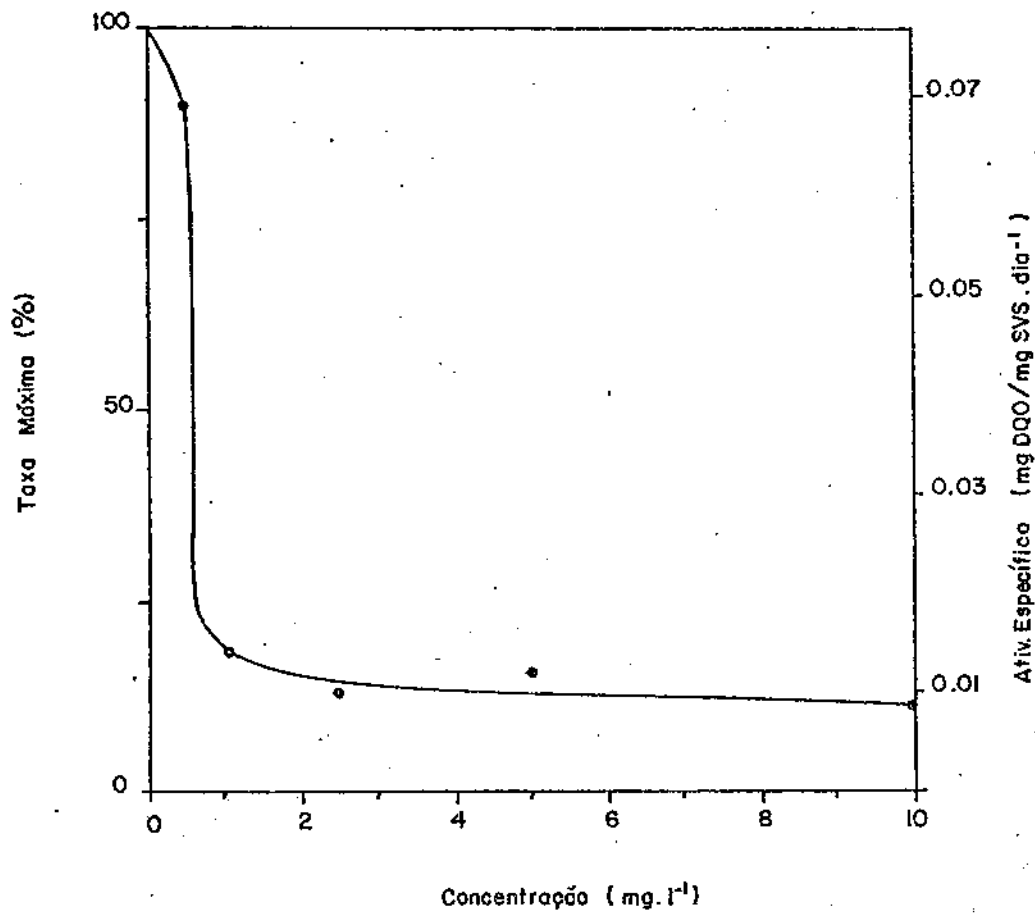


FIGURA 5.2 - Taxa máxima (%) e atividade específica (mg DQO/mg SVS.dia⁻¹) para concentrações de cloreto de alúmina de 0 a 10 mg.l⁻¹.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

- 1 - Soluções salinas derivadas de cal, produzido na região da Borborema, com 55 por cento de cálcio e 45 por cento de magnésio (base molar), foram utilizadas para avaliar o efeito da concentração dos íons sobre a digestão anaeróbia, usando-se digestores de fluxo ascendente com alimentação contínua. Observou-se um efeito tóxico crescente à medida que a concentração aumentava de uma dureza total superior a $5 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$, havendo uma cessão praticamente completa da atividade metanogênica para uma dureza total superior a $20 \text{ g.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$.
- 2 - O efeito tóxico dos íons cálcio e magnésio é muito mais pronunciado sobre as bactérias metanogênicas do que sobre as acidogênicas.
- 3 - Testes sobre a atividade metanogênica de bateladas de lodo anaeróbio, inoculadas com diferentes concentrações de organoclorados (tricloropropano e cloreto de alila), mostraram que há uma severa redução da atividade metanogênica. Tanto a velocidade como o grau de conversão do material orgânico em biogás, diminuem acentuadamente quando a concentração de organoclorados se eleva acima de 1 mg.l^{-1} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, G. K. "Treatment of Strong Effluents by Anaerobic Digestion". University of Newcastle Upon Tyne. U. K., 1986. 20 p.
- ANRAIN, E. "Estudo Sobre a Aplicabilidade de Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo no Tratamento de Efluentes de Fecularia". Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 1983.
- APHA - American Public Health Association. "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", 16th edition. U.S.A., 1985. 1268 p.
- ARTURO, L. H. "Nuevos Avances en el Tratamiento Anaeróbico de las Aguas Negras". Acodal. (123): 5-30, 1985.
- BÄBERE, L. A. de; DEVOCHT, M.; ASSCHE, P. V.; VERSTRAETE, W. "Influence of High NaCl and NH₄Cl Salt Levels on Methanogenic Association". Water Research, Great Britain, 18 (5): 543-8, 1984.
- CAPRI, M. G. & MARAIS, G. V. R. "Anaerobic Filter Treatment of Winne Distillery Waste". University of Cape Town, South Africa, 1974.
- GERBER, A. & VILLIERS, R. H. de. "Preliminary Contract Report on the Anaerobic Digestion of Lime Pit Liquor". Council

for Scientific and Industrial Research National Institute for Water Research, Pretória, R.S.A., Sept. 1986. 41 p.

HAANDEL, A. C. V. "Armazenamento e Tratamento de Despejos Industriais". Trabalho Apresentado no Seminário Nacional Sobre Produção de Energia por Bioconversão: Digestão Anaeróbia. Campina Grande, 1983.

IMHOFF, K. "Manual de Tratamento de Águas Residuárias". Tradução da 26^a Edição Alemã, 1985. Trad. Max Lothar Hess. Ed. Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 1986. 302 p.

JANSSEN, D. B.; SCHEPER, A.; WITHOLT, B. "Biodegradation of 2-Chloroethanol and 1,2-Dichloroethane by Pure Bacterial Cultures". In: Innovations in Biotechnology. Edited by E. H. Houwink & R. R. Van der Meer. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, p. 169-78, 1984.

JERIS, J. S. & McCARTY, P. L. "The Biochemistry of Methane Fermentation Using C¹⁴ Tracers". Proc. 17th Ann. Purdue Industrial Waste Conference. Purdue Univ., p. 292-406, 1962.

LETTINGA, G. "Anaerobic Treatment for Waste-Water and Energy Production". In: Paper for Interamerican Seminar on Biogás. João Pessoa, nov. 1981. 21 p.

LETTINGA, G.; ROERSMA, R.; GRIN, P.; ZEEUW, W. de; POL, L. H.; VELSEN, L. V.; HOBMA, S.; ZEEMAN, G. "Anaerobic Treatment of Sewage and Low Strength Waste Waters". In: Anaerobic Digestion 1981. D. E. Hughes ed. et alii.

Amsterdam, p. 271-91, 1982.

- © LETTINGA, G.; VELSEN, A. F. M.; HOBMA, S. W.; ZEEUW, W.; K LAPWIJK, A. "Use of Upflow Sludge Blanket (USB) Reactor Concept for Biological Waste Water Treatment". Biotechnology and Bioengineering. 22, p. 669-734, 1980.
- MALINA, J. F. & MIHOLITES, E. M. "New Developments in the Anaerobic Digestion of Sludges". In: advances in Water Quality Improvement Water Resources Symposium nº 1. Ed. by Earnest F. Gloyna & W. Wesley Eckenfelder. Univ. of Texas, p. 355-79, 1968.
- McCARTY, P. L. "The Methane Fermentation". In: Principles and Applications of Aquatic Microbiology. Edited by H. Heukelekian & N. C. Dondero. New York, P. 314-43, 1964.
- McCARTY, P. L. & KUGELMAN, I. J. "Anaerobic Waste Treatment Fundamentals Part Three: Toxic Materials and Their Control". Proc. 19th Ind. Waste Conf. Purdue Univ., p. 667-86, 1965.
- MIGNONE, N. A. "Anaerobic Digestion of Municipal Wastewater Sludges". U. S. Environmental Protection Agency. Ohio, U.S.A., Mar. 1978. 49 p.
- MUNN, J. I. "Carcinogênicos Dietéticos do Meio Ambiente e seus Riscos". In: Meio Ambiente e Câncer. T. A. Queiroz, Editor & CNPq. São Paulo, p. 57-70. 1983.
- RUOCCO JÚNIOR, J.; AIBA, C. J.; HOKAMA, P. C.; PIRES, J. M.; MENDES, C. A. "Identificação de Poluentes Orgânicos". Am

biente: Revista CETESB de Tecnologia. CETESB. São Paulo, 1(3): 147-9. 1987.

SILVA, M. O. S. A. "Análises Físico-Químicas para Controle das Estações de Tratamento de Esgoto". CETESB. São Paulo, 1977.

SOUZA, M. E. "Problemática da Digestão Anaeróbia dos Resíduos Industriais". Trabalho apresentado no I Simpósio Latino Americano sobre Produção de Biogás a Partir de Resíduos Orgânicos. São Paulo, Dez. 1982.

SOUZA, M. E. de. "Fatores que Influenciam a Digestão Anaeróbia". Revista DAE. São Paulo, 44(137): 88-94, Jun. 1984.

SOUZA, M. E. & VIEIRA, S. M. M. "Métodos Analíticos para o Acompanhamento da Biodigestão". Trabalho Apresentado no Encontro Técnico promovido pela EMBRAPA. Coronel Pácheço - MG., Maio, 1981.

SPEECE, R. E. "Toxicity in Anaerobic Digestion". Presented at Fourth Int'l Symposium on Anaerobic Digestion. China, Nov. 1985. 14 p.

VARGAS, C. & AHLERT, R. C. "Anaerobic Degradation of Chlorinated Solvents". Journal Water Pollution Control Federation. U.S.A., 59(11): 964-8, Nov. 1987.

WPCF - Water Pollution Control Federation. "Removal of Hazardous Wastes in Wasterwater Facilities - Halogenated Organics". Manual of Praticce No. FD-11. U.S.A., 1986. 111 p.

YANG, J. & SPEECE, R. E. "Effects of Engineering Controls on Methane Fermentation Toxicity Response". Journal Water Pollution Control Federation. U.S.A., 57(12):1134-41, Dec. 1985.

YANG, J. & SPEECE, R. E. "The Effects of Chloroform Toxicity on Methane Fermentation". Water Research. Great Britain, 20(10): 1273-9, 1986.

* ZEIKUS, J. G. "Microbial Intermediary Metabolism in Anaerobic Digestion". In: Anaerobic Digestion 1981. D. E. Hughes ed. et alii. Amsterdam, p. 23-35, 1982.