

NUNO JOSÉ MACHADO DA SILVA RIBEIRO

ESTUDOS DINÂMICOS DO PROCESSO DE DIGESTÃO
ANAERÓBIA COM VISTA AO DESENVOLVIMENTO
DE UM SISTEMA INTELIGENTE DE SUPERVISÃO
BASEADO EM CONHECIMENTO



UNIVERSIDADE DO MINHO

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA BIOLÓGICA

1999

ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA BIOLÓGICA

ESTUDOS DINÂMICOS DO PROCESSO DE DIGESTÃO
ANAERÓBIA COM VISTA AO DESENVOLVIMENTO
DE UM SISTEMA INTELIGENTE DE SUPERVISÃO
BASEADO EM CONHECIMENTO

Tese de Mestrado em Tecnologia do Ambiente de
Nuno José Machado da Silva Ribeiro

Orientador

Eugénio Manuel de Faria Campos Ferreira

Co – Orientador

Maria Madalena dos Santos Alves

UNIVERSIDADE DO MINHO

1999

.AGRADECIMENTOS

Muitas foram as pessoas cujo contributo directo ou indirecto ajudou à concretização deste trabalho e a quem desejo expressar os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar para os meus orientadores Doutor Eugénio Ferreira e Doutora Madalena Alves, pelos muitos ensinamentos e por toda a amizade e paciência demonstrados desde sempre.

Ao director do Mestrado em Tecnologia do Ambiente, Professor Luís de Melo, pela grande disponibilidade na resolução dos vários problemas.

Ao professor Manuel Mota, por, nas suas aulas de tratamento de águas, me ter metido o “bichinho” da digestão anaeróbia.

À minha “afilhada”, Olga Pires, pela ajuda imprescindível à realização deste trabalho.

Aos colegas que me acompanharam no laboratório, especialmente à Ana Júlia, à Cinoca e ao João Peixoto, pela boa disposição e por toda a amizade demonstradas.

Ao sempre indispensável, Manuel Santos, agradeço todo o apoio técnico e amizade.

À minha mãe, Margarida e irmã, Joana, pelo apoio em todos os momentos, pelas “boleias” e pelos telefonemas durante as “noitadas” no laboratório.

Ao Eng.º Abílio Vilaça por todo o apoio e amizade.

Aos familiares, amigos e colegas de trabalho, pela palavra amiga sempre pronta.

Para finalizar, o reconhecido agradecimento à Universidade do Minho pelas óptimas condições de trabalho e à Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo bolsa concedida no âmbito do programa PRAXIS XXI.

.SUMÁRIO

Com este trabalho pretendeu-se dar os primeiros passos no sentido da criação de um Sistema Pericial Baseado em Conhecimento para o controlo de processos de digestão anaeróbia.

Para tal foi operado um filtro anaeróbio de fluxo ascendente durante **244 dias** alimentado com um efluente lácteo sintético contendo oleato. Este foi monitorizado em termos CQO (carência química em oxigénio) solúvel removido, AGV (ácidos gordos voláteis) e SSV (sólidos suspensos voláteis) à saída, produção de metano, pH e temperatura de operação. O digestor, mesmo com a presença deste ácido gordo de cadeia longa, inibidor, apresentou um bom desempenho com eficiências de remoção acima dos **90%**.

Este sistema foi sujeito a uma série de sobrecargas simulando choques orgânicos por aumento da CQO de entrada de **4000** para cerca de **20000 mgCQO/L**, e choques hidráulicos, por decréscimo do TRH (tempo de residência hidráulica) de **16** para cerca de **3,2 horas**. O objectivo destes ensaios foi não só a determinação do efeito dos choques no desempenho do digestor, mas também o de avaliar a influência do caudal de recirculação. Assim foram utilizadas razões de reciclo de **1,17, 1,74, 2,84 e 6,19** para choques orgânicos e **0,23 e 0,59** nos choques hidráulicos.

Foi evidente o impacto negativo destas sobrecargas sobre o comportamento do sistema atingindo-se, no efluente final, valores mínimos de eficiência de entre os **83%** e os **74%**, para choques orgânicos e valores entre os **77%** e os **54%**, para choques hidráulicos. Os valores de AGV e de SSV aumentaram entre **6 e 8** vezes para os choques orgânicos e entre **2 e 4** vezes para choques hidráulicos.

Embora semelhantes em termos de carga orgânica aplicada, a melhoria do desempenho do digestor era conseguida por aumento do caudal de recirculação no caso dos choques orgânicos e por diminuição do mesmo para os choques hidráulicos.

Estes dados foram incorporados em regras úteis na detecção e resposta a situações deste tipo, que podem ser usadas por num Sistema Pericial Baseado em Conhecimento.

Com este objectivo foi também implementada a aquisição de dados como o pH e temperatura de operação por intermédio do computador e também a manipulação da bomba de recirculação.

.ABSTRACT

The aim of this work was giving the first steps towards the creation of a Knowledge-Based Expert System for the control of anaerobic digestion processes.

For this purpose an upflow anaerobic filter was operated for **244 days** fed with a synthetic dairy wastewater containing oleate. The soluble COD (chemical oxygen demand) removal, the VFA (volatile fatty acids) and the VSS (volatile suspended solids) on the final effluent, the methane production and the operation pH and temperature, were monitored. Even with the presence of the inhibitor long chain fatty acids, the digester had a good performance with removal efficiencies above **90%**.

A series of overloads were applied to this system simulating organic shocks with an increase on the influent COD from **4000** to about **20000 mgCOD/L** and hydraulic shocks with an decrease on the HRT (hydraulic retention time) from **16** to about **3,2 hours**. The objectives of this runs was the evaluation of the reactor performance under shock loads as well as the influence of the recycle flow. Recycle rates of **1,17, 1,74, 2,84** and **6,19** for organic shocks and **0,23** and **0,59** for hydraulic shocks were used.

The negative effect of these shocks on the behaviour of the system was evident with minimum efficiency values between **83%** and **74%**, for organic shocks and between **77%** and **54%**, for hydraulic shocks. VFA and VSS values increased **6** to **8** times for organic shocks and **2** to **4** times for hydraulic shocks.

Though similar in terms of applied organic load, the system's efficiency in organic shocks improved when the recycle flow was increased, and deteriorated when the same action was taken in hydraulic shocks.

This information was used to build useful rules to be used in the detection of these kind of situations as part of a Knowledge-Based Expert System.

The automatic data acquisition of the operational pH and temperature and the automatic control of the recycle flow pump was also implemented having this objective in mind.

ÍNDICE

.AGRADECIMENTOS	i
.SUMÁRIO.....	ii
.ABSTRACT	iii
.ÍNDICE.....	iv
.LISTA DE TABELAS	vi
.LISTA DE FIGURAS	vii
.LISTA DE SÍMBOLOS	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ASPECTOS GERAIS	1
1.2. O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA.....	4
1.2.1. ASPECTOS BIOLÓGICOS	4
1.2.2. CONDIÇÕES AMBIENTAIS	7
1.3. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	11
1.4. EFEITO DO ÁCIDO OLEICO EM DIGESTORES ANAERÓBIOS DE LEITO FIXO.....	15
1.5. PERTURBAÇÕES À OPERAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO	17
1.6. MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	20
1.6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FASES LÍQUIDA E GASOSA.....	20
1.6.2. AQUISIÇÃO DE DADOS	22
1.6.3. MÉTODOS AVANÇADOS DE CONTROLO	25
2. MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.1. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....	33

2.1.1. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	35
2.2. MODO DE OPERAÇÃO.....	41
2.3. SUBSTRATO E INÓCULO	42
2.4. CONTROLO ANALÍTICO DE ROTINA	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1. ARRANQUE DO DIGESTOR ANAERÓBIO	47
3.2. DESEMPENHO DO DIGESTOR QUANDO SUBMETIDO A CHOQUES.....	49
3.2.1. CHOQUES ORGÂNICOS.....	50
3.2.2. CHOQUES HIDRÁULICOS.....	56
3.2.3. USO DE INDICADORES PARA O DIAGNÓSTICO DE CHOQUES.....	63
3.3. CRIAÇÃO DE UM CONJUNTO DE REGRAS PARA O DIAGNÓSTICO DE CHOQUES	65
3.4. AQUISIÇÃO DE AUTOMÁTICAS DE DADOS.....	66
4. CONCLUSÕES	67
.BIBLIOGRAFIA.....	69
.ANEXO A – DADOS EXPERIMENTAIS DA OPERAÇÃO DO DIGESTOR	A.1

.LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Aplicações industriais da digestão anaeróbia na Europa (adaptado de ALVES, 1998).....	3
Tabela 1.2.	Valores típicos dos parâmetros cinéticos das bactérias anaeróbias de acordo com o modelo de Monod (LEMA <i>et al.</i> , 1991).	6
Tabela 1.3.	Parâmetros de operação para os diferentes tipos de reactores anaeróbios (WEINLAND e ROZZI, 1991, LEMA e MENDÉZ, 1997).....	12
Tabela 1.4.	Exemplos de aplicação do filtro anaeróbio de fluxo ascendente à escala industrial (adaptado de ALVES, 1998).....	14
Tabela 2.1.	Dados técnicos do medidor de gás.....	38
Tabela 2.2.	Descrição das condições impostas ao digestor durante cada etapa de operação	41
Tabela 2.3.	Curvas de calibração e limites de detecção na análise dos ácidos voláteis por HPLC.....	45
Tabela 3.1.	Valores médios dos parâmetros operatórios para o estado estacionário de cada uma das etapas de operação do digestor.	48
Tabela 3.2.	Plano de amostragem utilizado nos choques orgânicos.	50
Tabela 3.3.	Plano de amostragem utilizado nos choques hidráulicos.....	56
Tabela A.1.	Parâmetros de operação	A1.1
Tabela A.2.	Ácidos Gordos Voláteis.....	A2.1
Tabela A.3.	Temperatura e pH de operação e produção de biogás	A3.1

.LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de GUJER e ZENDER, 1983)	4
Figura 1.2.	Influência da temperatura na actividade de diferentes microrganismos metanogénicos (VAN DEN BERG, 1977).	8
Figura 1.3.	Configurações básicas de digestores anaeróbios (WEINLAND e ROZZI, 1991)	12
Figura 1.4.	Parâmetros físico-químicos e biológicos de um digestor anaeróbio (adaptado de LEMA, 1991)	20
Figura 1.5.	Métodos de ligação de um transdutor a um computador	23
Figura 1.6.	Painel de controlo de um programa LabVIEW	24
Figura 1.7.	Diagrama de blocos correspondente ao painel de controlo ilustrado na figura 1.7.	25
Figura 1.8.	Estrutura de um sistema pericial integrado (adaptado de SÀNCHEZ <i>et al.</i> 1996).....	30
Figura 2.1.	Representação esquemática da instalação experimental utilizada.	33
Figura 2.2.	Fotografias dos vários elementos da instalação experimental	34
Figura 2.3.	Painel de ligações e dados técnicos do medidor de pH/temperatura.....	35
Figura 2.4.	Esquema da ligação efectuada entre o medidor de pH/temperatura e o computador por intermédio de um conversor RS 485-232	36
Figura 2.5.	Painel de controlo e diagrama de blocos do VI usado para a aquisição dos valores de pH e temperatura.....	37
Figura 2.6.	Esquema representativo do método de funcionamento do detector de pulso e sinal enviado pelo medidor de caudal de gás.....	38
Figura 2.7.	Esquema da ficha de 15 pinos com as ligações efectuada neste trabalho	39
Figura 2.8.	Curva de calibração da bomba efectuada para vários valores de tensão enviados a partir do instrumento virtual programado em LABVIEW	39
Figura 2.9.	Painel de controlo e diagrama do VI de controlo das bombas peristálticas...	40

Figura 2.10. Aparelho HPLC utilizado na determinação de AGVs.....	45
Figura 2.11. Aparelho GC utilizado na determinação da composição em metano do biogás.....	46
Figura 3.1. Evolução dos parâmetros operatórios ao longo do tempo de operação	49
Figura 3.2. Evolução da eficiência de remoção e carga orgânica aplicada média durante a execução dos choques orgânicos	51
Figura 3.3. Variação do teor em sólidos suspensos voláteis e de AGV totais ao longo dos quatro choques orgânicos realizados	52
Figura 3.4. Variação dos AGVs monitorizados no período de execução dos choques orgânicos	53
Figura 3.5. Variação do fluxo de metano, pH e temperatura do reactor, ao longo do tempo de operação, durante a execução de choques orgânicos	54
Figura 3.6. Variação da eficiência média do digestor com a razão de recirculação, durante os choques orgânicos.....	55
Figura 3.7. Evolução da eficiência de remoção e carga orgânica aplicada média durante a execução dos choques hidráulicos.....	57
Figura 3.8. Variação do teor em sólidos suspensos voláteis e de AGV totais ao longo dos dois choques hidráulicos realizados	58
Figura 3.9. Variação dos AGVs monitorizados no período de execução dos choques hidráulicos.....	59
Figura 3.10. Variação do fluxo de metano, pH e temperatura do reactor, ao longo do tempo de operação, durante a execução de choques hidráulicos.....	60
Figura 3.11. Variação da eficiência média do digestor com a razão de recirculação, durante os choques hidráulicos	61
Figura 3.12. Variação da taxa de conversão de metano ao longo do tempo de operação...	63
Figura 3.13. Variação da razão propionato/acetato ao longo do tempo de operação	64

.LISTA DE SÍMBOLOS

AGCL	<i>Ácidos Gordos de Cadeia Longa</i>	
AGV	<i>Ácidos Gordos Voláteis</i>	
B_v	<i>Carga orgânica aplicada ao reactor</i>	ML ⁻³ T ⁻¹
CQO	<i>Carência Química de Oxigénio</i>	ML ⁻³
CQO_e	<i>Carência Química em Oxigénio total à entrada do reactor</i>	ML ⁻³
CQO_s	<i>Carência Química em Oxigénio solúvel à saída do reactor</i>	ML ⁻³
E	<i>Eficiência de remoção solúvel no reactor</i>	
EGSB	<i>Digestor anaeróbio de manto de lamas de leito expandido</i>	
ETAR	<i>Estação de Tratamento de Águas Residuais</i>	
GC	<i>Cromatografia gasosa</i>	
HPLC	<i>Cromatografia líquida de alta eficiência</i>	
K_s	<i>Constante de afinidade para o substrato</i>	ML ³
PTN	<i>Pressão e Temperatura Normais</i>	
Q_r	<i>Caudal de recirculação</i>	L ³ T ⁻¹
r	<i>Razão de reciclo</i>	
r_s	<i>Velocidade de degradação do substrato</i>	T ⁻¹
SBC	<i>Sistemas Baseados em Conhecimento</i>	
SSV	<i>Sólidos Suspensos Voláteis</i>	ML ⁻³
SVT	<i>Sólidos Voláteis Totais</i>	ML ⁻³
TRH	<i>Tempo de Retenção Hidráulico nos digestores</i>	T
TRS	<i>Tempo de Retenção de Sólidos</i>	T
UASB	<i>Digestor anaeróbio de manto de lamas de fluxo ascendente</i>	
VI	<i>Instrumento Virtual</i>	
Y_b	<i>Rendimento em biomassa</i>	
μ_{máx}	<i>Taxa específica máxima de crescimento</i>	T ⁻¹

Notas:

1. Por uma questão de legibilidade, optou-se por capitalizar a letra que designa a unidade *litro*. Assim, o convencional l é substituído por L.
2. As unidades da Carência Química de Oxigénio, que, em rigor, devem ser mgO₂/L ou gO₂/L são substituídas por mg/L ou g/L ou mesmo por mgCQO/L ou gCQO/L.

1. INTRODUÇÃO

1.1. ASPECTOS GERAIS

Em diversos meios naturais tais como sedimentos, fontes termais e sistemas gastrointestinais, ocorre um processo microbiológico que, em condições de ausência de oxigénio, permite transformar a matéria orgânica em metano.

Sendo os tratamentos biológicos de efluentes desenvolvidos a partir de fenómenos que ocorrem na natureza, foram desenvolvidos os chamados digestores anaeróbios que, em ambientes controlados, fazem uso deste processo biológico natural para a eliminação da matéria orgânica poluente.

Historicamente os sistemas anaeróbios foram utilizados para estabilizar materiais de elevada carga orgânica, principalmente lamas produzidas nos tanques de sedimentação de ETAR's. Os sistemas tradicionais tinham períodos de arranque demasiado elevados, tornando-se assim economicamente desaconselháveis para o tratamento de águas com baixas cargas orgânicas (YOUNG e MCCARTHY, 1969).

Estes problemas, associados à dificuldade de operação pelas falhas frequentes no funcionamento, fizeram com que, durante os anos 50 e 60, os sistemas anaeróbios, fossem considerados demasiado dispendiosos (YOUNG e YANG, 1989).

Só quando se começou a perceber a importância do projecto e operação de digestores anaeróbios, a par da evolução do conhecimento da bioquímica microbiana, fisiologia e ecologia do processo, é que este sistema começou a conhecer um maior progresso. Assistiu-se a enormes avanços no desenvolvimento da tecnologia de digestão anaeróbia, nomeadamente com o desenho de reactores de alta carga em que a biomassa é retida por adesão a suportes, granulação ou reciclagem (IZA *et al.*, 1991). Foram assim reduzidas as limitações tradicionalmente referidas para os processos anaeróbios, nomeadamente longos tempos de arranque, longos tempos de retenção hidráulico, sensibilidade a tóxicos e instabilidade (LETTINGA *et al.*, 1980;

ECKENFELDER *et al.*, 1988). A possibilidade de operação com elevado tempo de retenção de sólidos e com reduzidos tempos de retenção hidráulicos favorece a economia do sistema, conferindo-lhe maiores eficiências e maior estabilidade (SWITZENBAUM *et al.*, 1990).

Existem várias referências na literatura às vantagens apresentadas pelos processos anaeróbios em relação aos aeróbios (LETTINGA *et al.*, 1980; OLTHOLF e OLESZKIEWICZ, 1983; ECKENFELDER *et al.*, 1988).

O rendimento biomassa/substrato da biomassa anaeróbia é cerca de 5 vezes inferior ao valor para a biomassa aeróbia, o que reduz as necessidades em nutrientes, bem como a produção de sólidos. Também a obtenção de metano representa uma mais valia, uma vez que este pode ser usado para produção de energia. Assim, do ponto de vista energético, o processo é atractivo, uma vez que não é necessária potência para arejamento, sendo também muitas vezes desnecessária uma agitação mecânica devido aos elevados caudais de gás produzidos. A capacidade da biomassa preservar a sua actividade após longos períodos (vários meses) sem operar, é especialmente importante no caso de efluentes de indústrias sazonais. Outra das principais vantagens deste processo é a tolerância a condições ambientais adversas, tais como baixas temperaturas, < 10 °C, e presença de tóxicos.

Embora actualmente a aplicação do processo de degradação anaeróbia ainda esteja muito centrada no tratamento de efluentes de indústrias alimentares e relacionadas, investigações recentes têm demonstrado que as bactérias envolvidas no processo têm capacidade para degradar uma larga gama de compostos orgânicos recalcitrantes, tais como, compostos aromáticos policíclicos, compostos orgânicos clorados ou ácidos gordos de cadeia longa (AGCL). Desde que se aplique a tecnologia adequada, se proceda a uma aclimatização do consórcio e se mantenham as condições ambientais óptimas, o processo de digestão anaeróbia poderá ser, num futuro próximo, aplicado ao pré-tratamento de qualquer tipo de efluente, industrial ou doméstico, complexo ou não complexo, muito concentrado em matéria orgânica ou muito diluído, numa gama alargada de temperatura, (LETTINGA *et al.*, 1997).

Estima-se que na Europa existam cerca de 2500 digestores anaeróbios para tratar lamas e cerca de 400 aplicados ao tratamento de efluentes industriais, sendo processado anualmente 1 bilião de toneladas de resíduos (WHEATLEY *et al.*, 1997).

Na tabela 1.1 está representada a distribuição das aplicações ao tratamento de efluentes industriais na Europa, por tipo de indústria. Relativamente ao tipo de digestores implantados na Europa para o tratamento de efluentes industriais, verifica-se que a maior parte é do tipo UASB com 41% do número total de unidades, seguindo-se o filtro anaeróbio com 22%, o processo de contacto com 15% e o sistema de mistura completa sem reciclagem com 12%, sendo 10% constituídos por outros sistemas de tratamento (WHEATLEY *et al.*, 1997).

Tabela 1.1. Aplicações industriais da digestão anaeróbia na Europa (adaptado de ALVES, 1998), (dados baseados num total de 330 digestores).

<u>Indústrias alimentares</u>		<u>Indústrias não alimentares</u>	
Tipo de indústria	Número de digestores (% do total)	Tipo de indústria	Número de digestores (% do total)
Destilarias	16,4	Produção de papel	14,5
Refinarias de açúcar	15,4	Farmacêutica	2,1
Processamento de batata	12,1	Química	1,5
Indústria cervejeira	9,7	Têxtil	0,6
Refinarias de amido	7,6		
Lacticínios	4,8		
Matadouros	4,2		
Fermento de padeiro	3,3		
Enlatados	3,3		
Processamento de frutas	2,7		
Refrigerantes	1,5		

Em Portugal não há dados actualizados sobre a implantação da digestão anaeróbia a nível industrial. Embora se saiba da existência de algumas unidades para o tratamento de efluentes da indústria cervejeira e de lacticínios, no relatório elaborado por NYNS (1994) surgem apenas duas unidades aplicadas ao tratamento de efluentes industriais. Existem além disso aplicações no sector agro-pecuário que foram inventariadas por OLIVEIRA MARQUES e DI BERARDINO (1991) sendo o tipo de digestor essencialmente de mistura completa. Referem outros processos que à data estavam em construção, do tipo pistão (“*plug flow*”).

1.2. O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA

1.2.1. ASPECTOS BIOLÓGICOS

Devido à enorme variedade de caminhos metabólicos disponíveis para a comunidade anaeróbia a bioquímica e microbiologia deste processo de degradação são muito mais complexas do que as de processos aeróbios (HENZE e HARREMÕES 1983).

De facto, a degradação anaeróbia da matéria orgânica a metano e dióxido de carbono, envolve uma cadeia sequencial de percursos metabólicos e requer a acção combinada e coordenada de diferentes grupos tróficos de bactérias anaeróbias (ZEIKUS, 1980), sendo possível distinguir pelo menos as seguintes etapas (Figura 1.1):

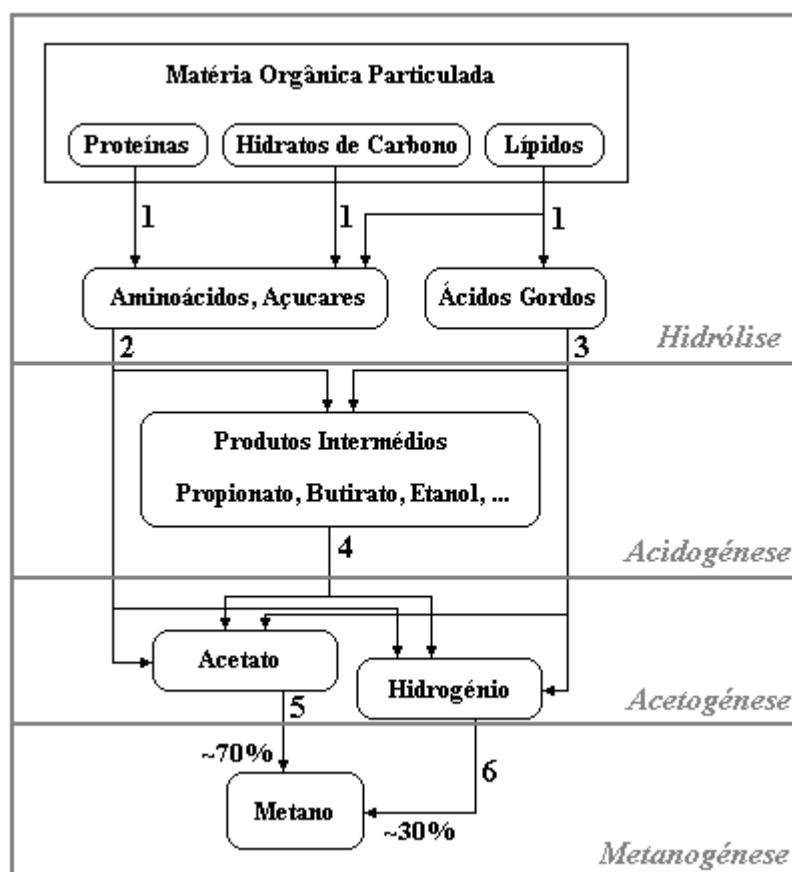


Figura 1.1. Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de GUJER e ZEHNDER, 1983).

(os valores expressos em %, indicam fluxo de substrato na forma de CQO ou equivalente em metano).
 1. Hidrólise de biopolímeros, 2. Fermentação de aminoácidos e açúcares; 3. Oxidação anaeróbia dos AGCL; 4. Oxidação anaeróbia dos produtos intermediários a acetato e hidrogénio; 5. Conversão de acetato a metano pelas bactérias acetoclásticas; 6. Conversão do hidrogénio a metano pelas bactérias hidrogenotróficas.

A *hidrólise* constitui o primeiro passo da degradação anaeróbia, na qual os biopolímeros incluindo proteínas, hidratos de carbono e lípidos são, por meio de enzimas extracelulares, hidrolisados a monómeros, respectivamente aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa.

É normalmente um processo lento, sendo os lípidos, no caso geral, hidrolisados mais lentamente, que as outras macromoléculas (HENZE e HARREMÕES, 1983).

Os monómeros resultantes da hidrólise constituem o substrato do processo fermentativo da *acidogénese*, sendo transportados através da membrana celular para o interior da célula, onde são transformados numa variedade de produtos entre os quais acetato, propionato e butirato.

De modo geral, a população fermentativa representa cerca de 90% da população bacteriana total dos digestores anaeróbios (ZEIKUS, 1980), dependendo o número e a diversidade das espécies bacterianas fermentativas envolvidas no processo largamente da composição do substrato.

O comportamento da fase acidogénica afecta a metanogénese (BRITZ *et al.*, 1994) na medida em que a quantidade de hidrogénio presente no reactor tem um papel preponderante na distribuição dos produtos desta fase do processo. Assim, a uma pressão parcial de hidrogénio inferior a 10^{-4} atm a formação de acetato é favorecida, sendo este o precursor metabólico mais rentável em termos energéticos (MOSEY e FERNANDES, 1984).

As bactérias acidogénicas têm tempos de duplicação curtos (MOSEY, 1983), verificando-se que a fermentação nunca é limitante no processo global da degradação anaeróbia (GUJER e ZEHNDER, 1983) (Tabela 1.2).

A *acetogénese* consiste na transformação dos produtos da fermentação em acetato, dióxido de carbono e hidrogénio por acção das chamadas bactérias sintróficas ou produtoras obrigatórias de hidrogénio (OHPA - *Obligate Hydrogen Producing Acetogens*).

Em condições normais estas transformações são termodinamicamente desfavoráveis, só sendo possíveis com uma contínua remoção de hidrogénio (DOLFING, 1988). Normalmente tal é assegurado pelas bactérias metanogénicas hidrogenotróficas ou, no caso de existir sulfato no meio, pelas bactérias sulfato-redutoras, por meio de um processo vulgarmente designado de “transferência de

hidrogénio inter-espécies” (DOLFING, 1988). Este processo, levado a cabo por uma associação sintrófica de microrganismos produtores de hidrogénio que apenas crescem na presença de outros que consumam esse mesmo metabolito permite tornar a acetogénese termodinamicamente favorável.

A etapa final do processo, a *metanogénese*, responsável directa pela produção de metano a partir de acetato ou hidrogénio, constitui, em muitos casos, o passo controlante do processo (LAWRENCE, 1971). Na tabela 1.2, apresentam-se alguns dados cinéticos de bactérias acidogénicas, metanogénicas e globais.

Tabela 1.2. Valores típicos dos parâmetros cinéticos das bactérias anaeróbias de acordo com o modelo de Monod (LEMA *et al.* 1992)

	μ_{\max} d ⁻¹	Y_b g SSV / g CQO	K_s g CQO / L	r_s g CQO / g SSV.dia
Bactérias Acidogénicas (OHPA)	2,0	0,15	0,2	13,0
Bactérias Metanogénicas (<i>Methanosaeta sp.</i>)	0,16	0,05	0,35	2,0
Bactérias Metanogénicas (<i>Methanosarcina sp.</i>)	0,45	0,05	0,037	9,0
Biomassa Anaeróbia (Valor global de um digestor)	0,1 – 0,45	0,18	0,1 – 1,4	0,5 – 2,5

As bactérias metanogénicas são anaeróbias estritas, requerendo para o seu desenvolvimento um potencial redox entre -250 e -300 mv, possuem coenzimas e cofactores específicos (coenzima F420, F430, coenzima M, Metanopterina e Metanofurano (WOLFE, 1992)) e degradam apenas um número limitado de substratos com baixo número de carbonos, como por exemplo metanol, metilaminas, formato e principalmente acetato e hidrogénio + dióxido de carbono (Figura 1.1). Estas bactérias representam assim o elo mais fraco de toda a cadeia de degradação anaeróbia no que respeita à sua resistência a condições adversas tais como choques orgânicos e hidráulicos e presença de substâncias tóxicas.

As bactérias produtoras de metano são divididas em dois grupos, de acordo com o seu substrato preferencial, sendo designadas por acetoclásticas no caso do acetato e hidrogenofílicas no caso do hidrogénio. As primeiras desempenham um papel fundamental no processo degradando o acetato, principal precursor do metano, ao passo que as hidrogenotróficas controlam o potencial redox do meio, mantendo a concentração de hidrogénio em níveis baixos (MOSEY e FERNANDEZ, 1984), condicionando o processo de acetogénese.

1.2.2. CONDIÇÕES AMBIENTAIS

Um digestor anaeróbio pode ser comparado a um reactor químico onde ocorrem uma série de transformações complexas influenciadas por factores ambientais diversos que urge otimizar de modo a obter um bom funcionamento global do sistema.

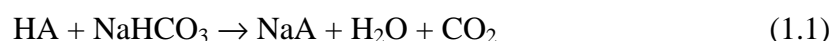
pH e alcalinidade

O pH do meio afecta a taxa de crescimento dos microorganismos, uma vez que influencia o seu metabolismo, nomeadamente no que diz respeito à utilização das fontes de carbono e energia, às reacções de síntese e à produção de metabolitos extracelulares (SAKHAROVA e RABOTNOVA, 1976). Também a morfologia e a estrutura são afectadas, com consequências para os fenómenos de adesão e floculação crucias em digestores anaeróbios (FORAGE *et al.*, 1985).

Sendo o processo de digestão anaeróbia uma sequência de degradações levadas a cabo por grupos distintos de bactérias, é importante saber qual o pH que maximiza a eficiência global do processo. Os diferentes grupos bacterianos apresentam actividade máxima para valores de pH não muito diferentes 7 - 7,4 é óptimo para as bactérias hidrolíticas e acetogénicas, pH 6 é óptimo para as bactérias fermentativas (LEMA e MÉNDEZ, 1988), e para as bactérias metanogénicas, normalmente responsáveis pela cinética global do processo e mais sensíveis a factores ambientais, apresentam um óptimo de pH entre 6,6 e 7,6 (ZEHNDER *et al.*, 1980), considerando-se normalmente esta gama de pH apropriada para o funcionamento do processo de digestão anaeróbia.

O pH do meio influencia a toxicidade do ião amónio (NH_4^+) que, para valores elevados de pH aparece predominantemente na forma não ionizada (NH_3 – mais tóxica) que penetra na membrana celular (MCCARTY, 1964). Os ácidos voláteis e o H_2S também são tóxicos para baixos valores de pH do onde aparecem predominantemente nas suas formas não ionizadas (SÄRNER, 1986, ANDREWS e GRAEF, 1971 penetrando estas nas células, dissociam-se e provocam o aumento da concentração intracelular de hidrogénio cuja extrusão consome ATP, diminuindo a sua disponibilidade para o crescimento e metabolismo (FUKUZAKI *et al.*, 1990).

A produção de ácidos voláteis como produtos intermediários neste processo, pode provocar uma descida acentuada do pH do meio, se este não tiver uma capacidade tampão adequada medida pela alcalinidade do meio. A presença de bicarbonato (tampão mais usado em digestão anaeróbia) ajuda a neutralizar o excesso de AGV segundo a reacção (ROZZI, 1986),



Sendo HA um AGV genérico que se dissocia em A^- e H^+ . Para a maioria dos casos práticos, uma alcalinidade entre 2500 e 5000 mg CaCO_3/L é suficiente para se obter um adequado poder tampão no sistema (GRADY e LIM, 1980).

Temperatura

A temperatura de operação assume também uma grande influência na eficiência do processo de degradação anaeróbia. No que diz respeito à actividade microbiana são normalmente consideradas três gamas de temperatura: psicrófila (>20 °C), mesófila (20-45 °C), termófila (>45 °C) (COATES, 1991).

As bactérias metanogénicas apresentam um crescimento máximo na gama mesófila, para temperaturas entre 30 e 38 °C e na gama termófila entre 49 e 57 °C (figura 1.2).

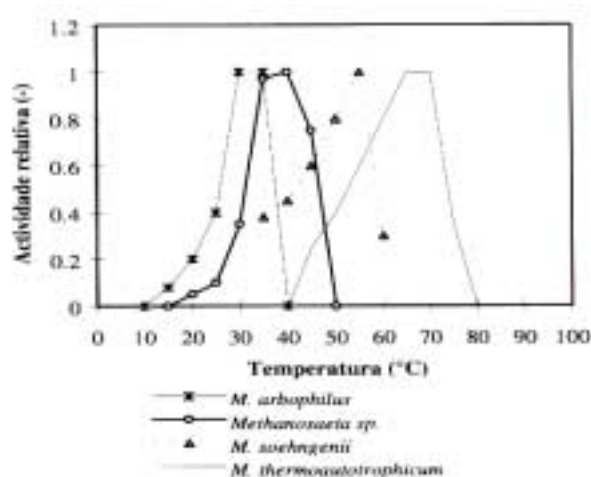


Figura 1.2. Influência da temperatura na actividade de diferentes microorganismos metanogénicos (VAN DEN BERG, 1977)

A escolha da temperatura de operação óptima depende de factores económicos e operacionais, sendo, no entanto, a maior parte dos processos operada a temperaturas mesófilas.

Quando se opera na gama psicrófila a digestão de substratos complexos é limitada pela hidrólise, sendo necessário que a fase de arranque seja realizada a uma temperatura mesófila (SAKINOJA-SALONEN *et al.* 1983). VIRARAGHAVAN e KIKKERI, (1990) constataram que, mantendo todas as outras condições constantes, quanto mais baixa for a temperatura, maior é a sensibilidade a variações no tempo de retenção e menor é a eficiência de remoção para um dado tempo de retenção.

Operando a temperaturas termófilas obtêm-se maiores taxas de remoção uma vez que as estirpes termófilas apresentam uma taxa específicas de crescimento cerca de 2 a 4 vezes superiores (ZINDER, 1988). Esta tipo de operação pode tornar-se especialmente interessante para efluentes produzidos a altas temperaturas (VAN LIER *et al.* 1994). Verifica-se, no entanto que a temperaturas elevadas, a lise celular ocorre rapidamente, diminuindo a resistência ao azoto amoniacal e aos metais pesados (HENZE E HARREMÕES 1983), isto além do tempo necessário para o arranque dos processos ser, em geral mais elevado, havendo maior sensibilidade a variações na carga orgânica ou à presença de tóxicos, tornando o processo instável (PARKIN E OWEN, 1986). HWU (1997), observou que em condições termofílicas o oleato de sódio apresentava uma taxa de degradação superior à observada em condições mesofílicas, mas o índice de toxicidade relativamente à actividade acetoclástica (IC_{50}) era substancialmente menor a temperaturas elevadas (0,35-0,79 mM a 55 °C e 2,35-4,30 mM a 30 °C), tornando difícil a escolha entre os dois processos.

Potencial Redox

A manutenção de condições de anaerobiose estrita é fundamental para o bom funcionamento da biomassa metanogénica, cuja actividade é limitante do bom desempenho de digestores anaeróbios. Torna-se assim necessário manter o potencial redox do meio em valores inferiores a -200 mV, sendo que o potencial redox normal para uma boa digestão anaeróbia ronda os -260 mV, a pH 7.

Nutrientes

Dado que em processos de digestão anaeróbia os rendimentos bacterianos são relativamente baixos, também as necessidades em nutrientes são relativamente pequenas. Sendo normalmente a etapa limitante do processo de degradação anaeróbia, a metanogénese deve ter satisfeitos todos os seus requisitos nutricionais, na perspectiva de assegurar a eficiência e a estabilidade operacionais. Os microorganismos necessitam de ingredientes essenciais para o crescimento, nomeadamente macro e micro-nutrientes (SPEECE, 1983).

Os macronutrientes, azoto, fósforo e enxofre, existem em quantidades suficientes na maioria dos efluentes industriais, tendo LEMA et al. (1992) calculado com base na fórmula química genérica da biomassa anaeróbia e nos seus parâmetros cinéticos uma razão de CQO/N/P de cerca de 443/7/1. Estudos de HENZE e HARREMÕES (1983) indicam um valor de 350/7/1. Quanto ao enxofre, este é necessário à maioria das bactérias metanogénicas por ser um dos elementos presentes na coenzima M, que está envolvida nas reacções de metanogénese. MOUNTFORD e ASHER (1979), indicam concentrações em sulfureto de 10 a 27 mg/L, como óptimas para o crescimento destas bactérias.

Para além dos referidos nutrientes o bom funcionamento do processo anaeróbio requer certos micronutrientes, nomeadamente alguns metais, co-factores essenciais a determinadas enzimas, mas cuja variabilidade é grande conforme a constituição da biomassa.

Inibidores da metanogénese

Como em qualquer outro processo biológico, a digestão anaeróbia pode ser perturbada pela presença de substâncias tóxicas. Assim, determinadas concentrações de certos elementos podem exercer um efeito adverso na eficiência do processo.

O alumínio pode ser tolerado até concentrações de 2500 mg/L (JACKSON-MOSS e DUNCAN 1989), a amónia livre não dissociada é tóxica para concentrações de 0,1-0,2 Kg/m³ (HENZE e HARREMÕES, 1983) e elevadas quantidades de metais como o Cádmio e o Cobre apresentam efeitos indesejados na actividade acetoclástica e sintrófica (LIN 1992). HICKEY *et al.* (1989) referem que a inibição por metais pode afectar a produção de metano, sem implicar uma inibição directa da metanogénese,

mas sim de outros grupos tróficos presentes no consórcio. OLESKIEWICZ e SHARMA (1990) fizeram uma revisão sobre as concentrações estimulatórias e inibitórias dos metais pesados nos processos de tratamento anaeróbio de efluentes. De um modo geral antibióticos, solventes orgânicos, pesticidas e detergentes podem ser tóxicos para a actividade metanogénica (ALVES, 1992).

As bactérias metanogénicas são particularmente susceptíveis a uma larga gama de componentes, no entanto, a situação é bem menos dramática do que era suposto no passado, tendo-se tornado claro que muitos dos compostos tradicionalmente referidos como inibidores, podem ser efectivamente biodegradados por um consórcio anaeróbio adaptado (LETTINGA 1995). Também ALVES (1998) refere que a aclimação da biomassa com lípidos é vantajosa no sentido de desenvolver resistência à toxicidade do oleato de sódio e capacidade de biodegradação deste composto.

1.3. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

A primeira referência à aplicação do processo de digestão anaeróbia data de 1860, num relato do francês LOUIS MOURAS que descreveu a liquefacção da matéria orgânica de um efluente doméstico em condições anaeróbias (FORSTER, 1994). DONALD CAMERON, de Exeter, em Inglaterra, modificou o tanque de MOURAS e deu-lhe o nome de “tanque séptico”, sistema escolhido em 1897 pelo governo local, para o tratamento de todos os efluentes da cidade (BUSWELL e NEAVE, 1930). FAIR e MOORE (1934) deram um novo passo na evolução deste sistema demonstrando a existência de duas gamas óptimas de temperatura, mesofílica e termofílica tendo, em meados dos anos cinquenta, sido introduzida a agitação mecânica por forma a melhorar o contacto entre as bactérias e os resíduos a tratar (FINNEGAN, 1994).

Nos primeiros digestores anaeróbios (denominados de mistura completa), não há retenção de biomassa sendo o tempo de retenção hidráulico (TRH) igual ao tempo de retenção de sólidos (TRS) e da ordem dos 20 a 30 dias. Devido às baixas taxas de crescimento das bactérias anaeróbias a redução do tempo de retenção nestes sistemas aumenta o risco de lavagem (“washout”, em inglês) da biomassa. Este problema é ultrapassado pela utilização dos sistemas com retenção de biomassa, em que a biomassa é mantida no interior do reactor, tornando-se o TRH independente do TRS. A distinção entre os vários processos de alta carga é fundamentalmente devida ao

mecanismo de retenção de biomassa dentro do reactor que pode ocorrer, basicamente, segundo três formas distintas: *granulação*, *recirculação* ou *adesão a suportes fixos ou móveis* (IZA *et al.*, 1991). Na figura 1.3 estão representados os 4 tipos de reactores que se consideram ser representativos das formas de bio-imobilização acima referidas, nomeadamente: reactor anaeróbio de manto de lamas de fluxo ascendente conhecido pelo acrónimo UASB (“*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*”), digestor anaeróbio de leito expandido ou fluidizado, processo de contacto e filtro anaeróbio. São também apresentados na tabela 1.3 parâmetros típicos de operação para cada um dos sistemas.

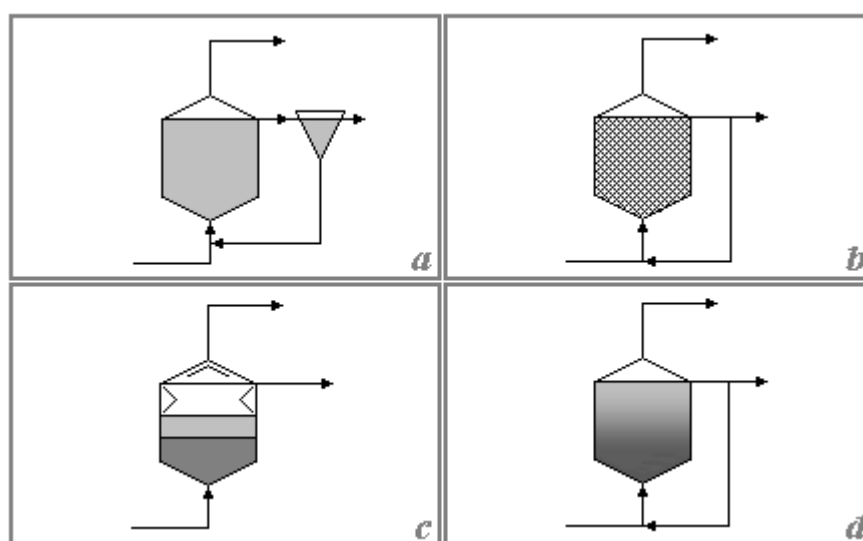


Figura 1.3. Configurações básicas de digestores anaeróbios, *a.* processo de contacto, *b.* filtro anaeróbio, *c.* UASB e *d.* digestor de leito expandido/fluidizado (WEINLAND e ROZZI, 1991)

Tabela 1.3. Parâmetros de operação típica para os diferentes tipos de reactores anaeróbios (WEINLAND e ROZZI, 1991, LEMA e MENDÉZ, 1997)

	Contacto	Filtro Anaeróbio	UASB	Leito expandido/fluidizado
Carga Orgânica (Kg/m ³ .dia)	2-7	20	16	33
CQO in (Kg/m ³)	18	40	20	10
Biomassa (VSS) (Kg/m ³)	5-10	5-20	30-50	10-40

O digestor anaeróbio de leito fixo ou *filtro anaeróbio*, desenvolvido por YOUNG e MCCARTY (1967), consiste basicamente numa coluna contendo um enchimento onde a biomassa se encontra retida por oclusão na matriz ou por adesão ao suporte, podendo esta encontrar-se numa forma floculada ou granular (YOUNG,

1991). Considera-se que a fracção de biomassa aderida desempenha um papel secundário devido à sua baixa concentração relativamente à biomassa total acumulada. No entanto, a adesão proporciona uma imobilização mais estável, sendo mais resistente, quando sujeita a choques hidráulicos ou de tóxicos do que a fracção que se encontra oclusa (SPEECE e PARKING, 1983).

O tipo de suporte é determinante na distribuição entre as referidas formas de biomassa, suportes de plástico normalmente apresentam cerca de 1/3 da biomassa total aderida (DAHAB e YOUNG, 1982, REYNOLDS 1986), apresentando suportes de argila percentagens de adesão do ordem dos 80% (REYNOLDS 1986). As características do enchimento utilizado em filtros anaeróbios são muito variáveis, quer em termos dos materiais utilizados (pedras, tubos de PVC, esponja de poliuretano, argila expandida, anéis plásticos e enchimentos plásticos modulares) (REYNOLDS, 1986, MARQUES, 1988, ALVES *et al.*, 1997), quer em termos da sua disposição no leito, podendo ser do tipo ordenado ou aleatório.

O uso de sistemas de filtros anaeróbios está descrito para uma grande variedade de águas residuais industriais (SPEECE, 1983; BONASTRE e PARIS, 1989; YOUNG e YOUNG, 1991), especialmente de carga orgânica elevada. Por ser um processo com retenção de biomassa, permite aplicar cargas orgânicas bastante superiores às aplicadas nos digestores anaeróbios de mistura completa. O tempo de retenção de sólidos é elevado e o efluente tratado apresenta geralmente baixos teores de sólidos. É um processo particularmente estável podendo suportar choques orgânicos e hidráulicos. Após semanas ou mesmo meses sem ser alimentado, o filtro anaeróbio pode restabelecer rapidamente a sua actividade (YOUNG, 1983).

Associados ao filtro anaeróbio, referem-se normalmente problemas de colmatação do leito, desenvolvimento de canais preferenciais, dificuldade de contacto entre substrato e biomassa e limitações difusionais (YOUNG e MCCARTY, 1967; YOUNG, 1983). A fase de arranque dos reactores anaeróbios é em geral um processo lento (WEILAND, 1987) dependendo da quantidade e qualidade do inóculo, do grau de adaptação da cultura ao efluente, da velocidade de crescimento dos microorganismos e do grau de retenção da biomassa no reactor.

Desde 1972 foram construídas várias unidades à escala industrial, embora poucas dessas unidades estejam documentadas na literatura científica acessível. ROZZI, (1988), estimava a existência, na Europa, de cerca de cinquenta unidades à escala industrial, das quais dois terços de fluxo ascendente. Normalmente são tanques

cilíndricos com diâmetros entre 6 e 26 metros e altura entre 3 e 13 metros. A carga orgânica aplicada varia entre 0,2 e 16 kg CQO/m³.dia e o tempo de retenção entre cerca de 12 e 96 horas (YOUNG e YANG, 1989). O tipo de efluente tratado é muito variável, desde o efluente doméstico com uma CQO de 100 a 150 mg/L, a efluentes de destilarias com CQO da ordem de 100000 mg/L. YOUNG e YANG (1989) referem que os parâmetros mais importantes no projecto destes digestores são o tempo de retenção hidráulico, o meio de suporte e a direcção do fluxo.

ALVES (1998), apresenta uma compilação de vários estudos sobre a aplicação do filtro anaeróbio no tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais. Na Tabela 1.5. estão registados alguns exemplos.

Tabela 1.4. Exemplos de aplicação do filtro anaeróbio de fluxo ascendente à escala industrial
(adaptado de ALVES 1998).

Tipo de Substrato	T (°C)	Características do leito	CQO entrada (g/L)	Carga Orgânica (kgCQO/m ³ d)	TRH (h)	Eficiência (%)	Referência
Efluente de refinaria de açúcar	-	2*2700 m ³	-	15 - 20 (CBO)	24	70 - 80	Referido em COLLERAN <i>et al.</i> , 1983
Efluente de destilaria de rum	35	13200 m ³ , plástico, fluxo descendente	80 - 105	8,9	187	-	SZENDRY, 1983
Efluentes com produtos químicos	35	2000 m ³ 98m ² /m ³ ε = 95%	10 - 30	4 - 2	96 - 34	80 - 95	YOUNG e YOUNG, 1991
Efluente de processamento de milho e ervilha	20-45	300 m ³	17 - 25	6 - 6,5	74 - 65	73	BORTONE e PICCININI, 1988
Efluente doméstico	15-25	56 m ³ anéis de Pall 90 mm	100 - 150 (CBO)	0,1 - 1,2	12 - 18	50 - 71	HARRIS <i>et al.</i> , 1985
Efluente de indústria farmacêutica	35	6400 m ³	12	8 - 12	24 - 36	75 - 85	KATZEL, 1981

Têm sido propostas outras configurações tais como filtros anaeróbios de duas etapas, separando a acetogénese e a metanogénese (YOUNG e YOUNG, 1988) e reactores do tipo híbrido, que podem ser considerados como uma fusão entre o filtro anaeróbio de fluxo ascendente e o digestor de manto de lamas (UASB) (REYNOLDS e COLLERAN, 1986).

1.4. EFEITO DO ÁCIDO OLEICO EM DIGESTORES ANAERÓBIOS DE LEITO FIXO

Os lípidos são constituintes importantes da matéria orgânica presente em efluentes, quer domésticos, em concentrações de 40-100 mg/L (FORSTER, 1992, QUÉMÉNEUR e MARTY, 1994), quer em efluentes industriais provenientes por exemplo das indústrias de laticínios, refinarias e matadouros onde aparecem em concentrações muito mais elevadas (RINZEMA, 1988).

Em digestores anaeróbios, a hidrólise de lípidos é rápida favorecendo a acumulação dos ácidos gordos de cadeia longa (AGCL) que mantêm cerca de 95 % da carga orgânica original. Destes o mais abundante em efluentes é o ácido oleico (KOMATSU *et al.*, 1991), sendo também um dos mais tóxicos (GALBRAITH *et al.*, 1971), daí o facto de neste trabalho se ter utilizado o *oleato de sódio* como modelo de ácido gordo de cadeia longa.

O facto de a pH neutro os AGCL se encontrarem na forma ionizada leva a que seja frequente designá-los por essa forma pelo que neste trabalho o ácido oleico é também chamado de oleato.

Devido à sua estrutura anfifílica, composta por uma cauda alifática apolar e por uma extremidade carboxílica polar, os AGCL, quando num meio aquoso, comportam-se como detergentes. Devido aos problemas que introduzem nos sistemas de tratamento biológico, procede-se normalmente a uma separação prévia da matéria gorda por métodos físico-químicos, como por exemplo a flotação. No entanto, a fracção lipídica remanescente, na forma emulsionada ou coloidal é ainda prejudicial ao tratamento anaeróbio de efluentes (PERLE *et al.*, 1995).

O mecanismo de degradação destes biopolímeros segue uma via metabólica um pouco diferente do normal sendo hidrolisado a glicerol e a AGCL (HANAOKI, 1981). À semelhança dos outros monómeros resultantes da hidrólise das proteínas e hidratos de carbono, o glicerol segue a via acidogénica, enquanto que os AGCL são degradados via β -oxidação de ácidos gordos.

Os principais problemas associados com o tratamento anaeróbio de efluentes contendo lípidos são:

- Forte inibição das bactérias acetoclásticas e acetogénicas pelos AGCL (ROY *et al.*, 1986; KOSTER e CRAMER, 1987; RINZEMA *et al.*, 1994; HWU, 1997).
- Adsorção de lípidos e AGCL na biomassa, tornando-a flutuante e sujeita a eliminação por lavagem (HWU, 1997).

Há várias referências ao mecanismo de toxicidade dos AGCL, estando este relacionado com a adsorção destes compostos na membrana celular, afectando as funções de transporte e de protecção da célula (DEMEYER e HENDERICKX, 1967; GALBRAITH *et al.*, 1973; RINZEMA, 1988).

ANGELIDAKI e AHRING, (1992) sugeriram que a resposta à adição de lípidos pode depender do grau de adaptação aos lípidos enquanto que a adição directa de AGCL acima de determinada concentração (choque tóxico), pode resultar mais rapidamente na falha do processo. ALVES (1998) concluiu que a exposição da biomassa a lípidos é benéfica no sentido de desenvolver resistência à toxicidade e capacidade de degradação do oleato de sódio, tendo PEREIRA (1998) concluído que a utilização de um inóculo previamente adaptado resulta na diminuição do efeito tóxico dos AGCL.

Além do efeito tóxico causado pela presença de AGCL, a sua adsorção à superfície da biomassa provoca a lavagem da mesma, tendo HWU (1997) concluído que nas condições experimentais em que trabalhou, a flutuação ocorreu antes da inibição, ou seja para menores concentrações. SAYED *et al.* (1987), ao estudarem o tratamento anaeróbio de um efluente com lípidos, notaram uma discrepância entre a remoção de CQO solúvel e a produção de metano, evidenciando assim o processo de adsorção. RINZEMA (1988) concluiu que o principal problema do tratamento anaeróbio, em digestores de manto de lamas, de efluentes contendo lípidos, era a flutuação da biomassa e não o efeito inibitório dos AGCL sobre a população bacteriana. SAM-SOON *et al.* (1991) utilizaram um UASB no tratamento de um efluente sintético contendo oleato como única fonte de carbono e observaram que os grânulos inicialmente inoculados se desintegraram e se encapsularam por uma massa esbranquiçada e gelatinosa.

Tentando solucionar este problema RINZEMA *et al.* (1989) estudaram o efeito da adição de iões Ca^{2+} na operação em contínuo de um UASB alimentado com ácido láurico, tendo verificado que a adição de Ca^{2+} preveniu a inibição, até concentrações do referido AGCL de 1500 mg/L, face aos 100 mg/L inibitórios na ausência de iões cálcio. Também HANAKI *et al.* (1981) constataram que a adição de CaCl_2 numa quantidade cinco vezes superior à estequiometricamente necessária para haver precipitação dos AGCL presentes, eliminava a fase de latência que antecedia a produção de metano na ausência de iões cálcio, em ensaios em reactor fechado.

No entanto, a adição de sais de cálcio diminui o efeito inibitório dos AGCL, mas não previne os problemas de flutuação (HANAKI *et al.*, 1981, RINZEMA, 1988). Num digestor anaeróbio de leito fixo, o meio de suporte actua como um factor físico de protecção contra a lavagem da biomassa, sendo potencialmente atractivo para a retenção da mesma na aplicação a este tipo de efluentes.

Embora haja evidência de que a biomassa granular é mais resistente à toxicidade dos AGCL do que a biomassa dispersa ou floculenta, é também evidente que a granulação e a estabilidade granular são problemáticas no tratamento de efluentes contendo lípidos devido a problemas de lavagem da biomassa (HAWKES *et al.*, 1995; SAM-SOON *et al.*, 1991; Hwu *et al.*, 1997a). ALVES (1998) sugeriu a possibilidade de ser mais vantajoso utilizar biomassa dispersa do que granular no tratamento de efluentes contendo AGCL, devido à maior capacidade de adsorção e maior taxa de degradação de oleato adsorvido. Este último aspecto sugere também a possibilidade de fazer ciclos sequenciais de adsorção-degradação com vantagem sobre um sistema contínuo.

BROUGHTON *et al.* (1998) compararam a digestão de sebo de carneiro, em reactor *batch* agitado, para condições temperaturas de operação de 35°C e 50°C, tendo verificado um melhor desempenho para a gama mesófila com uma mais rápida hidrólise de AGCL e AGV.

A recirculação da biomassa que era arrastada na corrente de saída, que apresenta uma elevada capacidade de biodegradação de oleato, aumentava a eficiência do sistema (HWU *et al.*, 1997b, PEREIRA, 1998), sendo neste trabalho aferido o efeito da razão de recirculação na resposta a perturbações orgânicas e hidráulicas na alimentação.

1.5. PERTURBAÇÕES À OPERAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO

As águas residuais provenientes quer de processos industriais, quer de colectores municipais, é caracterizada pela sua variabilidade, sendo normal a ocorrência de perturbações causadas por alterações pontuais quer na sua composição, quer no seu caudal. De entre estas perturbações, destacam-se as mais frequentes e importantes (LEMA, *et al.* 1991):

- Sobrecargas orgânicas e hidráulicas na alimentação do sistema;
- Aumento ou diminuição da temperatura (choque térmico);

- Aparecimento, na alimentação, ou formação de substâncias tóxicas ou inibitórias;
- Modificação importante das condições físico-químicas, tais como pH, potencial redox ou alcalinidade;
- Alteração das características internas do reactor, como lavagem da biomassa ou colmatação por sólidos.

Choque térmico consiste na súbita diminuição da temperatura de operação do digestor provocada quer por alterações na temperatura do afluente, quer por problemas no aquecimento do reactor. Este decréscimo de temperatura provoca uma diminuição da actividade bacteriana anaeróbia, especialmente na biomassa metanogénica, limitante a todo processo anaeróbio.

Uma vez que provoca um aumento na relação carga orgânica/actividade microbiana, é muito semelhante em termos de efeito a choques orgânicos, dependendo esta semelhança do tipo de reactor, substracto e a gama de temperaturas de operação.

Choque Orgânico resultam de um aumento na quantidade de matéria orgânica ao reactor, podendo corresponder a picos de operação de processos industriais ou de consumos municipais, ou derrames acidentais de produtos nas linhas de efluentes.

Como resultado do aumento da relação carga orgânica/actividade, verificam-se uma série de perturbações no funcionamento do digestor:

- Aumento da concentração em H_2 , devido à impossibilidade dos microrganismos hidrogenofílicos de metabolizar o excesso produzido pelas bactérias acidogénicas.
- Acumulação de AGV, principalmente butirato e propionato, provocando em diminuição da alcalinidade, podendo também provocar uma diminuição do pH. Este efeito combinado provoca uma maior inibição das bactérias metanogénicas criando uma situação em espiral que conduz à falha do digestor.

Para fazer face a este tipo de perturbações deve agir-se sobre a relação carga orgânica/actividade, quer diminuindo a carga orgânica por diluição do afluente por meio de um aumento de recirculação, quer aumentando a actividade da biomassa por adição de lamas ao digestor ou por aumentos na temperatura se não se trabalha no valor óptimo.

Choque hidráulico surgem sempre que se produzem aumentos súbitos no caudal alimentado a um digestor anaeróbio, sendo muitas vezes provocados pela junção de águas pluviais à linha de efluentes, ou por aumentos na produção de águas residuais em períodos de grande consumo de água. No caso de a concentração do

afluente se manter constante a carga orgânica sofre um acréscimo assemelhando-se a situação a um choque hidráulico.

Este tipo de choque provoca a libertação da flora do digestor provocando danos irreversíveis ao seu bom funcionamento. Se o substrato for do tipo polimérico, a hidrólise pode tornar-se o passo limitante, aparecendo à saída do digestor substrato pouco hidrolisado.

Existe a possibilidade de que, por acidente ou por operação defeituosa do sistema, que o afluente contenha compostos prejudiciais para o processo, **choque tóxico**. Dependendo dos efeitos gerados, a inibição pode ser considerada metabólica, fisiológica ou bactericida. Ainda que nos primeiros momentos de choque os efeitos que se observam sejam muito similares, a perda de actividade do sistema e os efeitos a longo prazo são consideravelmente diferentes. Assim os compostos do primeiro tipo causam uma inibição reversível, recuperando a actividade original uma vez que o composto tenha sido eliminado ou que se tenha desenvolvido resistência. Os inibidores fisiológicos mantêm o seu efeito durante algum tempo já que afectam os componentes subcelulares das bactérias, exercendo os agentes bactericidas uma acção irreversível uma vez que causam a morte da flora microbiana.

Uma vez que os seus efeitos se situam principalmente ao nível das etapas acetogénica e metanogénica, as suas consequências são a diminuição da produção de metano e a acidificação do digestor.

Têm sido efectuados vários estudos para aferir a importância destas perturbações no bom funcionamento de uma grande variedade de digestores anaeróbios tratando os mais variados efluentes (ROMLI *et al.*, 1995; FOX, 1996; PULLAMMANAPALLIL *et al.*, 1997).

CHUA *et al.* (1997), estudaram a resposta de um filtro anaeróbio alimentado com um substrato lácteo sintético, a choques hidráulicos. Demonstraram a tolerância do sistema a este tipo de choques, tendo apenas um dos choques, efectuado a uma carga 10 vezes superior ao normal, apresentado sinais evidentes de falha, recuperando, no entanto, a sua eficiência pouco tempo após o choque.

GROBICKY e STUCKEY (1990), estudaram o efeito do aumento da carga orgânica aplicada a de um reactor por compartimentos alimentado com glucose, tendo identificado o formato como indicador de uma boa estabilidade dos sistema quando sujeito a perturbações.

1.6. MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

1.6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES LÍQUIDA E GASOSA

De modo a poder avaliar o desempenho de um digestor anaeróbio, há que dispor de uma série de informação sobre as suas fases líquida/sólida e gasosa. São numerosos os parâmetros físico-químicos e biológicos usados para aferir as condições de funcionamento de um digestor anaeróbio (Figura 1.4).

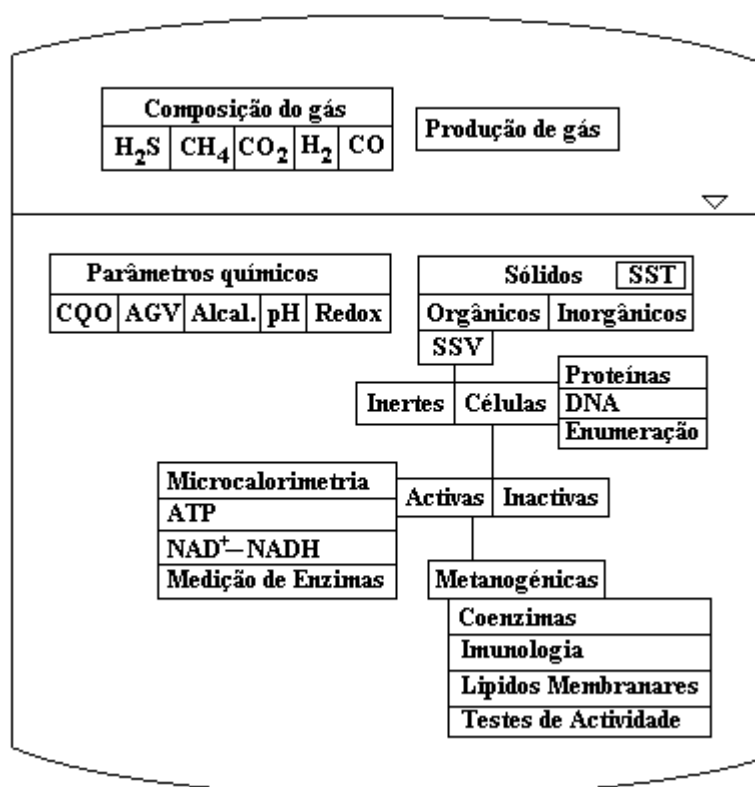


Figura 1.4. Parâmetros físico-químicos e biológicos de um digestor anaeróbio

(adaptado de LEMA *et al.* 1991)

As técnicas tradicionais de monitorização, nomeadamente a análise da carência química de oxigénio, pH, ácidos voláteis, alcalinidade, metano etc, são conhecidas, sendo usualmente utilizados métodos referidos no “*STANDARD METHODS*”. Relativamente aos ácidos voláteis, contudo, convém referir que a utilização de HPLC na substituição da tradicional análise por cromatografia gasosa permite a análise do formato, um intermediário importante em condições de alta carga (GROBICKI e STUCKEY, 1991). A análise por GC não permite a análise do formato, uma vez que

este é utilizado para saturar o gás de arraste ou é misturado com as amostras antes da injeção (ZÁBRANSKÁ e DOHÁNYOS, 1987).

O hidrogénio dissolvido na fase líquida é um importante intermediário no processo, normalmente difícil de quantificar. O facto da sua concentração na fase gasosa ser geralmente muito baixa (10-500 ppm) acrescido da sua baixa solubilidade na água (75 nmol/L para uma concentração no gás de 100 ppm a 35°C), justificam essa dificuldade. No entanto alguns trabalhos referem a utilização de sensores para medição de hidrogénio na fase líquida. PAUSS *et al*, (1988) aplicaram um sensor de hidrogénio usualmente utilizado na indústria química e em reactores nucleares e referem que responde rápida e eficientemente a variações na concentração de hidrogénio dissolvido e que não sofre interferência de outros metabolitos excepto do H₂S que tem tendência a envenenar progressivamente o sensor.

HICKEY e SWITZENBAUM, (1988) referem também a importância da medição de produtos gasosos intermediários, nomeadamente monóxido de carbono (um intermediário na formação de metano a partir do acetato) e hidrogénio, como indicadores do estado metabólico da população microbiana presente. Estes autores referem que a medida em linha destes componentes no gás permite avaliar rapidamente o estado do digestor, permitindo a actuação rápida em caso de sobrecargas orgânicas ou hidráulicas. A detecção destes compostos neste caso foi feita por infravermelhos (CH₄ e CO₂) e por cromatografia gasosa (H₂ e CO). Contudo, KIDBY e NEDWELL (1991) investigaram o efeito de sobrecargas hidráulicas nos níveis de hidrogénio no biogás, para avaliar a utilidade deste parâmetro como alarme indicador de instabilidade. Concluíram que os níveis de hidrogénio só aumentam após a falha irreversível do sistema, limitando a sua utilidade como detector de problemas operacionais.

Apesar de ser uma das mais antigas técnicas instrumentais de análise, a espectrometria de massa apenas recentemente têm sido avaliadas as suas elevadas potencialidades em aplicações biológicas e biotecnológicas (HEINZLE, 1992). A aplicação da espectrometria de massa em bioprocessos é actualmente praticamente restrita à medição da fase gasosa e as aplicações desta técnica na digestão anaeróbia são escassas. SCOTT *et al*, (1983), referem a utilização da medição em linha de compostos voláteis presentes na fase líquida (CH₄, H₂, CO₂ e O₂) por espectrometria de massa usando membranas. DORNSEIFFER *et al*, (1995) estudaram a cinética de degradação de formato a metano usando a mesma metodologia. A aplicação da

espectrometria de massa para análise em linha de voláteis presentes nas fases líquida e gasosa parece apresentar grandes potencialidades. No entanto, esta técnica é dispendiosa e os espectrómetros de massa actualmente existentes no mercado são mais apropriados para medição de gases e líquidos em fermentadores aeróbios de mistura completa, pois os aparelhos funcionam com aspiração de um certo caudal de gás que é, em geral, muito elevado. No caso dos digestores anaeróbios, os caudais de gás dependem das condições operatórias e do volume do reactor e em muitos casos o gás produzido não é suficiente para a análise. De um modo geral considera-se a espectrometria de massa uma técnica potencialmente atractiva para estudos laboratoriais, após a resolução de alguns problemas práticos.

1.6.2 AQUISIÇÃO DE DADOS

Dado que os sensores são os olhos e os ouvidos do sistema de controlo (OLSSON, G. e NEWELL, B., 1999), a aquisição automática de dados afigura-se como a solução ideal para dotar sistemas de tratamento de águas de sentidos permanentemente em alerta. O uso destes sistemas de medição permite a libertação de operadores para outras tarefas, a redução de erros humanos e o tratamento de grandes quantidades de informação.

A aquisição automática de dados é definida como sendo o uso de instrumentação para medir e registar valores de propriedades físicas durante o tempo sem intervenção directa de um operador humano. O baixo custo do hardware permite o uso disseminado deste tipo de sistemas, situando-se o principal entrave ao nível da medição automática de certas propriedades físicas tais como a CQO, a CBO, os AGVs, entre outros.

As propriedades físicas do sistema são medidas com o recurso a uma grande variedade de transdutores e instrumentos laboratoriais. A aquisição de dados provenientes deste tipo de aparelhos por um computador só pode ser feita se lhe forem transmitidos na forma de código binário. Na figura 1.5. são apresentados métodos gerais para a ligação de um transdutor a um computador. Na ligação directa, um sinal na forma analógica, isto é, um sinal gerado pelo transdutor, proporcional à grandeza medida, e numa forma que permita a sua transmissão (na forma de um sinal eléctrico ou pneumático), é convertido ao nível da interface, a um sinal digital legível pelo computador. No caso em que há condicionadores de sinal, os dados são traduzidos (de

corrente para voltagem, por exemplo). Só no caso da utilização de um instrumento de aquisição de dados se pode contar com um sistema auxiliar de armazenamento e transformação de dados.



Figura 1.5. Métodos de ligação de um transdutor a um computador,

a. ligação directa, *b.* com condicionamento de sinal e *c.* usando um instrumento inteligente.

A transmissão da informação digital, codificada na forma de um conjunto de unidades elementares, BITS (BINary digITS), pode ser realizada em série ou em paralelo. A transmissão em paralelo, embora rápida, implica a utilização de vários cabos (oito para dados constituindo um byte, e mais um para referência), aumentando o custo e a possibilidade de ocorrência de erros. Estes são provocados pela diferença de resistência dos vários cabos, uma vez que a cada bit corresponde uma pequena voltagem determinada que lhe confere o valor de 1 ou 0. A transmissão em série reduz a complexidade e o custo do sistema, aumentando a segurança e o alcance do sinal. No entanto, dado que a velocidade de transmissão de um byte implica o envio de um bit de início, oito bits de dados, um bit para comprovar a recepção dos dados e um bit de paragem, o tempo de transmissão é aumentado de uma forma muito apreciável.

Para a comunicação de dados em série foram estabelecidos diferentes protocolos que especificam as características técnicas da ligação.

A ligação RS-232-C, desenvolvida em 1969 pela *Electronic Industry Association* (E.I.A.) e pelos Laboratórios Bell, é actualmente o principal meio de ligação de equipamentos auxiliares a computadores pessoais. Este tipo de ligação é descrito por um padrão do qual constam as características do sinal eléctrico, as características mecânicas da ligação, a descrição funcional do circuito e as interfaces para configurações seleccionadas de sistemas de comunicação.

Tendo sido desenhado para permitir estabelecer uma comunicação entre dois únicos elementos (computador e instrumento de medição), a ligação padrão RS-485, desenvolvida em 1983, apresenta a vantagem de permitir a ligação de vários instrumentos a um cabo principal. Esta ligação combina baixos níveis de ruído com grande capacidade de transmissão de dados e possibilidade de usar cabos muito longos.

É um sistema robusto cuja grande aceitação se deve ao seu carácter fortemente genérico, que apenas necessita de determinar os parâmetros eléctricos da interface, não especificando uma ligação, cabo ou protocolo a utilizar.

Apesar das evidentes vantagens desta ligação, a utilização da ligação RS-232-C no fabrico de computadores pessoais continua a ser a mais utilizada devido ao seu menor preço. No entanto, o uso das duas ligações pode ser efectuado recorrendo a um conversor que transforma os sinais de RS-485 em RS-232-C, permitindo melhores desempenhos. Este conversor é normalmente isolado de correntes externas por um sistema de díodos que minimiza os erros de conversão.

A aquisição final de dados é efectuada com recurso a *software* adequado, sendo o LABVIEW um dos mais amplamente utilizados. Este pode ser executável em ambiente WINDOWS e está perfeitamente integrado para permitir estabelecer comunicação com vários tipos de hardware tais como: GPIB, VXI, RS-232 e placas de aquisição de dados.

Os seus programas recebem o nome de instrumentos virtuais (VIs – *Virtual Instruments*), dado que a sua aparência e operação imitam instrumentos reais embora sejam similares aos programas de linguagens convencionais como C ou BASIC. Um VI é constituído por uma interface interactiva com o utilizador e um diagrama de fluxo de dados.

A interface interactiva com o utilizador recebe o nome de *painel principal* (figura 1.6.), uma vez que simula, no monitor de computador, o painel de um instrumento físico, contendo botões, gráficos e outros elementos de controlo e indicadores, que podem ser accionados pelo teclado ou pelo rato.

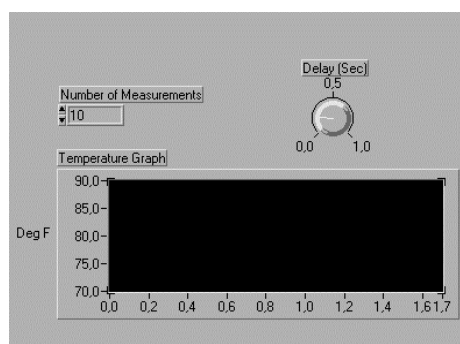


Figura 1.6. Painel de controlo de um programa LabVIEW.

O VI recebe instruções do *diagrama de blocos* (figura 1.7.), uma fonte de dados baseada numa solução pictórica do problema construída em linguagem de programação G. Esta linguagem de programação difere das demais uma vez que se baseia na representação gráfica dos elementos de controlo, aquisição e análise de dados em vez de termos baseados em texto como nas linguagens convencionais.

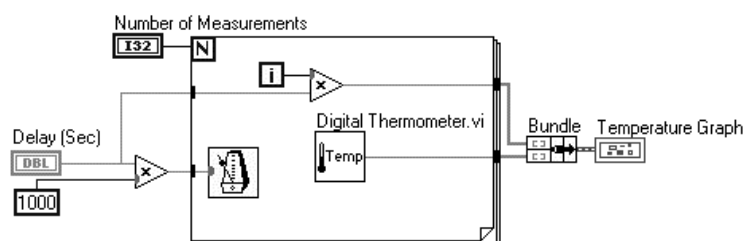


Figura 1.7. Diagrama de blocos correspondente ao painel de controlo ilustrado na figura 1.6.

Os VIs são modulares e hierárquicos podendo ser agrupados em subprogramas com tarefas específicas, integrados num programa principal. Este facto permite a fragmentação de tarefas complicadas numa série de tarefas mais simples. Assim são construídos pequenos VIs para cada subtarefa, combinando-os num diagrama de blocos principal, o que facilita não só a construção do VI principal mas também a detecção de erros. Alguns subVIs executam tarefas comuns a várias aplicações podendo ser reutilizados em trabalhos diversos.

Assim sendo o LABVIEW apresenta-se como uma boa solução para a aquisição, análise e apresentação de dados devido à sua modularidade e facilidade de utilização.

1.6.3. MÉTODOS AVANÇADOS DE CONTROLO

Sendo a estabilidade na operação de digestores anaeróbios particularmente importante devido aos processos complexos de natureza química e físico-química e à lenta dinâmica do sistema, uma desestabilização no seu funcionamento pode conduzir a longos períodos de mau funcionamento do processo antes do regresso ao estado estacionário.

Neste contexto é natural que nos últimos anos se tenha vindo a dar cada vez mais ênfase à operação dos sistemas de tratamento de águas em detrimento do seu projecto e construção.

Deste modo tem sido estudada a aplicação de *sistemas automáticos* de controlo a este tipo de processos biológicos, tendo sido utilizadas diferentes

metodologias de controlo já usadas ao nível industrial, ao controlo de sistemas de tratamento de águas residuais (STEPHANOPOLOUS, 1984; SEBORG, 1989 e ASTRÖM, 1990).

O tipo de sistema mais simples, o controlo por *retroacção* (“*feedback*”), baseia-se na medição directa das variáveis controladas para ajustar as variáveis manipuladas. O objectivo é a manutenção das variáveis controladas nos níveis desejados ou referência (“set points”).

Semelhante a este tipo de sistema, o controlo por *antecipação* (“*feedforward*”) é realizado com medições directas das perturbações por forma a ajustar os valores das variáveis manipuladas.

O controlo *adaptativo*, consiste basicamente num estimador de parâmetros que permite a sua sintonia ao longo do processo, e um algoritmo de controlo. Este sistema tem sido usado em tratamento de águas devido às características não lineares e não estacionárias do processo (DOCHAIN, 1993 e FERREIRA, 1995). RYHINER *et al.* (1992) apresentam uma aplicação deste sistema ao controlo de um digestor anaeróbio de filme fixo tratando soro de leite, sendo usada como variável manipulada o caudal da alimentação. HILBERT *et al.* (1998) comprovaram o bom comportamento de um sistema adaptativo com uma lei de controlo não paramétrica, para a regulação experimental de um digestor anaeróbio.

Com o objectivo de diminuir os tempos mortos entre a actuação e a resposta de um sistema de dinâmica lenta, como é o caso da digestão anaeróbia, foi proposto um sistema de controlo *predictivo* que se realiza em função da evolução prevista do sistema (MORENO, 1994).

Os desenvolvimentos ao nível da automação e da informática fizeram surgir novas ferramentas matemáticas que ampliam de forma importante as possibilidades de controlo do processo.

As denominadas *redes neuronais* (VENKATASUBRAMANIAN *et al.*, 1990, BOSKONIC, 1995) são inspiradas em redes neuronais biológicas sendo constituídas por unidades interrelacionadas, constituindo um conjunto organizado por camadas com ligações por retroacção entre cada camada. Estes sistemas são capazes de tratar relações lineares e não lineares. WILCOX *et al.* (1995) descrevem a aplicação deste sistema na detecção de perturbações induzidas ao processo de digestão anaeróbia de um efluente sintético de uma fábrica de gelados, num digestor filme fixo, baseada na medição da alcalinidade. GUWY *et al.* (1997) comparam o desempenho de uma rede

neuronal e de um controlador por retroacção no controlo da alcalinidade, e consequentemente do pH, num digestor anaeróbio de leito fluidizado tratando um efluente sintético contendo levedura de padeiro. O controlador por retroacção provocou um aumento excessivo na alcalinidade adicionando bicarbonato em demasia o que não ocorreu com a rede neuronal, que assim apresentou um melhor desempenho.

Outra técnica baseada em inteligência artificial que vai assumindo uma importância crescente é a *lógica difusa* (*fuzzy logic* em inglês). Este método baseia-se no uso de regras em detrimento de modelos matemáticos para a representação das variáveis contínuas do processo. A ideia chave desta teoria está em substituir os valores falso (0) e verdadeiro (1) por um gradiente contínuo no intervalo [0,1], permitindo a classificação do valor das variáveis (ex: alto, médio e baixo) que serão usada em regras que permitem a resolução de problemas (PUÑAL, 1999).

BOSCOLO *et al.* (1993) desenvolveram um sistema de controlo baseado na lógica difusa para o controlo de um digestor anaeróbio à escala piloto. GIRALDO-GOMÉZ e DUQUE (1996), desenvolveram um controlador muito simples usando lógica difusa baseado em medições do pH à saída, para realizar o arranque de um digestor à escala laboratorial.

A aplicação conjunta de redes neuronais e de lógica difusa, *redes neuronais difusas*, tem sido estudada (SHIMIZU e YE, 1995) e pretende aliar a capacidade de aprendizagem da primeira com a capacidade de lidar com conhecimento impreciso da segunda. STEYER *et al.* (1997) aplicaram um sistema híbrido de redes neuronais e lógica difusa para diagnosticar o funcionamento de um leito fluidizado. DU *et al.* (1999) utilizaram este sistema para a geração de regras num sistema de lamas activadas a serem utilizadas na abordagem a possíveis problemas operacionais.

Os *algoritmos genéticos* (RENDERS, 1992), tal como as redes neuronais, podem ser comparados a processos biológicos. O algoritmo começa com uma geração aleatória de amostras representativas, sendo codificados num esquema de representação, geralmente em dígitos binários. Se os critérios de optimização são cumpridos pela população em amostra o algoritmo pára, sendo, caso contrário, feita uma selecção de elementos da população para reprodução baseando-se em critérios de ajuste. Esta nova geração é reavaliada segundo os mesmos critérios de ajuste, sendo o processo repetido até que estas se encontrem satisfeitas. Dada a sua robustez, este

sistema é bastante promissor em aplicações híbridas (KARR, 1992), não tendo, no entanto, sido ainda muito utilizado em termos práticos (HAJDA, 1998).

A aplicação destes métodos de controlo automático apresenta bons resultados para operação em estado estacionário. No entanto, dependendo estes sistemas de dados precisos sobre o processo, podem falhar se se produzirem sobre estas alterações nas condições químicas, biológicas ou mecânicas que não possam ser descritas por modelos matemáticos. Por outro lado, a presença de um técnico supervisor para aferir o estado do sistema de controlo, embora necessária, não é sempre possível.

Com o objectivo de ultrapassar essas dificuldades tem sido proposto o uso de *Sistemas Baseados em Conhecimento* (SBC) ou, em inglês, *Knowledge-Based Systems* (KBS).

Um SBC, também conhecido por sistema pericial, é uma aplicação computacional que resolve problemas complicados que de outra forma requereriam grande perícia humana ou cálculos elaborados (STEPHANOPOULOS *et al.*, 1986). O uso deste sistema permite a aplicação de informação qualitativa na gestão de uma estação de tratamento. Por exemplo, o odor do processo pode ser uma indicação preciosa sobre o estado do mesmo. Além disso a presunção de que uma canalização está furada ou que uma válvula está avariada mas ainda a enviar sinal eléctrico, são situações de falhas que podem ser facilmente detectadas pelo SBC. Estes sistemas diferem dos sistemas convencionais acima descritos na medida em que o conhecimento de como os problemas são resolvidos é claramente diferenciado do conhecimento específico do processo. O conhecimento em SBC é normalmente representado na forma de regras do tipo,

SE [um conjunto de condições é verdadeiro]

ENTÃO [certas conclusões podem ser tiradas]

O antecedente (SE) pode representar uma evidência, sintomas ou observações, ao passo que a consequência (ENTÃO) pode ser uma hipótese ou uma acção. Esta é uma forma natural para os peritos representarem o seu conhecimento de como se fazem as coisas, que pode ser facilmente codificada em computador.

MANESIS *et al.* (1998) desenvolveram um sistema simples utilizando lógica difusa e um conjunto de regras de dedução para o controlo de uma estação de tratamento de águas. BOO *et al.* (1998) construíram uma base de conhecimento em PROLOG com o intuito de ser utilizada no controlo e melhoramento da operação de

sistemas de lamas activadas e na formação de novos técnicos. A aquisição de conhecimento envolveu a extracção, transformação e transferência de perícia de várias fontes tais como peritos, operadores, dados experimentais, dados padrão e plantas da instalação.

PULLAMMANAPALLIL *et al.* (1997) testaram experimentalmente um sistema pericial para a supervisão e controlo de um digestor anaeróbio de contacto sem recirculação de biomassa alimentado com glucose. Foram realizados vários tipos de perturbações: sobrecargas e subcargas fracas, médias e fortes e introdução de um tóxico na alimentação do reactor. Comparando as situações sem controlo, com controlo automático por retroacção e com o uso de um sistema pericial, concluiu-se que somente com o último se conseguia restaurar a operação normal do digestor em todos os casos, sendo que o controlo por retroacção falhava na subcarga forte e na adição do tóxico (fenol).

PUÑAL (1999) desenvolveu e testou à escala piloto um SBC aplicado a um sistema híbrido combinando um UASB com um filtro anaeróbio. A base de regras foi implementada em MATLAB, inserido num programa global em VISUAL BASIC, dispondo de um sistema gestor de dados em MICROSOFT ACCESS.

Os SBC têm sido utilizados, entre outros, no diagnóstico, projecto e optimização da operação de estações de tratamento de água, o que, no entanto, dada a grande complexidade destes sistemas com várias unidades de tratamento trabalhando em diferentes condições e com diferentes necessidades, possibilita apenas a resolução de certos problemas tornando-se muito pesada a gestão global de todo o sistema. A melhor maneira de realizar a gestão integrada de todo o sistema de tratamento de água, passando pela avaliação, diagnóstico e supervisão do sistema, e actuação sobre o mesmo, é através de sistemas de *Inteligência Artificial Distribuída*. Estes sistemas são verdadeiras comunidades inteligentes que integram uma série de fontes de conhecimento que interagem para atingir objectivos comuns.

Trabalhos recentes de SÀNCHEZ *et al.* (1996) e de PARASQUEVAS *et al.* (1999) sugerem sistemas periciais integrados, onde se tentam ultrapassar algumas das limitações dos SBC convencionais e dos sistemas de controlo automático. Estes sistemas são constituídos por vários subsistemas interactuantes (módulos) trabalhando em paralelo e distribuídos em três níveis - nível de dados, nível de conhecimento distribuído e nível supervisor (figura 1.8.).

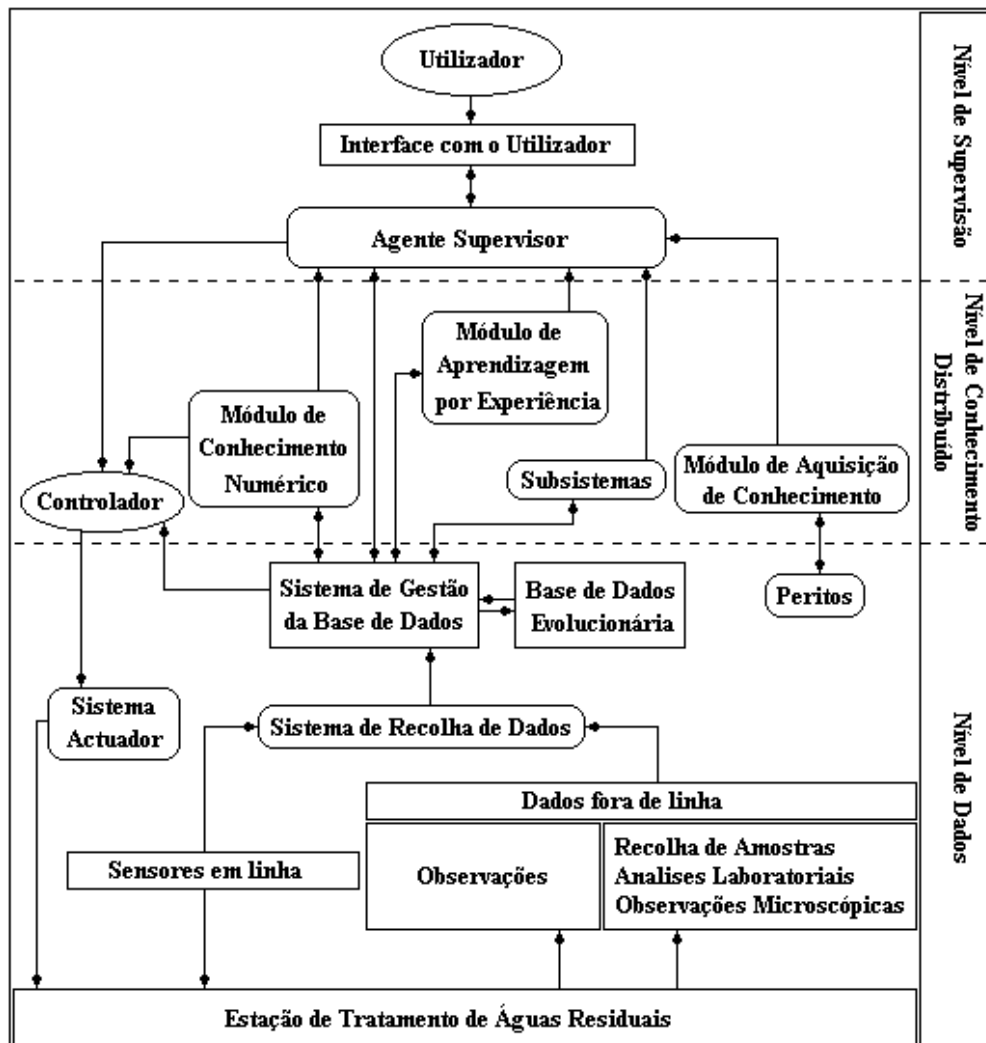


Figura 1.8. Estrutura de um sistema pericial integrado (adaptado de SÀNCHEZ *et al.* (1996)).

É ao *nível de dados* que o sistema recebe toda a informação das várias unidades do processo de tratamento, do afluente e do efluente. Estas informações podem ser introduzidas no sistema via sensores em linha (pH, temperatura, etc.), via análises em diferido (CQO, AGV, etc.) ou mesmo pela observação do estado do sistema (odores, etc.). Estes dados são recolhidos, enviados a um sistema de gestão de dados e distribuídos pelos restantes níveis. A este nível encontra-se também um actuador com a capacidade de receber ordens do módulo controlador e executar alterações no sistema.

É também a este nível que se faz a gestão da *base de dados* do sistema de tratamento, armazenando-se esse mesmo conhecimento numa *base de dados evolutiva*, e fornecendo a informação para níveis superiores. SÀNCHEZ *et al.* (1997), apresenta os resultados obtidos na utilização de dois métodos distintos para o desenvolvimento de bases de dados para a gestão de um sistema de lamas activadas.

O *nível de conhecimento distribuído* recebe e processa as informações ao nível dos seus vários módulos.

O *módulo de conhecimento numérico* contém vários modelos que permitem a simulação de todas as fases do processo de tratamento, estimando também o valor de parâmetros que requerem cálculos (carga aplicada, produção de gás, etc.), sendo capaz de reconhecer leituras erradas ou falta de dados e calcular um valor adequado. Assim, dispondo de valores para todos os parâmetros pode aplicar-se facilmente o sistema de controlo. BONNET *et al.* (1997), apresentaram um modelo dinâmico de um digestor anaeróbio de leito fluidizado. ESTABEN *et al.* (1998) desenvolveram um modelo de balanço de massa para o cálculo do caudal de biogás a partir do caudal e substrato à entrada do digestor. Com o objectivo de ter em consideração a influência dinâmica do pH e temperatura, foi usada lógica difusa e regras de dedução para o cálculo de um coeficiente que modificava os valores da cinética microbiana. O modelo foi validado para um reactor de leito fixo e para um UASB. ROMILI *et al.*, (1995) criaram, fazendo uso do *software* de simulação NIMBUS, um modelo para a previsão do efeito de perturbações para um digestor anaeróbio de duas etapas. Este modelo foi validado experimentalmente no tratamento de um efluente sintético, resultante da diluição de cana de açúcar e adição de nutrientes, submetido a choques orgânicos e hidráulicos.

As estações de tratamento de água são normalmente compostas de várias unidades mais pequenas, assim, nestes sistemas são criados *subsistemas* mais pequenos que contêm os vários KBSs (conjuntos de regras) aplicados à supervisão de, por exemplo, as linhas de água e de lamas (SÀNCHEZ *et al.*, 1997 e PARASQUEVAS *et al.* 1999), ou em subsistemas ainda mais pequenos tais como bioreactores, sistemas de bombas, etc. (BAEZA, 1999).

O historial de casos a que o sistema de tratamento esteve sujeito enriquece o *módulo de aprendizagem por experiência* que, baseado numa biblioteca de casos constantemente actualizada com nova informação e com novos casos que vão ocorrendo (bem ou mal resolvidos), é capaz de propor ao operador soluções para novos problemas. SÀNCHEZ *et al.* (1997) desenvolveram um sistema que a partir de alguns dados iniciais (aprendizagem por observação) evolui, adaptando o seu conhecimento experimental (aprendizagem por experiência) à operação de uma estação de tratamento de águas, resultando num sistema supervisor mais eficaz.

Semelhante a este temos o *módulo de aquisição de conhecimento* que se baseia na aquisição de dados e geração de regras, através de entrevistas a peritos na matéria que muitas das vezes fornecem dados não quantificáveis sobre o processo.

O controlo final da estação é realizado por um *controlador* cujas várias configurações foram já descritas atrás.

É ao *nível de supervisão* que se faz toda a gestão do sistema de controlo, recebendo informação dos outros níveis e fazendo o diagnóstico do estado da estação de tratamento. Se nenhum problema for detectado, o controlo automático normal opera todo o sistema. Em caso de detecção de algum estado anormal o agente supervisor afere o estado do sistema comparando-o com a situação mais próxima verificada no passado. Essa experiência acumulada em conjugação com as regras dos diferentes SBCs é usada para dar uma resposta adequada ao problema. É também a este nível que se faz a interligação com o operador, podendo este ser alertado para problemas quer ao nível da operação do sistema de tratamento quer ao nível da própria aquisição de dados com indicação do estado dos sensores e de outros pontos do sistema de controlo.

BAEZA *et al.* (1999) desenvolveram um sistema de controlo distribuído, baseado no conhecimento em tempo real, usado na supervisão de uma estação piloto de tratamento de água, tendo implementado e validado um sistema de regras para detecção de falhas, manutenção e ciclos nitrificação – desnitrificação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

Foi operado um filtro anaeróbico de fluxo ascendente construído em vidro acrílico de acordo com o ilustrado na figura 2.1. O volume inicial de líquido no digestor foi de aproximadamente 15 L sendo o enchimento do mesmo constituído por anéis de *Raschig* em PVC com 21 mm de tamanho. A área específica do leito era de $249 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e a porosidade de 92 %.

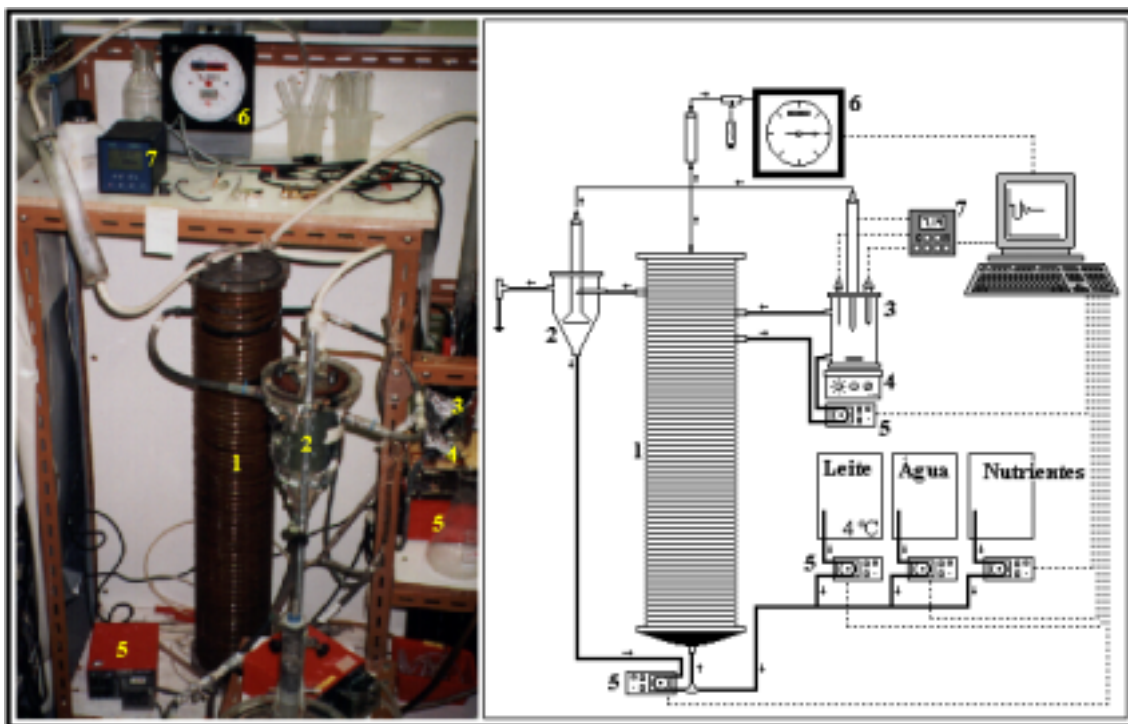


Figura 2.1. Representação esquemática da instalação experimental utilizada.

1. Filtro anaeróbico; 2. Sedimentador; 3. Tanques de Sondas; 4. Manta de Agitação; 5. Bombas;
6. Medidor de gás, 7. Medidor de pH.

Fluxo de líquido (---), gás (—) e informação (----)

À saída do digester colocou-se, um separador gás-líquido-sólido com volume aproximado de 1,8 L (Figura 2.2. *a*), seguidamente referido como sedimentador, que permite a canalização do biogás produzido para a corrente que segue do reactor para o medidor de gás, o reciclo de sólidos para o filtro, e a concomitante clarificação do efluente do reactor. Disponha-se também, acoplado ao reactor, o denominado “tanque de sondas” (Figura 2.2. *b*), que, recebendo deste, material recirculado a um elevado caudal, permitia a medição dos valores da temperatura e do pH, nas suas condições de operação. Esta medição foi efectuada com recurso a um medidor WTW QUADROLINE PH 296 (Weilheim, Alemanha).

O volume de biogás produzido pelo foi medido utilizando um medidor de gás SINAGAWA SEIKI DC-1C DRY TEST GAS METER (Tóquio, Japão), medidor de êmbolo com sensor de temperatura (Figura 2.2. *c*).

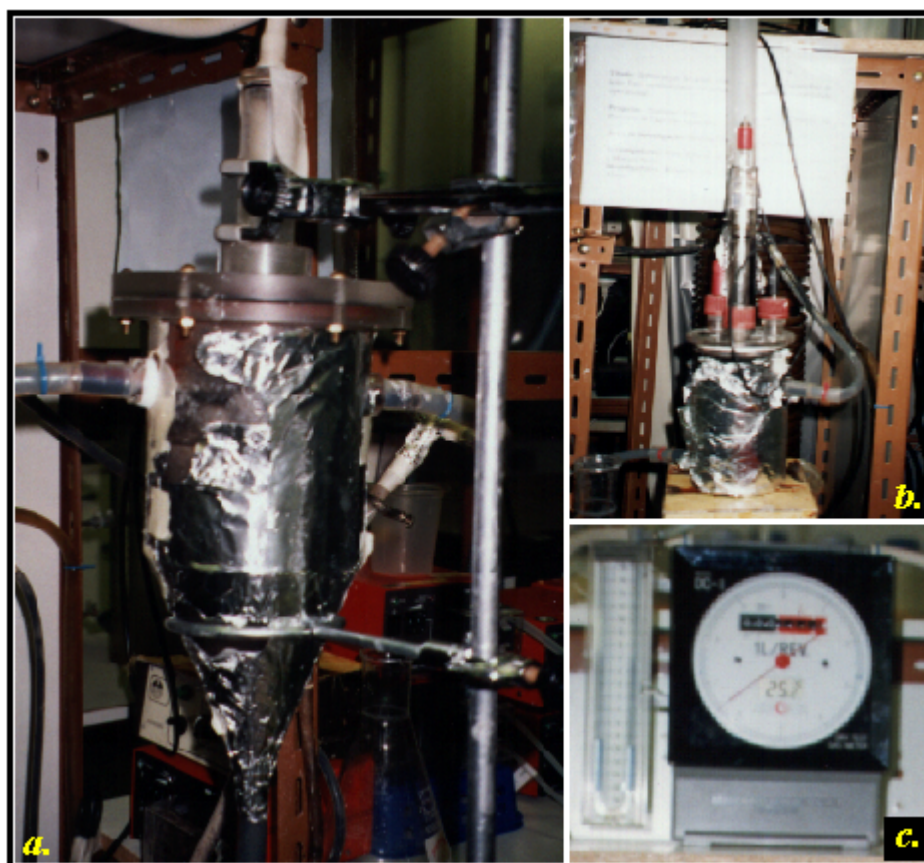


Figura 2.2. Fotografias dos vários elementos da instalação experimental,
a. Sedimentador; *b*. Tanque de sondas; *c*. medidor de gás

A temperatura de operação foi mantida recorrendo a uma camisa externa de aquecimento com água quente. No bombeamento da alimentação e da recirculação, foram usadas bombas WATSON-MARLOW 101U/R (Falmouth, Inglaterra).

2.1.1. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

Para efectuar a aquisição de dados foi utilizada uma placa de aquisição de dados PCI – 6024E (*National Instruments*, Austin, EUA) acoplada a um computador pessoal PENTIUM, 100 MHz, 32MB RAM, onde se instalou o *software* LABVIEW, VERSÃO 5.1 (*National Instruments*, Austin, EUA), em ambiente WINDOWS 95.

Um dos aparelhos em se que implementou a aquisição de dados por computador foi o *medidor de pH/temperatura*. Na figura 2.3. é apresentado o painel de ligações do aparelho bem como os seus dados técnicos.

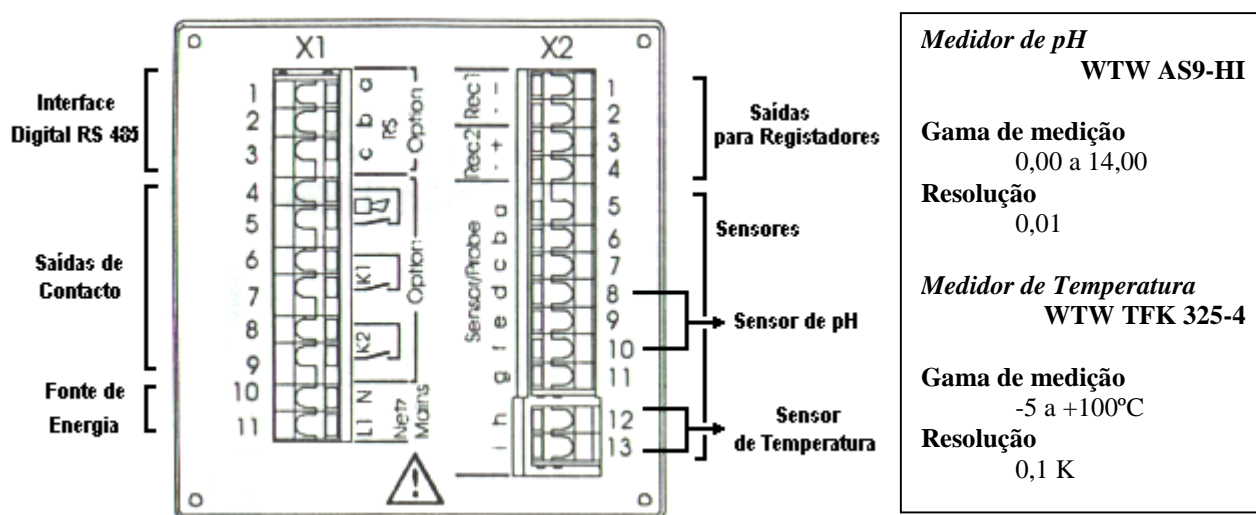


Figura 2.3. Painel de ligações e dados técnicos do medidor de pH/temperatura WTW QUADROLINE PH 296.

Este aparelho possui uma interface digital RS-485 (figura 2.3.), cuja ligação à interface digital RS-232 do computador é feita recorrendo a um conversor RS 485-232 “ADAM – 4520/4522” de acordo com o indicado na figura 2.4.

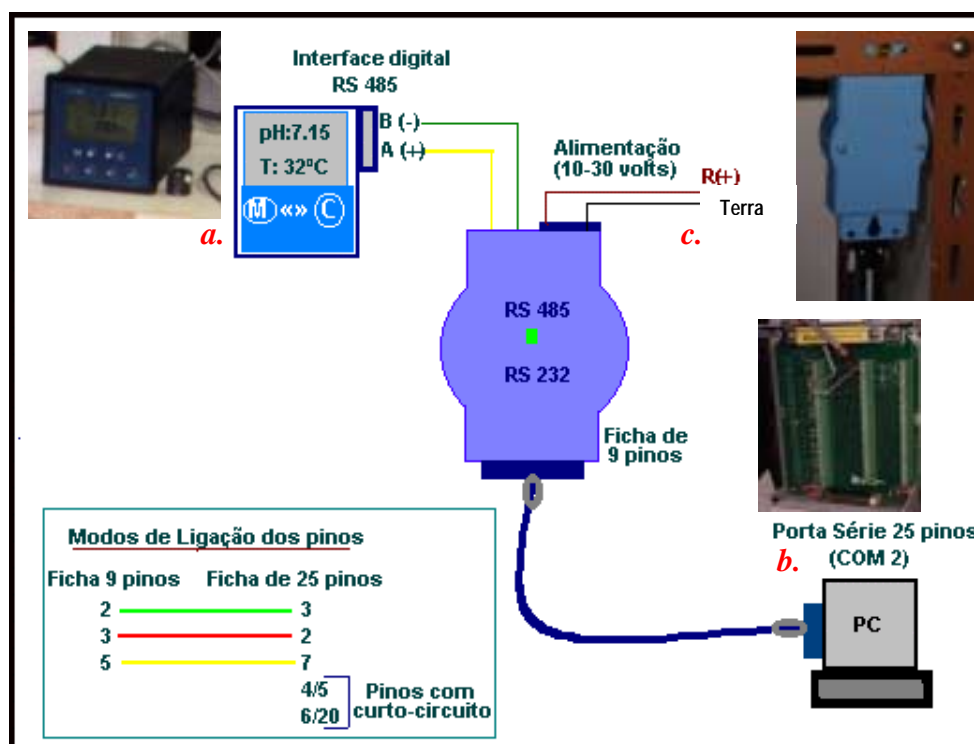


Figura 2.4. Esquema da ligação efectuada entre o medidor de pH/temperatura (a.) e o computador (b.) por intermédio de um conversor RS 485-232 (c.).

O receptor terminal de toda esta sequência de transmissão de informação foi o *software* LABVIEW, tendo para o efeito sido desenvolvido um instrumento virtual. Deste fazem parte um diagrama de blocos (figura 2.5. b.), onde se faz o condicionamento do sinal digital recebido e se processa e trata estatisticamente os dados recebidos, e um painel de controlo (figura 2.5. a.) onde se pode visualizar a variação do pH e da temperatura de operação ao longo do tempo. Foram também adicionados a este painel alarmes luminosos que alertam o operador em situações em que os valores dos referidos parâmetros se encontrem fora da gama especificada para operação normal do sistema de tratamento.

Este sistema permite também o armazenamento dos dados adquiridos em arquivos padrão ASCII para posterior análise e tratamento na forma de ficheiros do MICROSOFT EXCEL.

Foi também estudada a aquisição de dados provenientes do *medidor de caudal de biogás*, sendo na Tabela 2.1., apresentados os seus dados técnicos.

Tabela 2.1. Dados técnicos do medidor de gás SINAGAWA SEIKI DC-1C DRY TEST GAS METER

<i>Medição do volume de gás</i>	<i>Medição da temperatura</i>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ gama de medição: 5-1100 L/dia ➤ volume por revolução: 1L/volta ➤ escala mínima: 0,005 L ➤ detector: tipo “DA” <i>photo coupler unit</i> com amplificador ➤ pulso: 0,01L/pulso 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ gama de medição: -19,5 a +99,9 °C ➤ sensor: termistor ➤ limite de erro: $\pm 0,1$ °C ➤ bateria: lítio, 20 000 horas ➤ temperatura de operação: -10 a +50 °C

O sinal enviado por este equipamento é do tipo TTL (Transistor - Transistor Lógico), que corresponde a uma onda quadrada (figura 2.6.), com um pulso de 5 volts por cada 0,01 L de gás.

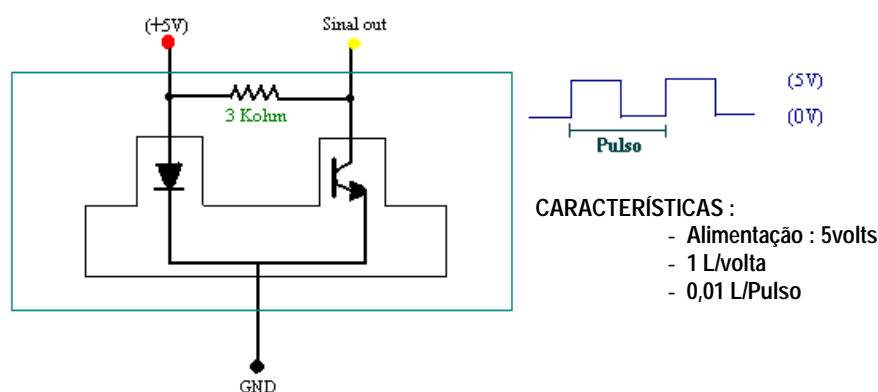


Figura 2.6. Esquema representativo do método de funcionamento do detector de pulso e sinal enviado pelo medidor de caudal de gás.

Embora o sinal enviado seja em frequência, o aparelho pode ser conectado directamente ao sistema de aquisição de dados, sendo posteriormente convertido pelo LABVIEW em caudal de gás uma vez que se dispõe do factor de conversão de impulsos em volume. Do mesmo modo os valores de caudal de gás medidos, podem ser corrigidos para condições PTN, uma vez que a medição é efectuada perante condições variáveis de temperatura, cujo valor também é medido pelo aparelho.

Uma das possibilidades que este sistema também oferece é a de poder controlar aparelhos através do envio de um sinal analógico ou digital.

Dado que a razão de reciclo representa a variável cuja manipulação é estudada para fazer face a perturbações no sistema, controlou-se uma *bomba peristáltica* para

recirculação parcial do efluente. Esta pode ser controlada através do envio de um sinal em tensão, proporcional ao caudal que se pretende impor.

Na figura 2.7. é apresentado um esquema dos pinos condutores, numa ficha de 15 pinos, para a execução da ligação entre a bomba e a placa de aquisição que permita o tipo de controlo descrito.

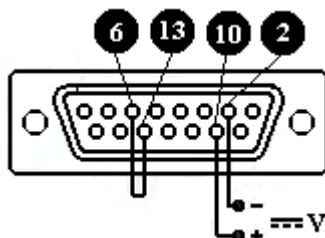


Figura 2.7. Esquema da ficha de 15 pinos com as ligações efectuadas neste trabalho.

A implementação em **LABVIEW** do sistema de controlo da bomba apresentada na figura 2.9., torna necessária uma prévia calibração do caudal debitado pela mesma quando recebe um sinal analógico. Os sinais enviados, sob a forma de tensão, variam entre 0 e 10 volts, correspondendo a caudais até 1,5 L/h segundo a curva de calibração apresentada figura 2.8.

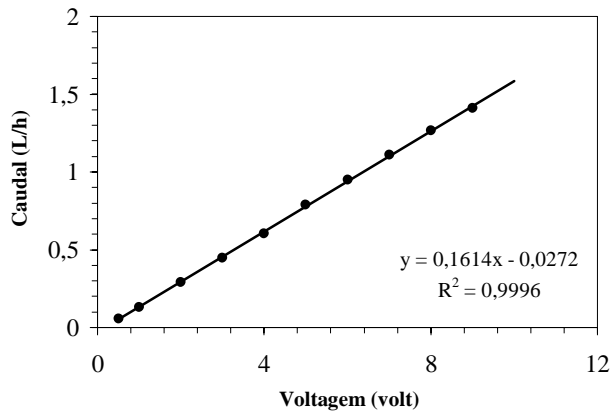


Figura 2.8. Curva de calibração da bomba efectuada para vários valores de tensão enviados a partir do instrumento virtual programado em **LABVIEW**.

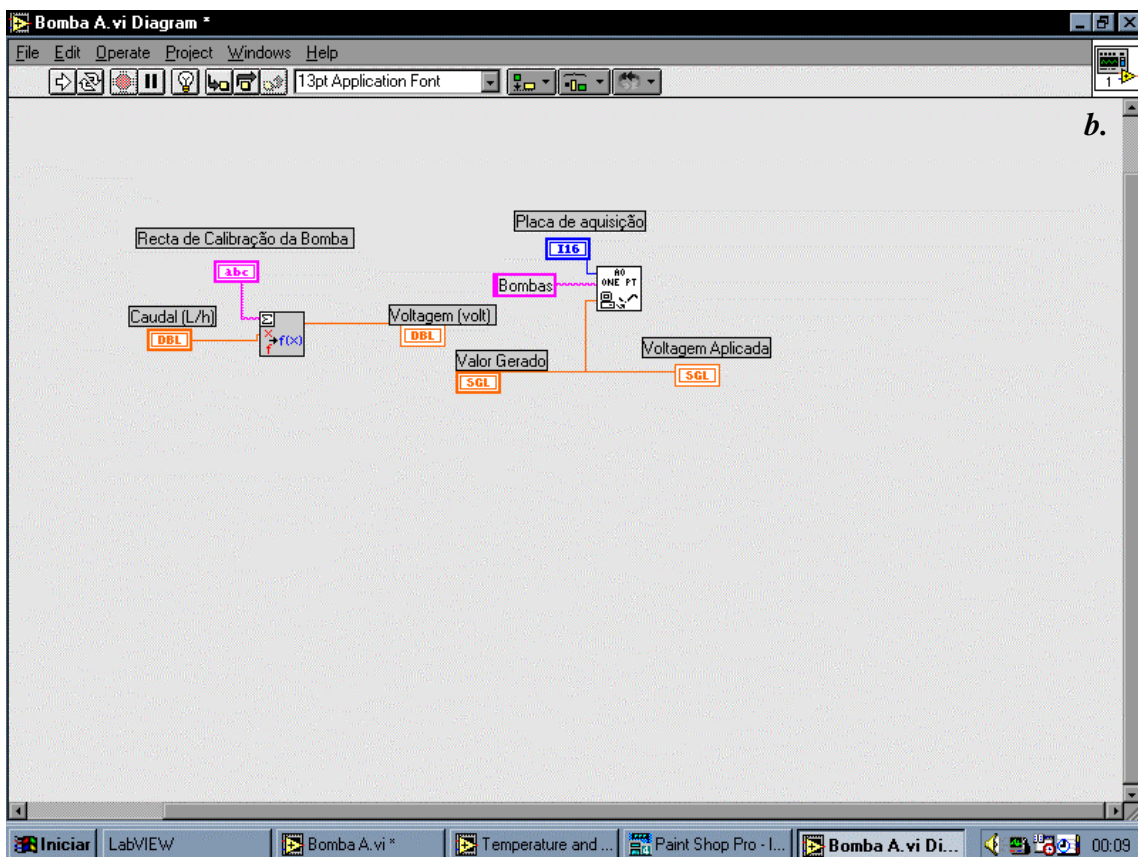
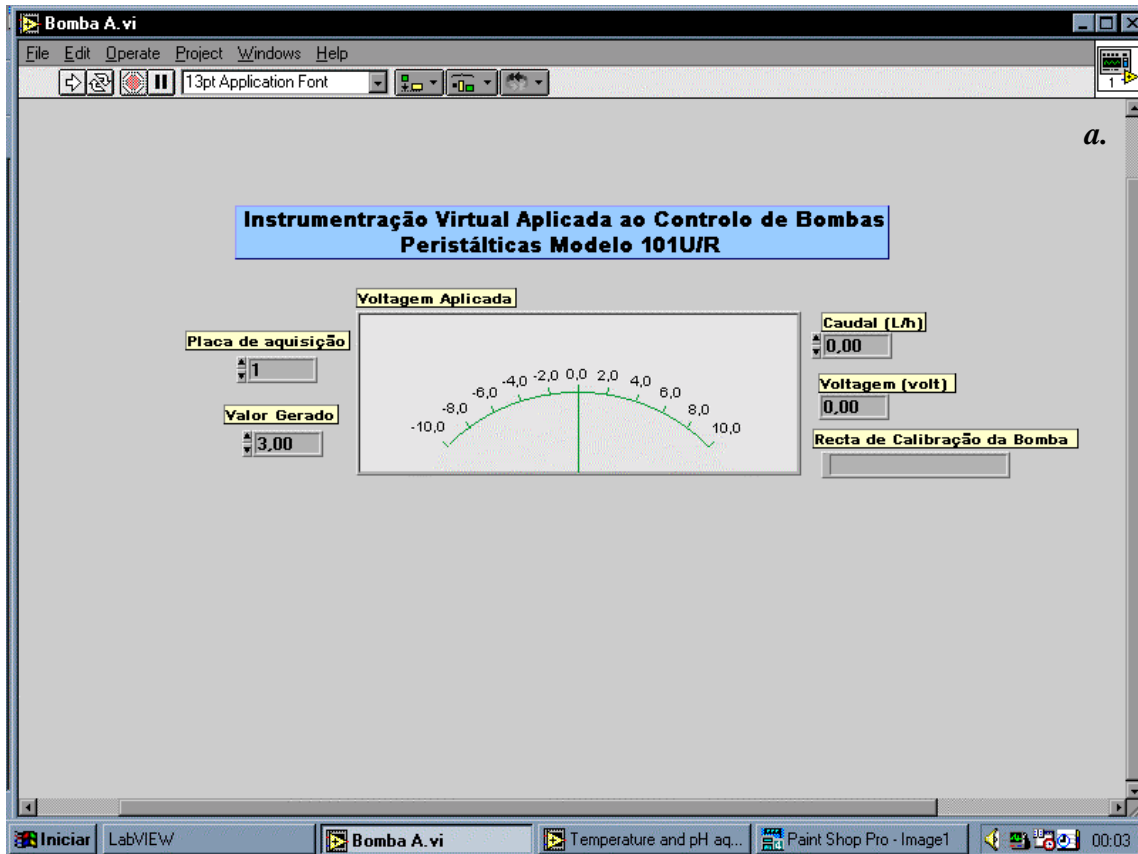


Figura 2.9. Painel de controlo (a.) e diagrama (b.) do VI de controlo das bombas peristálticas.

2.2. MODO DE OPERAÇÃO

Durante a fase de arranque procedeu-se a um aumento faseado da carga orgânica aplicada ao digestor até um valor de **6 Kg/m³.dia** (tabela 2.2.), correspondente a uma CQO de entrada de **4000 mgCQO/L** e a um TRH de **16 horas**, que foi considerado como estado estacionário referência de operação normal do digestor.

Terminada a fase de arranque foram simuladas uma série de perturbações ao funcionamento do digestor na forma de aumentos de carga orgânica de **6 Kg/m³.dia** para cerca **30 Kg/m³.dia**, durante períodos de **4 dias**, com intervalos de cerca de **12 dias** entre si suficientemente grandes para permitir a recuperação do digestor.

Estes choques foram simulados impondo ao digestor uma maior quantidade de matéria orgânica na alimentação, **20000 mgCQO/L**, em quatro choques orgânicos e em diminuições do tempo de residência hidráulico para **3,2 horas**, em dois choques hidráulicos.

Como indicado na tabela 2.2. os choques foram efectuados a várias razões de recirculação ($r = Q_{\text{entrada}}/Q_{\text{recirculação}}$), de modo a testar o impacto desta medida no desempenho do digestor.

Tabela 2.2. Descrição das condições impostas ao digestor durante cada etapa de operação.

Período	Tempo de Operação (dias)	CQO _e (mgCQO/L)	TRH (dias)	Carga Orgânica Aplicada (KgCQO/m ³ .dia)	Razão de Recirculação (variação do Q _r)
Arranque	[0-15]	2000	4	0,5	1,1
	[15-34]	2000	2	1	1,1
	[34-53]	4000	2	2	1,1
	[53-83]	4000	1	4	1,1
Introdução do Oleato	[83-102]	4000	1	4	1,1
	[102-133]	4000	0,67	6	1,1
Choque Orgânico 1	[133-137]	20000	0,67	30	1,1 (normal)
Condições Normais	[137-149]	4000	0,67	6	1,1
Choque Orgânico 2	[149-153]	20000	0,67	30	1,7 (+50%)
Condições Normais	[153-168]	4000	0,67	6	1,1
Choque Orgânico 3	[168-172]	20000	0,67	30	2,8 (+150%)
Condições Normais	[172-181]	4000	0,67	6	1,1
Choque Orgânico 4	[181-185]	20000	0,67	30	6,2 (+450%)
Condições Normais	[185-208]	4000	0,67	6	1,1
Choque Hidráulico 1	[208-212]	4000	0,13	30	0,2 (normal)
Condições Normais	[212-231]	4000	0,67	6	1,1
Choque Hidráulico 2	[231-235]	4000	0,13	30	0,6 (+150%)
Condições Normais	[235-244]	4000	0,67	6	1,1

2.3. SUBSTRATO E INÓCULO

Inicialmente o substrato alimentado ao digestor consistiu num efluente lácteo sintético, obtido por diluição de leite magro comercial com água da rede, ao qual foram adicionados 5 g/L de NaHCO₃ para manter a alcalinidade em valores adequados (2500-5000 mg/L de CaCO₃), e ainda um suplemento de macro e micronutrientes. A solução de macronutrientes foi adicionada na proporção de 0,6 mL/g CQO alimentado e a solução de micronutrientes adicionou-se na quantidade de 1 mL/L. A composição das soluções de nutrientes adicionadas foi a seguinte:

Macronutrientes - MgSO₄.7H₂O, 30,2 g/L; KH₂PO₄, 28,3 g/L; KCl, 45 g/L.

Micronutrientes - FeCl₂.6H₂O, 2 g/L; H₃BO₃, 0,05 g/L; ZnCl₂, 0,05 g/L; CuCl₂.2H₂O, 0,038 g/L; MnCl₂.4H₂O, 0,5 g/L; (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, 0,05 g/L; AlCl₃.6H₂O, 0,09 g/L; CoCl₂.6H₂O, 2 g/L; NiCl₂.6H₂O, 0,092 g/L; Na₂SeO₃.5H₂O, 0,164 g/L; EDTA, 1 g/L, Resazurina, 0,2 g/L; HCl 37%, 1 mL/L. A composição desta solução baseou-se no trabalho de ZEHNDER *et al.* (1980).

Após 83 dias de operação efectuou-se uma substituição parcial de 50% da matéria orgânica da alimentação de leite magro por oleato de sódio.

Utilizou-se um inóculo não adaptado da Estação Municipal de Tratamento de Águas Residuais de Frossos, Braga. Após remoção de sólidos mais grosseiros em peneiros de 4 e 2 cm, adicionou-se ao digestor de 5 L (cerca de 1/3 do volume do reactor) de lamas com um teor de sólidos suspensos totais de 25 g/L, cuja fracção volátil era de 59 %.

Antes do arranque em contínuo os 2/3 do restante volume do reactor foram preenchidos com nutrientes e uma fonte de carbono (leite magro) tendo o este conteúdo sido recirculado em circuito fechado até ao consumo total da CQO disponível.

2.4. CONTROLO ANALÍTICO DE ROTINA

A operação dos digestores foi monitorizada por determinações periódicas, 2 a 3 vezes por semana, da Carência Química de Oxigénio (CQO) total à entrada e solúvel à saída do sistema. Com o objectivo de determinar o teor em sólidos suspensos voláteis, foi calculada a CQO total à saída, até ao 116º dia de operação, passando-se a medir o teor em sólidos voláteis na corrente de saída, a partir daí.

Com a mesma periodicidade, determinaram-se os caudais alimentados e recirculados, os ácidos gordos voláteis (AGV) na corrente de saída do sedimentador e o conteúdo em metano do biogás produzido.

O volume e temperatura do biogás produzido foram medidos diariamente por leitura do medidor de gás acoplado ao reactor, sedimentador e tanque de sondas. Foram também feitas determinações diárias do pH e temperatura no reactor, no tanque de sondas.

Carência química de oxigénio (CQO)

A análise de CQO solúvel (centrifugada durante 10 minutos a 15000 rpm) e total, foi realizada pelo método do refluxo fechado com titulação (STANDARD METHODS, 1989). O método baseia-se na oxidação da matéria orgânica presente na amostra com uma quantidade definida e em excesso de dicromato de potássio, em meio ácido. Após digestão durante 2 horas a 150 °C e arrefecimento, o excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato de ferro e amónio (FAS), utilizando um indicador de ferroína para detectar o ponto de viragem (indicado pela passagem de uma cor amarela-esverdeada para laranja-acastanhada). A concentração de matéria orgânica, expressa em mg CQO/L é calculada por:

$$\text{CQO (mg O}_2\text{ / L)} = \frac{(V_{t\text{-branco}} - V_{t\text{-amostra}}) \times 8000 \times M}{V_a} \quad (2.1)$$

Sendo, $V_{t\text{-branco}}$ o volume de titulante gasto na titulação do branco, $V_{t\text{-amostra}}$ o volume de titulante gasto na titulação da amostra, V_a é o volume de amostra.

M é a molaridade da solução titulante de Sulfato de Ferro e Amónio determinada pela titulação de um branco sem digestão de modo a calcular a concentração do FAS:

$$M = \frac{V_{t\text{-brancoSD}} * C_{i\text{-FAS}}}{V_{\text{Dicromato}}} \quad (2.2)$$

Sendo, $V_{t\text{-brancoSD}}$ o volume de titulante gasto na titulação do branco sem digestão, $C_{i\text{-FAS}}$ a concentração inicial de FAS e $V_{\text{Dicromato}}$ o volume de dicromato adicionado à amostra.

Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

A determinação dos SSV começou a ser realizada após o dia de operação 116. Este valor foi determinado pela diferença entre o peso da amostra seca a **103-105 °C** até atingir peso constante, e calcinada a **550 °C** (STANDARD METHODS, 1989). As determinações de sólidos voláteis totais foram sempre feitas em triplicado.

Os sólidos suspensos voláteis na corrente de saída foram, numa primeira fase, estimados pela diferença entre a CQO total e solúvel, até ao dia 116. A conversão entre a CQO e os SSV foi baseada na consideração de que a biomassa pode ser expressa pela fórmula empírica $C_5H_7O_2N$, correspondendo **1 g SSV a 1,42 g de CQO**. Após o dia de operação 116, o valor dos SSV foi considerado equivalente ao valor de sólidos voláteis totais (SVT) uma vez que as diferenças entre estes parâmetros eram inferiores a 6%.

Ácidos Gordos Voláteis (AGV)

Os AGV foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*), nas seguintes condições de análise (Figura 2.10.):

Coluna: Chrompack (Middelburg, Holanda) - 300x6,5 mm

Fase móvel (eluente): H₂SO₄ 0,01N filtrado por membrana de porosidade 0,45 µm e desgasificado num banho de ultra sons (*Sonicor SC 52*) durante 5 minutos.

Caudal de eluente : 0,7 mL/min, Bomba 880 – PU (*Jasco*, Tóquio, Japão)

Temperatura de operação: 60°C

Detector: espectrofotométrico a $\lambda = 210$ nm, 870 - UV (*Jasco*, Tóquio, Japão)



Figura 2.10. Aparelho HPLC utilizado na determinação de AGVs.

As amostras foram centrifugadas durante 10 min a 15000 rpm e analisadas em seguida, tendo sido excepcionalmente preservadas por congelação para análise posterior.

No início deste trabalho foi realizada a calibração do aparelho com injeções de soluções diluídas 1, 2, 5, 10, 20, 50 vezes de uma solução padrão de ácidos láctico, fórmico, acético, propiónico, n-butírico e iso-butírico em concentrações de 1,168, 1,227, 1,006, 1,028, 1,467 e 1,054 g/L, respectivamente.

Calcularam-se os erros associados ao declive e ordenada na origem, que se propagaram aos valores calculados, tendo sido utilizadas as seguintes curvas de calibração (Tabela 2.3.):

Tabela 2.3. Curvas de calibração e limites de detecção na análise dos ácidos voláteis por HPLC.

Ácido	Curvas de Calibração Concentração (mg/L)
Láctico	$(-0,21 \pm 2,36) + (9,53 \pm 0,04) \times 10^{-4} \times \text{área}$
Fórmico	$(0,53 \pm 3,37) + (5,52 \pm 0,03) \times 10^{-4} \times \text{área}$
Acético	$(1,58 \pm 2,38) + (9,17 \pm 0,05) \times 10^{-4} \times \text{área}$
Propiónico	$(1,25 \pm 2,81) + (9,04 \pm 0,05) \times 10^{-4} \times \text{área}$
iso – Butírico	$(-9,99 \pm 4,67) + (7,06 \pm 0,07) \times 10^{-4} \times \text{área}$
n – Butírico	$(2,04 \pm 4,10) + (9,61 \pm 0,06) \times 10^{-4} \times \text{área}$

Percentagem de metano no biogás

A composição em gás metano do biogás produzido nos digestores foi realizada por cromatografia gasosa (GC), utilizando um cromatógrafo *Pye Unicam GCD* (Figura 2.11.) com um detector de ionização de chama. As condições de análise foram as seguintes:

Coluna: Chrompack Haysep Q (80 - 100 mesh)

Temperatura da coluna: 40°C

Temperatura do injetor: 120°C

Temperatura do detector: 130°C

Gás de arraste: Azoto

Caudal do gás arraste: 30mL/min



Figura 2.11. Aparelho GC utilizado na determinação da composição em metano do biogás.

Sempre que se procedia a uma análise injectava-se uma mistura gasosa contendo metano numa percentagem semelhante à da amostra. As injeções das amostras e das misturas de calibração foram sempre feitas em triplicado, sendo injectadas intercaladamente e num volume de **0,5 mL**.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho do reactor foi avaliado durante **244 dias** em termos das propriedades macroscópicas descritas no *capítulo 2* - CQO solúvel removido, AGV e SSV à saída, produção de metano, pH e temperatura de operação. Os valores experimentais encontram-se registados no **Apêndice A**, apresentando-se, na Tabela 3.1., a média de cada um dos referidos parâmetros para cada estado estacionário. Da fase em que o digestor foi sujeito a perturbações ao estado estacionário, apenas são apresentados valores de variáveis cuja variação foi desprezável.

3.1. ARRANQUE DO DIGESTOR ANAERÓBIO

Os primeiros **133 dias** de operação destinaram-se ao arranque do filtro anaeróbio, tendo-se, numa primeira fase de **83 dias**, procedido à adaptação e imobilização da biomassa inoculada ao reactor uma vez que a sua proveniência era de um sistema bastante diferente, um processo de digestão de lamas de uma ETAR.

Para o efeito iniciou-se a operação em contínuo com uma carga orgânica muito baixa, de **0,5 Kg/m³dia**, tendo esta aumentado gradualmente até **2 Kg/m³dia**, quer por aumentos na concentração de substrato quer por diminuições no tempo de residência hidráulico (figura 3.1.).

Numa segunda fase, com o intuito de aclimatar a biomassa à presença de AGCL na alimentação, foi introduzido, ao **83º dia** de operação, oleato de sódio como fonte de carbono adicional, representando cerca de **50%** da CQO à entrada.

Após a estabilização do sistema e respectiva adaptação à presença do oleato, diminuiu-se o TRH de modo a obter uma carga orgânica de **6 Kg/m³dia**, valor usado como estado de referência para a operação do reactor (figura 3.1.).

Tabela 3.1. Valores médios dos parâmetros operatórios para o estado estacionário de cada uma das etapas de operação do digestor.

	Tempo (dias)	TRH (dias)	Razão de Recirculação	CQO _e (mgCQO/L)	CQO _s (mgCQO/L)	Bv (kgCQO/m ³ .d)	E (%)	pH	T _{reator} (°C)	CH ₄ (%)	Fluxo de Biogás (m ³ PTN/m ³ .d)	AGV totais (mgCQO/L)	SSV (g/L)
Arranque	[0-15]	4,21 (±0,04)	1,12 (±0,01)	1985 (±126)	152 (±58)	0,50 (±0,03)	92,6 (±2,8)	(a)	(a)	(a)	(a)	71 (±54)	0,07 (±0,02)
	[15-34]	2,04 (±0,02)	1,12 (±0,01)	1985 (±126)	111 (±16)	0,94 (±0,09)	93,8 (±1,6)	(a)	(a)	66,5 (±3,5)	0,41 (±0,02)	52 (±14)	0,07 (±0,02)
	[34-53]	2,04 (±0,02)	1,12 (±0,01)	4056 (±83)	136 (±20)	1,97 (±0,07)	96,3 (±0,4)	(a)	(a)	61,4 (±1,0)	0,94 (±0,05)	58 (±20)	0,21 (±0,04)
	[53-83]	0,99 (±0,02)	1,12 (±0,01)	4056 (±83)	258 (±33)	1,97 (±0,07)	93,8 (±0,7)	7,11 (±0,03)	32,2 (±0,7)	59,0 (±0,8)	1,60 (±0,14)	116 (±13)	0,29 (±0,05)
	[83-102]	0,99 (±0,02)	1,12 (±0,01)	4056 (±83)	161 (±29)	4,20 (±0,13)	95,0 (±0,5)	7,11 (±0,03)	32,2 (±0,7)	65,7 (±0,6)	1,24 (±0,14)	61 (±12)	0,27 (±0,05)
	[102-133]	0,65 (±0,01)	1,12 (±0,01)	4056 (±83)	212 (±42)	6,10 (±0,18)	94,9 (±0,8)	7,11 (±0,03)	32,2 (±0,7)	66,9 (±1,9)	1,81 (±0,09)	101 (±18)	0,57 (±0,22)
Choque Orgânico 1	[133-137]	0,67 (±0,00)	1,17 (±0,00)	18530 (±735)	(b)	27,59 (±1,10)	(b)	(b)	33,0 (±1,0)	53,5 (±0,9)	5,02 (±0,14)	(b)	(b)
Condições Normais	[137-149]	0,67 (±0,01)	1,15 (±0,01)	3781 (±217)	268 (±52)	5,66 (±0,33)	94,0 (±2,0)	7,17 (±0,02)	34,7 (±0,2)	65,0 (±0,9)	2,15 (±0,15)	148 (±21)	1,02 (±0,25)
Choque Orgânico 2	[149-153]	0,66 (±0,01)	1,74 (±0,02)	18277 (±688)	(b)	27,52 (±1,12)	(b)	(b)	34,8 (±0,1)	55,0 (±0,7)	6,16 (±0,14)	(b)	(b)
Condições Normais	[153-168]	0,67 (±0,01)	1,15 (±0,02)	3822 (±201)	145 (±27)	5,72 (±0,25)	96,8 (±1,1)	7,19 (±0,04)	34,2 (±0,3)	66,0 (±1,9)	1,76 (±0,22)	93 (±64)	0,73 (±0,28)
Choque Orgânico 3	[168-172]	0,68 (±0,00)	2,84 (±0,01)	18353 (±651)	(b)	27,17 (±1,00)	(b)	(b)	33,0 (±0,5)	56,4 (±0,9)	6,14 (±0,24)	(b)	(b)
Condições Normais	[172-181]	0,70 (±0,04)	1,12 (±0,01)	4316 (±217)	246 (±76)	6,20 (±0,54)	96,1 (±1,7)	7,17 (±0,06)	33,2 (±0,2)	63,6 (±3,5)	2,22 (±0,37)	127 (±17)	0,79 (±0,06)
Choque Orgânico 4	[181-185]	0,66 (±0,00)	6,19 (±0,02)	18135 (±451)	(b)	27,00 (±0,77)	(b)	(b)	32,4 (±0,2)	57,3 (±0,5)	6,21 (±0,22)	(b)	(b)
Condições Normais	[185-208]	0,65 (±0,02)	1,07 (±0,02)	3870 (±36)	247 (±82)	5,99 (±0,11)	93,0 (±2,3)	7,13 (±0,03)	32,8 (±0,2)	64,3 (±0,4)	2,15 (±0,20)	84 (±31)	1,21 (±0,28)
Choque Hidráulico 1	[208-212]	0,14 (±0,00)	0,23 (±0,00)	3979 (±186)	(b)	28,00 (±1,31)	(b)	(b)	29,9 (±0,4)	(*)	2,55 (±0,18)	(b)	(b)
Condições Normais	[212-231]	0,65 (±0,03)	1,07 (±0,01)	4382 (±349)	262 (±188)	6,79 (±0,65)	93,5 (±5,3)	7,23 (±0,05)	32,9 (±0,6)	69,1 (±1,8)	1,36 (±0,19)	172 (±25)	1,01 (±0,31)
Choque Hidráulico 2	[231-235]	0,14 (±0,00)	0,59 (±0,05)	3961 (±149)	(b)	27,60 (±1,04)	(b)	(b)	29,9 (±0,5)	62,5 (±1,7)	2,57 (±0,27)	(b)	(b)
Condições Normais	[235-244]	0,70 (±0,00)	1,16 (±0,00)	3707 (±246)	244 (±55)	5,26 (±0,34)	93,5 (±1,8)	7,30 (±0,05)	30,5 (±0,4)	65,7 (±1,8)	1,38 (±0,13)	169 (±61)	0,80 (±0,08)

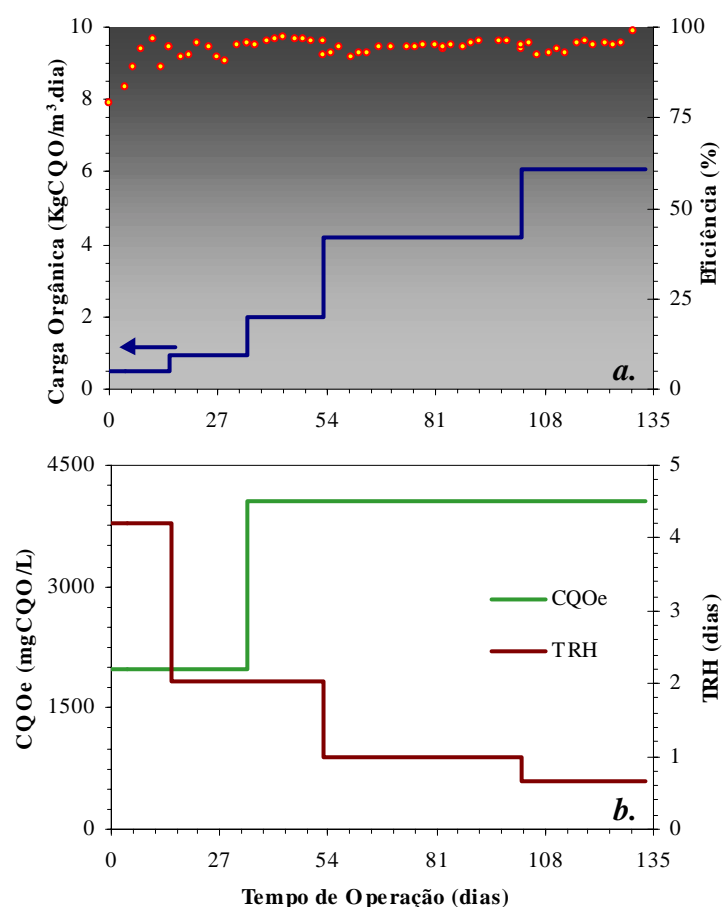


Figura 3.1. Evolução dos parâmetros operatórios ao longo do tempo de operação.

a. Eficiência de remoção e carga orgânica aplicada; *b.* CQOe e TRH

O digestor apresentou um bom desempenho durante a fase de arranque, apresentando eficiências superiores a 90% (figuras 3.1. *a.*). O sistema estabilizou num estado considerado de referência com teores médios em SSV (matéria orgânica) e AGV totais na corrente de saída de cerca de 600 mg/L e 100 mgCQO/L respectivamente, valores de operação normais, para este tipo de efluente (ALVES, 1998; PEREIRA, 1998; CAVALEIRO, 1999).

3.2. DESEMPENHO DO DIGESTOR QUANDO SUBMETIDO A CHOQUES

Neste trabalho estudou-se o impacto de aumentos quer no caudal a tratar, quer na quantidade de matéria orgânica presente no efluente, tendo também sido avaliada a

importância da manipulação da razão de recirculação na minoração dos problemas causados ao bom funcionamento do digestor.

Assim sendo, após a fase de arranque, foram realizados ensaios experimentais simulando choques orgânicos e hidráulicos com o objectivo de testar a resposta do digestor a estes tipo de perturbações.

Foram realizados quatro choques orgânicos, o primeiro dos quais serviu como controlo, tendo sido realizado a uma razão de recirculação de **1,17**, idêntica à usada nas condições de estado estacionário. Nos restantes ensaios foram usadas razões de recirculação de **1,74**, **2,84** e **6,19**, ou seja aumentos de **50**, **150** e **450%** em relação à recirculação normal.

Como para os choques orgânicos, foi realizado um primeiro choque hidráulico usado como controlo, nas condições de recirculação normais, tendo sido realizado um outro em que se aumentou o caudal de recirculação em cerca de **150%**.

Devido ao aumento do caudal de operação em condições de sobrecarga hidráulica, e embora os dois ensaios tenham sido realizados com caudais de recirculação iguais aos impostos no primeiro e terceiro choques orgânicos, a razão de recirculação foi mais baixa, assumindo valores de **0,23** e **0,59**.

3.2.1. CHOQUES ORGÂNICOS

Numa primeira fase estudou-se a passagem brusca da carga orgânica aplicada ao digestor de um valor de referência, **6 Kg/m³dia**, para um valor de cerca de **27,5 Kg/m³dia**, por aumento da CQO à entrada de **4 g/L** para **18,5 g/L**, durante um período de quatro dias, mantendo-se proporções iguais de leite magro e o oleato de sódio. O tempo de residência não foi alterado mantendo-se em **0,67 dias** (cerca de **16 horas**).

Embora a carga orgânica que se pretendia impor fosse de **30 Kg/m³dia**, algum oleato precipitou no tanque de alimentação, não sendo assim introduzido no digestor.

O desempenho do reactor foi avaliado com recolha de amostras de acordo com a tabela 3.2.

Tabela 3.2. Plano de amostragem utilizado nos choques orgânicos.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tempo (h)	0	4	8	12	16	24	32	44	60	78	96

Na figura 3.2. podem ser facilmente observados os aumentos da carga orgânica correspondentes a cada choque, assim como a reacção do sistema em termos de eficiência.

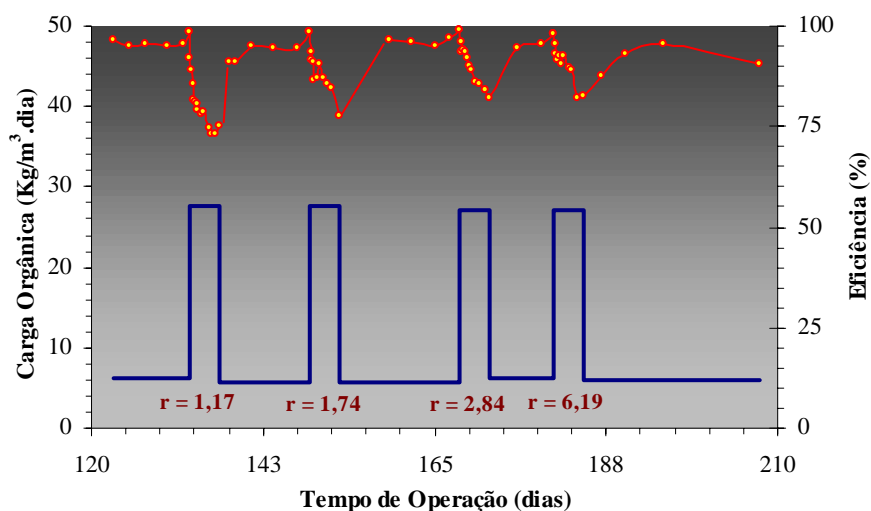


Figura 3.2. Evolução da eficiência de remoção e carga orgânica aplicada média durante a execução dos choques orgânicos a diferentes razões de recirculação (r).

A eficiência de remoção no digestor sofre um decréscimo acentuado no início de todos os choques, tendendo este a ser mais suave ao fim de cerca de **16 horas** após o início dos mesmos.

Observa-se também que o aumento no caudal de recirculação parece produzir efeitos benéficos na resistência do sistema aos choques orgânicos, um vez que se nota uma menor diminuição da eficiência de remoção para razões de recirculação superiores às normais.

Durante os períodos de choque, verificam-se aumentos consideráveis no teor de sólidos suspensos voláteis à saída do sistema (figura 3.3. *a.*), indicativos de uma elevada lavagem de biomassa do reactor. Esta deve-se não só ao *stress* introduzido no sistema pelo aumento da CQO, mas também ao efeito de adesão dos lípidos à membrana das células, fazendo flutuar a biomassa que assim é arrastada no efluente.

Estes aumentos vão, no entanto, diminuindo de intensidade nos três primeiros choques (figura 3.3. *a.*), possivelmente como resultado da maior razão de recirculação imposta e que permite ao sistema um melhor desempenho, diminuindo a concentração de oleato no digestor. No quarto choque dá-se o maior aumento do teor de SSV, podendo este estar relacionado com a elevada velocidade superficial do líquido no

interior do reactor que atinge o valor de **10,6 m/h**, e que pode favorecer o arrastamento da biomassa oclusa.

Como já foi referido na introdução deste trabalho um dos efeitos tóxicos da presença de oleato deve-se à sua adesão à superfície da biomassa. Assim sendo, o teor de SSV calculado inclui não só a biomassa mas também oleato adsorvido à sua superfície.

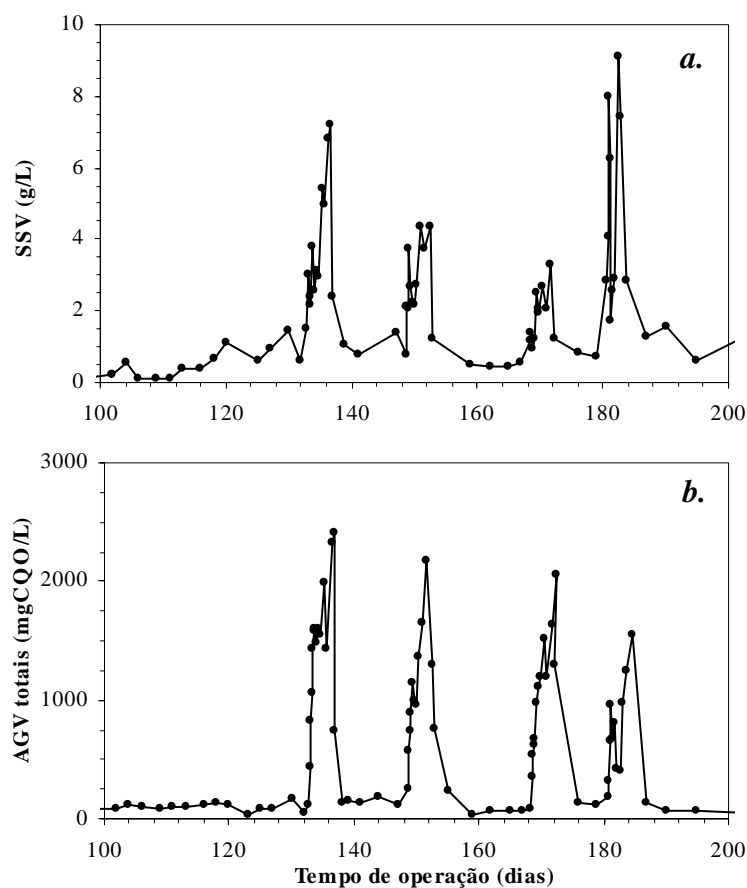


Figura 3.3. Variação do teor em sólidos suspensos voláteis (*a.*) e de AGV totais (*b.*) ao longo dos quatro choques orgânicos realizados.

Em termos da concentração de AGV totais à saída do sedimentador, verificam-se também picos consideráveis aquando da realização dos choques. Este facto está intimamente relacionado com o decréscimo na eficiência do sistema, especialmente devido a inibição das espécies acetogénicas e metanogénicas cuja actividade é limitante no processo. Este facto conduz a uma acumulação dos produtos da acidogénese e acetogénese, acetato e propionato, butirato e formato (figura 3.4). O lactato resulta da má digestão da componente láctea da alimentação.

O acetato, propionato e as duas formas de butirato, apresentam um padrão de variação semelhante com menores picos para maiores razões de recirculação. Os ácidos fórmico e láctico apresentam picos mais pequenos com valores que se aproximam do limite de detecção do método de doseamento, servindo apenas de indicadores do mau funcionamento do sistema.

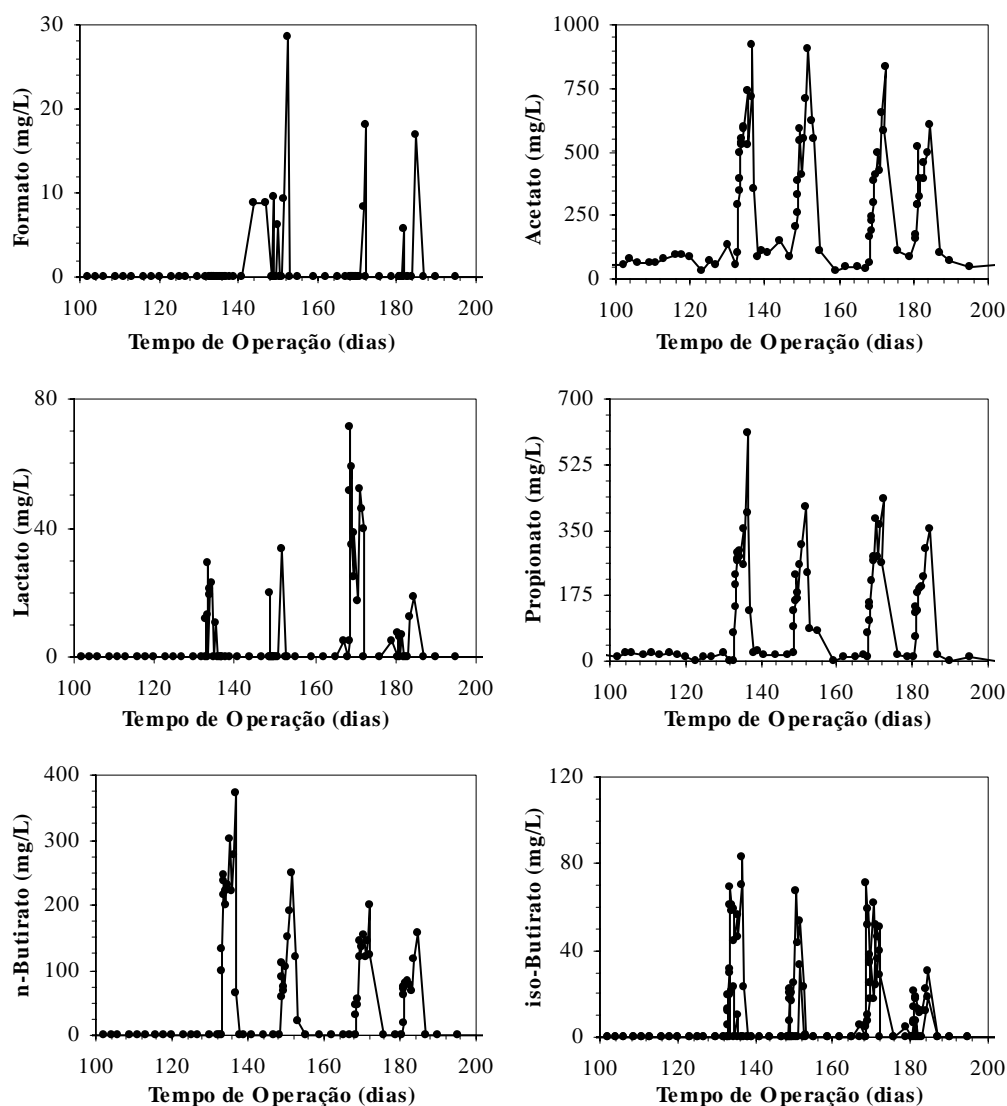


Figura 3.4. Variação dos AGVs monitorizados no período de execução dos choques orgânicos.

Devido à maior carga orgânica aplicada ao sistema durante os períodos de choque, a produção de gás metano sofre um aumento de cerca de 250% (figura 3.5. a.), sendo que este é em menor proporção do que a sobrecarga. Este aumento foi mais acentuado durante o terceiro choque orgânico sendo crescente do primeiro para o segundo e deste para o terceiro, decrescendo ligeiramente no quarto ensaio.

Em termos da variação do pH de operação verifica-se que este sofre uma pequena diminuição em cada choque, resultante da acumulação de AGVs, sendo esta pouco acentuada devido ao poder tampão do bicarbonato.

Os valores mais baixos de pH verificam-se no primeiro choque o que se pode ter ficado a dever à não existência de agitação no tanque de sondas, podendo falsear as leituras do medidor.

De referir que os valores de pH situam-se sempre dentro do intervalo óptimo para operação de digestores anaeróbios.

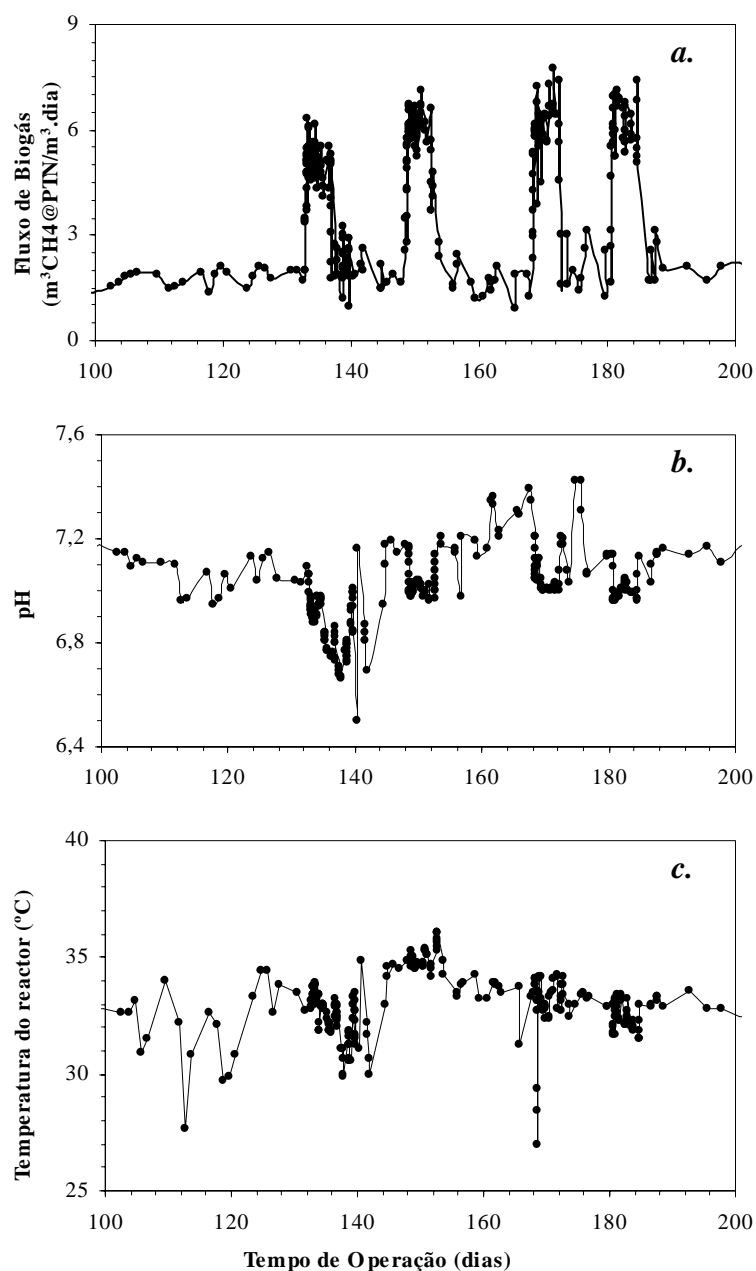


Figura 3.5. Variação do fluxo de metano (a.), pH (b.) e temperatura (c.) do reactor, ao longo do tempo de operação, durante a execução de choques orgânicos.

A temperatura de operação manteve-se perto dos 34°C, apresentado apenas picos esporádicos. Verificou-se uma maior oscilação na temperatura medida até perto do 140º dia de operação que, á semelhança do pH, se pode ter devido à inexistência de agitação no tanque de sondas até essa altura.

Tendo em consideração todos os ensaios efectuados, observa-se que o aumento no caudal de recirculação produz, em geral, efeitos benéficos na resistência do sistema a choques orgânicos, um vez que se notam melhores desempenhos para razões de recirculação superiores às normais.

Trabalhos recentes de HWU *et al.* (1997) e de PEREIRA (1998), haviam já concluído que a recirculação da biomassa arrastada na corrente de saída, apresentava uma elevada capacidade de biodegradação de oleato, aumentando assim a eficiência do sistema.

Verifica-se, no entanto, que um aumento em cerca de 150% na razão de recirculação produz um efeito muito semelhante ao verificado com uma aumento de cerca 450%. Este facto pode ter ficado a dever-se a um efeito adverso do aumento da velocidade ascensional do líquido no interior do reactor que dificulta o contacto da biomassa com o substrato, contrariando o efeito benéfico da recirculação da biomassa.

Foi feita uma tentativa de relacionar a razão de recirculação com uma medida do desempenho do digestor (figura 3.6.), tendo-se usado para o efeito um valor médio da eficiência de remoção das últimas duas ou três amostras de cada choque. A este valor corresponde a mais baixa eficiência de remoção do digestor, durante a execução dos choques.

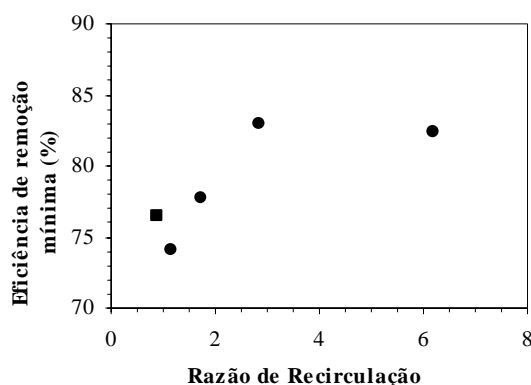


Figura 3.6. Variação da eficiência mínima do digestor com a razão de recirculação, durante os choques orgânicos, (●) dados experimentais deste trabalho (■) dados adaptados de CAVALEIRO (1999).

De modo a poder dispor de um maior número de dados, foram utilizados valores obtidos num trabalho paralelo realizado por CAVALEIRO (1999). Neste trabalho foi operado um filtro anaeróbio de 40L, com o mesmo tipo de enchimento e operado nas mesmas condições deste trabalho (alimentação, temperatura, ambiente laboratorial, época do ano, etc.) mas com razões de recirculação um pouco mais baixas.

Da análise da figura 3.6., verifica-se que há um aumento da eficiência de remoção entre razões de recirculação de 1 e 3, mantendo-se esta aproximadamente constante nos dois últimos ensaios. A análise combinada desta correlação com os outros parâmetros monitorizados sugere que talvez a variação não seja tão linear, podendo dar-se o caso de a eficiência continuar a aumentar para razões de recirculação superiores a 3, até atingir um ponto máximo diminuindo a partir daí. Para aferir desta possibilidade seria necessário executar mais choques com razões de recirculação entre 4 e 6, o que não foi possível no tempo de execução deste trabalho.

A robustez deste tipo de sistemas de despoluição foi mais uma vez comprovada dado que, mesmo com uma carga orgânica aplicada cerca de 4,5 vezes superior à normal, a eficiência de remoção nunca desceu a valores inferiores a 70%.

3.2.2. CHOQUES HIDRÁULICOS

Numa segunda fase deste trabalho, foram estudados choques semelhantes aos anteriores em termos de aumento da carga orgânica aplicada, por um mesmo período de quatro dias, mantendo desta feita a CQO à entrada em cerca de 4 g/L e alterado o tempo de residência para 0,14 dias (cerca de 3,5 horas).

O desempenho do reactor foi avaliado com recolha de amostras de acordo com a tabela 3.3.

Tabela 3.3. Plano de amostragem utilizado nos choques orgânicos.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tempo (h)	0	2	4	9	19	30	50	75	96

Na figura 3.7. estão representados os aumentos da carga orgânica correspondentes a cada choque, assim como a resposta do sistema em termos de eficiência.

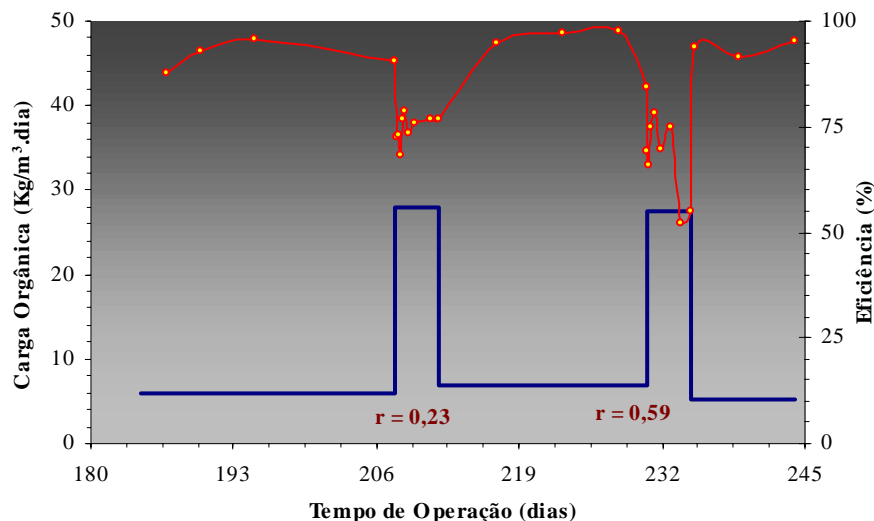


Figura 3.7. Evolução da eficiência de remoção e carga orgânica aplicada média durante a execução dos choques hidráulicos.

No primeiro choque, a eficiência de remoção do digestor apresenta um decréscimo muito acentuado nas primeiras 4 horas de choque, tendo estabilizado a partir daí. No segundo, após uma diminuição acentuada, verifica-se uma pequena recuperação, tendo então o sistema sofrido novo forte decréscimo de eficiência perto do fim do choque, atingindo-se valores perto dos 50%, indicativos da possível falha do sistema.

Assim, e ao contrário do que se verifica para os choques orgânicos, parece que o aumento da razão de recirculação origina um pior desempenho do digestor, o que se pode ficar a dever à elevada velocidade superficial que se atingiu neste caso, respectivamente 8,4 m/h para o primeiro e 10,8 m/h para o segundo choque.

Comparando a evolução dos teores de SSV e de AGV à saída do digestor, durante a execução dos choques hidráulicos (figura 3.8.) com a dos choques orgânicos (figura 3.3.), verifica-se que para os primeiros estes são substancialmente menores. Este facto era já previsível uma vez que, sendo o caudal utilizado substancialmente mais elevado, a uma mesma carga de SSV ou AGV corresponde uma menor concentração. Os picos verificados para cada um dos choques efectuados foram mais acentuados para

o ensaio realizado com uma maior razão de recirculação, reforçando a ideia de que esta acção tem um efeito negativo no desempenho do digestor, talvez devido ao maior *stress* provocado pela alta velocidade superficial.

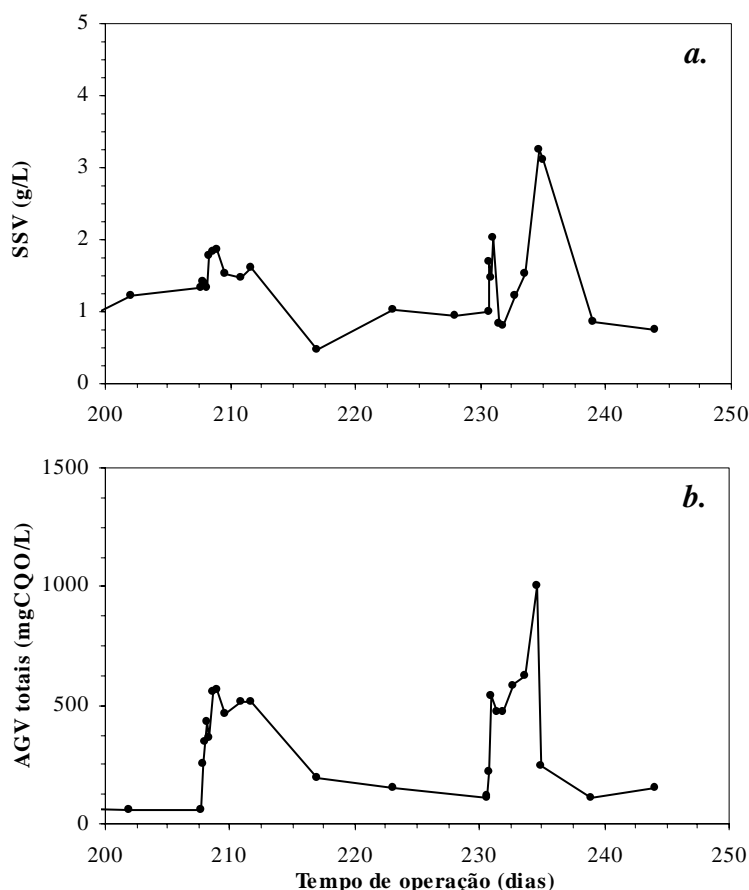


Figura 3.8. Variação do teor em sólidos suspensos voláteis (*a.*) e de AGV totais (*b.*) ao longo dos dois choques hidráulicos realizados.

Analisando as concentrações dos AGVs monitorizados ao longo do tempo individualmente (figura 3.9.), observa-se que todos seguem o mesmo padrão, apresentando sempre menores valores para o primeiro ensaio.

Uma vez que o lactato provém da fracção láctea da água residual, a sua maior concentração no efluente final é indicativa de que algum substrato não foi acidificado.

Em estudos sobre um digestor segmentado, GROBICKI e STUCKEY, (1991), referem que o formato tem um papel modesto neste processo, aparecendo apenas nas primeiras fases do processo. A sua presença no efluente final é assim um indicativo do mau funcionamento do processo.

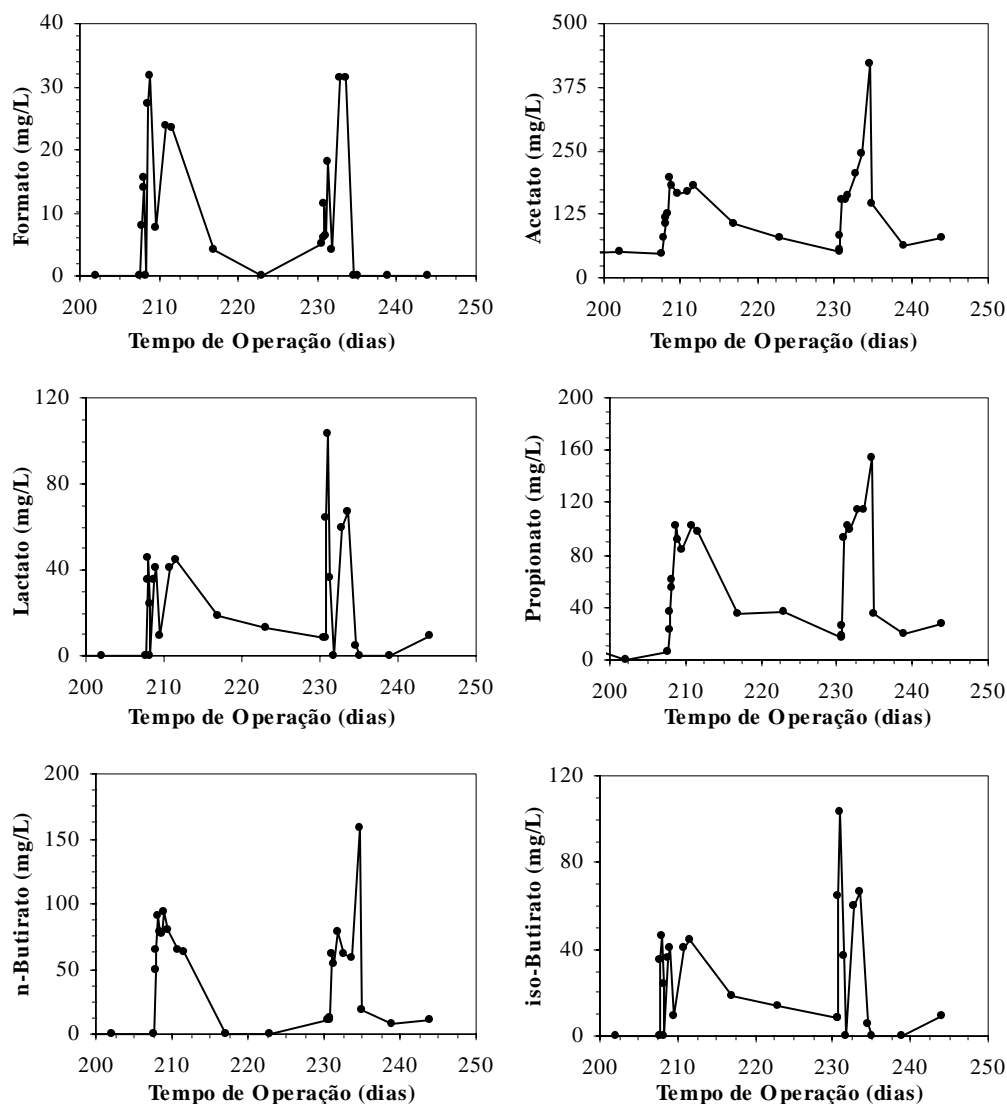


Figura 3.9. Variação dos AGVs monitorizados no período de execução dos choques hidráulicos.

Na figura 3.10 verificam-se aumentos do fluxo de metano produzido um pouco menos significativo do que os verificados para os choques orgânicos, com um máximo de cerca de $4 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{PTN}/\text{m}^3.\text{dia}$. De referir que a linha de base referente à produção de metano durante os períodos de estado estacionário se apresenta um pouco menor, talvez devido à debilidade do sistema que nesta fase já havia sido sujeito a quatro choques orgânicos em menos de dois meses.

Quanto ao pH de operação, este apresenta um pequeno decréscimo aquando da realização dos choques, nunca para valores demasiadamente baixos mas fazendo notar uma certa perturbação no sistema. Este decréscimo é pequeno devido ao efeito tampão do bicarbonato. CHUA *et al.* (1997) submeteram um filtro anaeróbio, usado no

tratamento de um efluente lácteo, não tamponando com bicarbonato, a vários choques hidráulicos, tendo-se observado descidas bruscas do pH de operação para valores até 5,5.

O grande fluxo de águas residuais que afluem ao sistema a uma temperatura inferior à temperatura de operação do reactor, provoca uma diminuição da mesma (figura 3.10. c.), chegando-se, ao fim dos 4 dias de choque, a operar-se a uma temperatura cerca de 4°C inferior à normal.

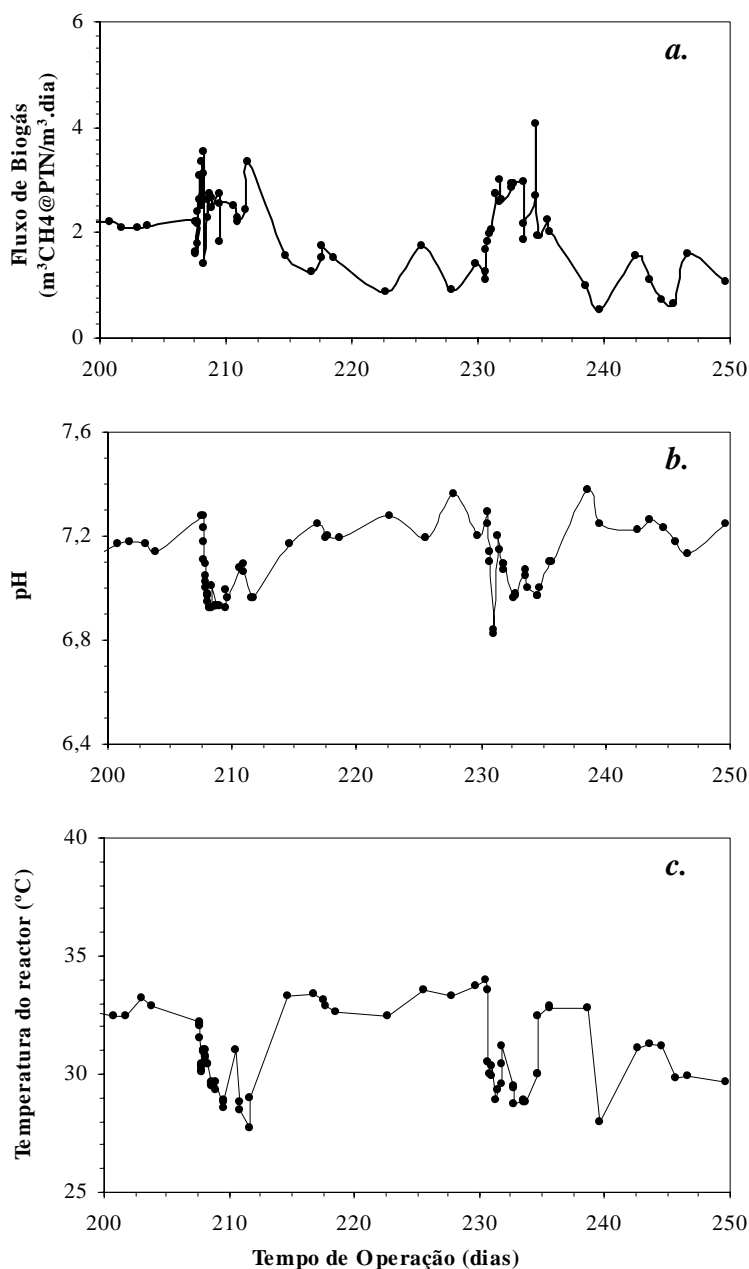


Figura 3.10. Variação do fluxo de metano (a.), pH (b.) e temperatura (c.) do reactor, ao longo do tempo de operação, durante a execução de choques hidráulicos.

De salientar que não se notam diferenças significativas entre os dois choques realizados para os parâmetros indicados na figura 3.10.

Observa-se que, tal como nos choques orgânicos, há uma diminuição da eficiência de remoção no digestor (figura 3.7.), sendo que o sistema sofre um decréscimo acentuado da eficiência de remoção nas **4 horas** que decorrem após o início do choque. A partir daí a diminuição do desempenho do digestor baixa de um modo mais suave.

Ao contrário do que se verifica nos choques orgânicos, o aumento no caudal de recirculação parece não produzir efeitos benéficos na resistência do sistema a choques hidráulicos, tendo mesmo um efeito negativo sobre o desempenho digestor (figuras 3.7. e 3.8.).

O grande fluxo hidráulico no reactor poderá introduzir no sistema uma pressão selectiva adicional uma vez que a grande velocidade superficial da fase líquida, cerca de **10 m/h**, poderá favorecer a lavagem da mesma. Este efeito deve sobrepor-se ao efeito benéfico da reintrodução da biomassa no reactor, diminuindo assim a eficiência de remoção com o aumento no caudal de recirculação.

Na figura 3.11 apresenta-se a relação entre razão de recirculação e a eficiência média de remoção na fase final do choque em que apresenta o seu valor mais baixo.

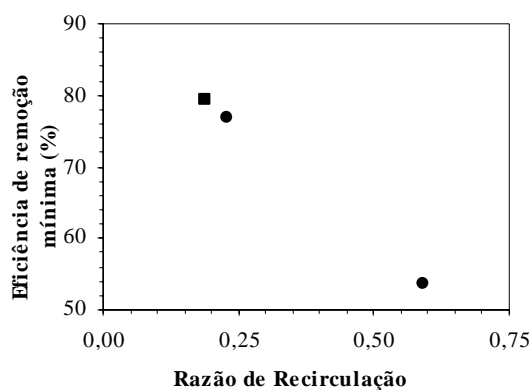


Figura 3.11. Variação da eficiência média do digestor com a razão de recirculação, durante os choques hidráulicos, (●) dados experimentais deste trabalho (■) dados adaptados de CAVALEIRO (1999)

Verifica-se que, embora com um pequeno número de ensaios realizados, para os choques hidráulicos o aumento da razão de recirculação parece ter um efeito nefasto no desempenho do digestor.

Analisando todos os parâmetros de operação monitorizados, a diminuição da razão de recirculação parece poder ser a resposta mais adequada para a minimização dos efeitos de choques deste tipo.

Todos estes resultados obtidos durante a operação dos digestores devem ser discutidos tendo em conta os teores de cálcio na alimentação. É sabido que a presença de iões cálcio reduz o efeito inibitório dos AGCL, baixando a sua concentração na forma solúvel por precipitação na forma de sais de cálcio, (HANAKI *et al.*, 1981). A redução da concentração de oleato em solução depende da sua concentração relativamente à do cálcio, e do produto de solubilidade do sal oleato de cálcio (ROY *et al.*, 1985). Tendo cada ião de cálcio a capacidade de precipitar duas moléculas de oleato, considera-se que, teoricamente, razões molares oleato/ Ca^{2+} inferiores a **2 mol oleato/mol Ca^{2+} e Mg^{2+}** , possibilitam a eliminação de todo o oleato solúvel.

Assumindo que o ião Mg^{2+} possui as mesmas características do Ca^{2+} , calcularam-se as razões molares oleato/ $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ para as três situações distintas de operação. Em estado estacionário de referência bem como em condições de choque hidráulico esta razão assume o valor de **1,5 mol oleato/mol Ca^{2+} e Mg^{2+}** , tendo esta para choques orgânicos um valor de **2,3 mol oleato/mol Ca^{2+} e Mg^{2+}** . Assim sendo, o efeito da presença do oleato no interior do reactor em choques orgânicos é mais agudo do que em choques orgânicos. Ainda que se verificasse a precipitação teórica do oleato, este não existiria na forma solúvel em choques hidráulicos, chegando ainda cerca de **1,4 gCQO/L** de oleato na forma solúvel ao interior do reactor em choques orgânicos.

3.2.3. USO DE INDICADORES PARA O DIAGNÓSTICO DE CHOQUES

Foi feita uma revisão sobre o uso de indicadores de desempenho para digestores anaeróbios sendo apresentados dois exemplos que representam métodos expeditos para a detecção de choques.

Estudos realizados por SAYED *et al.* (1987) sobre o tratamento anaeróbio de águas residuais contendo lípidos demonstraram a existência de uma discrepância entre os valores de remoção de CQO solúvel e a concomitante produção de metano. ALVES (1998) concluiu que esta discrepância se fica a dever à adesão de lípidos à superfície da biomassa, que assim são contabilizados como CQO removida embora não sejam convertidos em biogás. Este efeito pode ser observado na figura 3.12. onde é apresentada a variação do rendimento em metano com o tempo, e a comparação com o valor teórico de $0,35 \text{ m}^3\text{CH}_4\text{@PTN/Kg CQO}$.

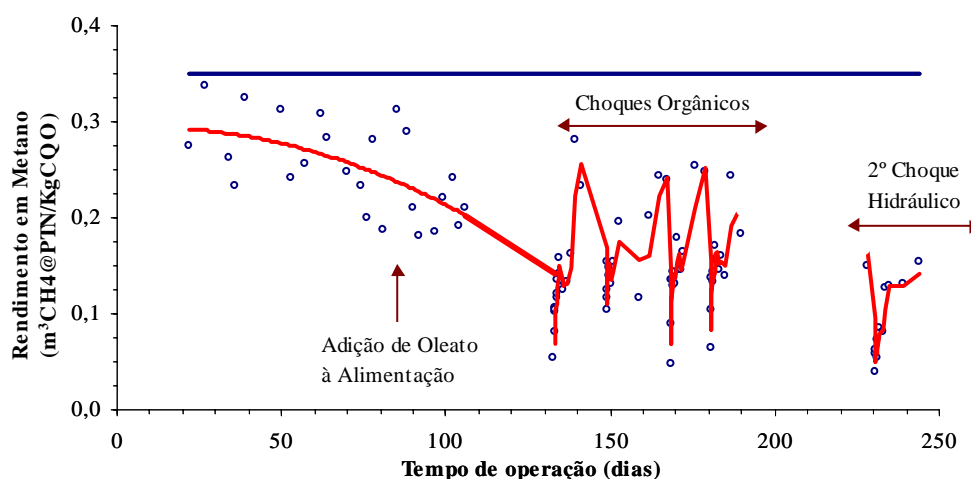


Figura 3.12. Variação do rendimento em metano ao longo do tempo de operação.

(Não são apresentados valores para o 1º choque hidráulico por não ter sido possível efectuar medições da percentagem de metano no biogás)

Verifica-se uma tendência decrescente do rendimento em metano ao longo do trabalho, especialmente após a adição de oleato à alimentação. Em períodos de choque verifica-se uma grande diminuição da produção de metano para valores de cerca de $0,075 \text{ m}^3\text{CH}_4\text{@PTN/KgCQO}$, recuperando após a perturbação para valores entre os $0,2$ e $0,3 \text{ m}^3\text{CH}_4\text{@PTN/KgCQO}$.

Em condições estáveis de operação de um digestor anaeróbio, os teores em propionato no efluente são normalmente baixos, sofrendo um aumento em

situações de inibição. Este facto tem duas explicações, devendo-se a uma maior produção e um menor consumo de propionato.

Em situações de sobrecarga a concentração de hidrogénio aumenta significativamente, reagindo a biomassa com a produção de propionato, que, consumindo hidrogénio, se torna um caminho metabólico mais atractivo na fase acidogénica (MOSEY e FERNANDEZ, 1984).

Para além deste efeito, a transformação acetogénica termodinamicamente mais desfavorável é a conversão de propionato em acetato e H_2 . Assim, uma vez acumulado o H_2 no meio, a degradação de propionato é claramente inibida.

Neste contexto MARCHAIM e KRAUSE, (1993), referem o uso da razão propionato/acetato como indicador de *stress* do sistema, considerando-o fácil de utilizar e mais barato do que a monitorização de H_2 e CO_2 .

Calculou-se a razão propionato/acetato ao longo do tempo de operação, com o intuito de avaliar este parâmetro como indicador do funcionamento do digestor anaeróbio (figura 3.13.).

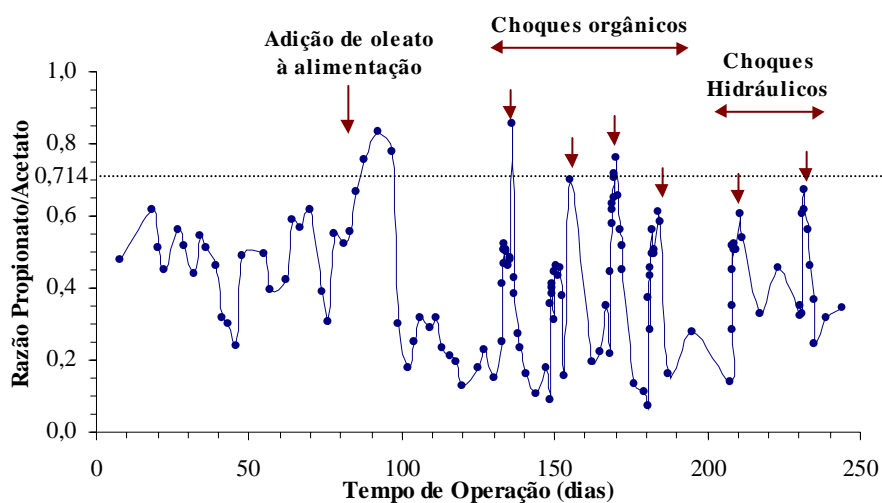


Figura 3.13. Variação da razão propionato/acetato ao longo do tempo de operação.

Antes da execução dos choques verifica-se a existência de um pico que coincide com a adição de oleato à alimentação do reactor, o que terá provocado alguma desestabilização do sistema. A partir daí são facilmente identificáveis os choques realizados, subindo a razão acetato/propionato para valores máximos que rondam uma razão de cerca de **0,714**, valor indicado por MARCHAIM e KRAUSE (1993) como sendo indicativo de falhas no digestor.

3.3. CRIAÇÃO DE UM CONJUNTO DE REGRAS PARA O DIAGNÓSTICO DE CHOQUES

Os dados obtidos neste estudo podem ser incorporados num sistema pericial sob a forma de um conjunto de regras, que permitia a identificação do estado de funcionamento do digester e mesmo a tomada de medidas para mitigar os efeitos negativos causados por estas perturbações.

Este diagnóstico pode ser efectuado seguindo o método das árvores de decisão. Nesta metodologia parte-se de uma situação genérica de operação, seguindo por vários nós de acordo com os valores dos atributos previamente definidos, até se definir uma situação particular (SERRA, *et al.*, 1997).

Com base nos dados de operação do digester obtidos neste trabalho podem ser criadas um conjunto de regras de diagnóstico para detecção do tipo de perturbação em presença (figura 3.14.)

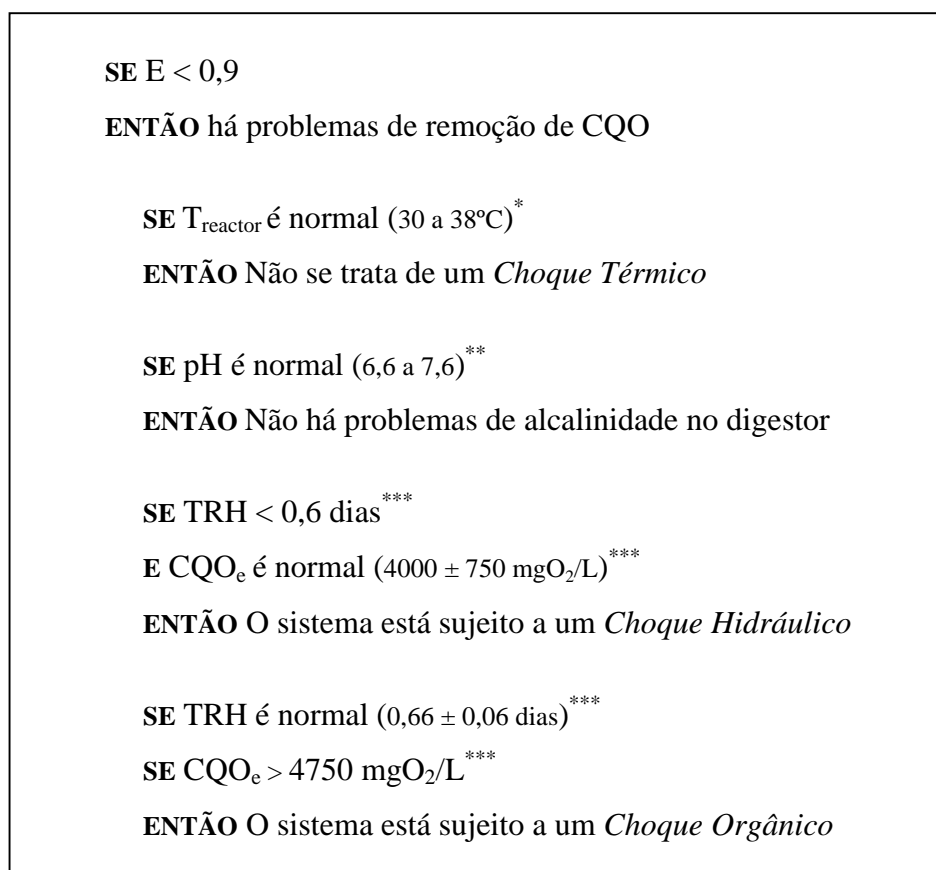


Figura 3.14. Conjunto de regras de diagnóstico para detecção choques orgânicos e hidráulicos.

*Valores referidos por COATES (1991), para o funcionamento normal de um digester anaeróbio mesófilo.

**Valores referidos por ZEHNDER *et al.* (1980), para o funcionamento normal de um digester anaeróbio.

***Valores baseados nos dados obtidos neste trabalho

Tendo neste trabalho sido estudada a possibilidade de manipulação do caudal de recirculação por forma a melhorar a resistência do sistema a este tipo de sobrecargas, pode também implementar-se uma regra de resposta à situação de choque. Esta pode adoptar a forma de um aviso ao operador ou, dado que foi desenvolvido um sistema de manipulação automática do caudal, o sistema poderá ele próprio a fazer esse ajustamento.

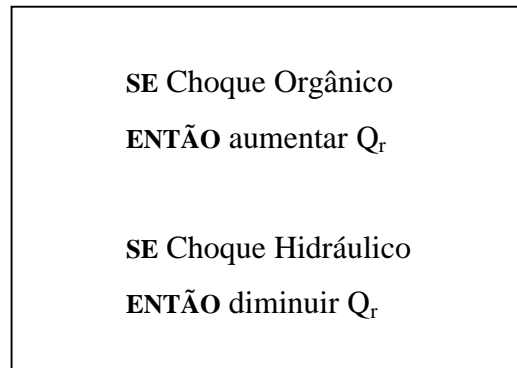


Figura 3.15. Conjunto de regras de acção para minimização do efeito choques orgânicos e hidráulicos.

3.4. AQUISIÇÃO DE AUTOMÁTICAS DE DADOS

Foram desenvolvidos instrumentos virtuais em **LABVIEW** para a aquisição do pH e temperatura de operação, e para a manipulação do caudal das bombas. Parte do trabalho fundamental para a aquisição do caudal de biogás produzido foi também realizado.

Estas ferramentas podem dar origem a um painel de controlo comum usado na monitorização do digester anaeróbio que neste trabalho não foi possível implementar.

.CONCLUSÕES

Este estudo centrou-se na avaliação do desempenho de um filtro anaeróbio, tratando um efluente lácteo com uma componente importante em ácido oleico, um tóxico para a biomassa anaeróbia, quando sujeito a perturbações no estado estacionário.

Tentou-se avaliar a manipulação da razão de reciclo como resposta a perturbações na carga orgânica aplicada a filtros anaeróbios, induzida por aumentos da concentração de substrato e no caudal de operação.

Os resultados obtidos apontam no sentido de que o aumento de caudal de recirculação é benéfico na minimização do impacto de um choque orgânico. Verifica-se um aumento da eficiência de 74% para 83% com um aumento de cerca de 150% na razão de recirculação. Um aumento posterior da razão de recirculação não provocou melhorias adicionais no desempenho do digestor, provavelmente devido à elevada velocidade superficial que provocou lavagem da biomassa.

Quanto aos choques hidráulicos, este estudo mostra que um aumento no caudal de recirculação em cerca de 150% faz baixar a eficiência obtida de 77% para 54%. Assim sendo, tudo parece apontar para que seja a diminuição da razão de recirculação a medida a adoptar para mitigar os efeitos negativos produzidos, embora não tenha sido provado neste trabalho.

Um maior número de ensaios possibilitaria maiores certezas, sendo interessante localizar o ponto de inflexão da eficiência *versus* razão de reciclo.

Verificou-se que a grande frequência de choques, seis realizados em cerca de três meses, afectou negativamente a biomassa atingindo-se valores de rendimento em metano de $0,15 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{PTN/KgCQO}$, cerca de 50% inferior ao verificado no início do trabalho. Este facto pode ter alterado as condições em que realizaram os choques hidráulicos uma vez que vários autores referem estes choques como sendo menos agressivos para o sistema, o que não se verificou.

Foram lançadas as bases para a aquisição automática de dados tendo-se implementado a aquisição do pH e temperatura de operação. A aquisição do volume de gás produzido, foi também estudada, faltando a sua implementação final. De referir que uma vez que é possível adquirir a temperatura do biogás, o seu caudal pode ser apresentado em condições normais de pressão e temperatura, permitindo uma melhor comparação dos valores obtidos ao longo da operação.

A possibilidade de aquisição do potencial redox, foi também estudada, podendo ser feita através do mesmo potenciómetro usado para o pH. Embora o aparelho só possua um canal disponível para as duas funções a aquisição pode ser feita mediante a colocação de um aparelho que, estando conectado com os dois medidores, envia ciclicamente dados ora do pH, ora do potencial redox.

Seria interessante a aquisição de outros dados em linha, tais como a composição do gás em CH_4 , CO , CO_2 e H_2 , sendo uma hipótese a espectroscopia de massa, que no entanto apresenta a dificuldade de necessitar de caudais muito elevados de biogás.

Uma vez que foi avaliada a manipulação do caudal de reciclo como acção a tomar em casos de sobrecarga do equipamento, o controlo automático da bomba de recirculação também foi implementado.

A própria natureza dos objectivos deste trabalho faz dele um projecto a longo prazo havendo ainda muito a fazer quer na aquisição automática de dados, quer no estudo de outras medidas mitigadoras deste e de outro tipo de perturbações como choques térmicos e tóxicos, quer na construção de uma sistema pericial baseado em conhecimento.

.BIBLIOGRAFIA

- ALVES, M.M. (1992) “Estudo de optimização do funcionamento de um filtro anaeróbio.”, *Tese de Mestrado*, IST, Lisboa.
- ALVES, M.M. (1998) “Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leite fixo.”, *Tese de Doutoramento*, Universidade do Minho, Braga.
- ALVES, M.M., PEREIRA, M.A., MOTA, M., NOVAIS, J.M. e COLLERAN, E. (1997) “Staged and non-staged anaerobic filters: microbial selection, hydrodynamic aspects and performance.”, *In: Proc. 8th Int. Conf. Anaerobic Digestion 25-29 May, Sendai, Japan, Vol 2*, 56-63.
- ANDREWS, J.F. e GRAEF, S.P. (1971) “Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process.”, *Adv. Chem. Ser.*, 105, 126-162.
- BAEZA, J.A. (1999) “Desarrollo e Implementación de um sistema supervisor para la gestión y control de ETAR.”, *Tesi Doctoral*, Universidade Autònoma de Barcelona, Espanha.
- BAEZA, J.A., FERREIRA, E.C. e LAFUENTE, J. (1998) “A knowledge-based distributed system for supervision and control of wastewater treatment process.”, *Water Quality International*.
- BONASTRE, N. e PARIS, J.M. (1988) “Colonisation and stimulation/inhibition properties of different supports used in anaerobic fixed-film reactors.”, *Environ. Technol. Lett.*, 9, 763-768.
- BONASTRE, N. e PARIS, J.M. (1989) “Survey of laboratory, pilot and industrial anaerobic filter installations.”, *Process Biochem.*, 2, 15-20.
- BONNET, B., DOCHAIN, D., e STEYER, J. (1997) “Dynamical Modeling of an anaerobic digestion fluidized bed reactor.”, *Wat. Sci. Tech.*, 36, 5, 285-292.
- BOO, O.C. e AGUIAR, A.S. (1998) “A knowledge base for wastewater treatment plants: the case of an activated sludge facility.”, *Expert Systems with Applications*, 14, 2, 53-61.
- BORTONE, G. e PICCININI, S. (1988) “A full scale upflow anaerobic filter treating pea, maize and green pea processing wastes.”, *In: Poster-Papers 5th Int. Symp. Anaerobic Digestion*, A. Tilche e A. Rozzi (Eds.), Pergamon Press, New York, 459-462.
- BOSCOLO, A., MANGIAVACHI, C., DRUIS, F., RONGUIONE, F., PAVAN, P. and CECCHI, F. (1993) “Fuzzy control of an anaerobic digester for the treatment of the organic fraction of municipal solid waste (MSW).” *Wat. Sci. Tech.*, 27(2), 57-68.
- BRITZ, T.J., SPANGENBERG, G. e VENTER, C.A. (1994) “Acidogenic microbial species diversity in anaerobic treating different substrates.”, *Wat. Sci. Technol.*, 30, 12, 55-62.
- BROUGHTON, M.J., THIELE, J.H., BRICH, E.J., e CHOEN, A. (1998) “Anaerobic digestion of sheep tallow”, *Wat. Res.*, 32, 5, 1423-1428.
- BUSWELL, A.M. e NEAVE, S.L. (1930) “Laboratory studies of sludge digestion.”, *State Water Survey, Bulletin n° 30*, State of Illinois, Urbana, Illinois, USA.
- CAVALEIRO, A.J., (1999) “Efeito de sobrecargas de ácido oleico na actividade de consórcios microbianos anaeróbios desenvolvidos em processos de leite fixo.”, *Tese de Mestrado*, Universidade do Minho, Portugal.

- CHUA, H., HU, W.F., YU, P.H.F. e CHEUNG, M.W.L. "Responses of an anaerobic fixed-film reactor to hydraulic shock loadings.", *Bioresource Technology*, 61, 79-83.
- COATES, J. (1991) "Development, characterisation and stabilisation of granular methanogenic sludges.", *Ph.D. Thesis*, National University of Ireland, Galway.
- COLLERAN, E., WILKIE, A., BARRY, M., FAHERTY, G., O'KELLY, N. e REYNOLDS, P.J. (1983) "One and two stage anaerobic filter digestion of agricultural wastes.", *In: Proc. Third Int. Symp. Anaerobic Digestion*, Boston, Massachusetts, p. 285-302.
- DAHAB, M. e YOUNG, J.C. (1982) "Retention and distribution of biological solids in fixed-bed anaerobic filters.", *In: Proc. 1st Int. Conf. on Fixed-Film Biological Processes*, Kings Island, Ohio, 1337-1351.
- DEMEYER, D.I. e HENDERICKX, H.K. (1967) "The effects of C18 unsaturated fatty acids on methane production in vitro by mixed rumen bacteria." *Biochim. Biophys Acta*, 137, 484-497.
- DOLFING, J. (1988) "Acetogenesis.", *In Biology of Anaerobic Microorganisms*, Alexander J. B. Zehnder (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 417-468.
- DORNSEIFFER, P., MEYER, B. e HEINZLE, E. (1995) "Modeling of anaerobic formate kinetics in mixed biofilm culture using dynamic membrane mass spectrometric measurement.", *Biotechnol. Bioeng.*, 45, 219-228.
- DU, Y.G., TYAGI, R.D. e BHAMIDIMARRI, R. (1999) "Use of fuzzy neural-network model for rule generation of activated sludge process.", *Process Biochemistry*, 35, 77-83.
- ECKENFELDER, W.W., PATOCZKA, J.B. e PULLIAM, G.W. (1988) "Anaerobic versus aerobic waste treatment in the U.S.A.", *In: Poster-Papers 5th Int. Symp. Anaerobic Digestion*, A.Tilche e A. Rozzi (Eds), Pergamon Press, New York, 105-114.
- ESTABEN, M., POLIT, M. e LABAT, P. (1998) "How fuzzy logic can help in the modeling of an anaerobic digestion process", *Waste-Decision 98*, Montpellier – Narbonne, CD-ROM.
- FAIR, G.M. e MOORE, E.W. (1934) "Time and rate of sludge digestion and their variation with temperature.", *Sew. Works J.*, 6, 3-10.
- FERREIRA, E. (1995) "Identificação e controlo adaptativo de processos biotecnológicos", *Tese de Douturamento*, Universidade do Porto – Faculdade de Engenharia.
- FINNEGAN, S.M.T. (1994) "Anaerobic digestion of sulphate-containing wastewater from citric acid production.", *Ph.D. Thesis*, National University of Ireland.
- FORAGE, R.G., HARRISON, D.E.F. e PITT, D.E. (1985) "Effect of environment on microbial activity.", *In: Comprehensive Biotechnology: The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine*. M. Moo-Young. (Ed) Pergamon Press, Oxford, UK, Vol 1, p 251-280.
- FORSTER, C. (1994) "Anaerobic digestion and industrial wastewater treatment.", *Chemist. Indust.*, 6, 404-409.
- FORSTER, C.F. (1992) "Oils, fats and greases in wastewater treatment.", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 55, 402-404.
- FOX, P. e SUIDAN, T.S. (1996) "Shock and transient loading on anaerobic reactor coupled with adsorber", *Journal of Environmental Engineering*, 122, 1, 18-24.

- GALBRAITH, H. e MILLER, T.B. (1973) "Physicochemical effects of long chain fatty acids on bacterial cells and their protoplasts.", *J. Appl. Bact.*, 36, 647-658.
- GALBRAITH, H., MILLER, T.B., PATON, A.M. e THOMSON, J.K. (1971) "Antibacterial activity of long chain fatty acids and the reversal with calcium, magnesium, ergocalciferol and cholesterol.", *J. Appl. Bacteriol.*, 34, 803-813.
- GIRALDO-LOPEZ, E. and DUQUE, M. (1998) "Automatic start-up of a high rate anaerobic reactor using fuzzy logic control system", In : *Fifth Latin-American workshop-seminar wastewater anaerobic treatment. 27-30th Vinha del Mar, Chile.*
- GRADY, C.P.L.Jr. e LIM, H.C. (1980) "Biological waste treatment.", *Marcel Dekker, Inc.*, New York.
- GROBICKI, A. e STUCKEY, D.C. (1991) "Performance of the anaerobic baffled reactor under steady-state and shock loading conditions.", *Biotechnol. Bioeng.*, 37, 344-355.
- GUJER, W. e ZEHNDER, A.J.B. (1983) "Conversion processes in anaerobic digestion.", *Wat. Sci. Technol.*, 15, 127-167.
- GUWY, A.J., HAWKES, F.R., WILCOX, S.J. e HAWKES, D.L. (1997) "Neural network and on-off control of bicarbonate alkalinity in a fluidized-bed anaerobic digester.", *Wat. Res.*, 31, 8, 2019-2025.
- HAJDA, P., NOVOTNY, V., FENG, X. and YANG, R. (1998) "Simple feedback logic, genetic algorithms and artificial neural networks for real time control of a collection system.", *Wat. Sci. Tech.*, 38(3), 187-195.
- HANAKI, K., MATSUO, T. e NAGASE, M. (1981) "Mechanisms of inhibition caused by long chain fatty acids in anaerobic digestion process.", *Biotechnol. Bioeng.*, 23, 1591-1560.
- HARRIS, M.T. *et al.*, (1985) "The loves creek anaerobic upflow (Anflow) pilot plant: performance summary.", *EPA-600/S2-85/040, U.S.EPA*, Cincinnati, Ohio (referido em YOUNG, 1991).
- HAWKES, F.R., DONNELLY, T. e ANDERSON, G.K. (1995) "Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice-cream wastewater.", *Water Res.*, 29, 2, 525-533.
- HEINZLE, E. (1992) "Present and potential applications of mass spectrometry for bioprocess research and control.", *J. Biotechnol.*, 25, 81-114.
- HENZE, M. e HARREMÕES, P. (1983) "Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - a literature review.", *Wat. Sci. Technol.*, 15, 1-101.
- HICKEY, R.F. e SWITZENBAUM, S.M. (1988) "The role of intermediate and product gases as a regulators and indicators of anaerobic digestion.", In: *Poster-Papers 5th Int. Symp. Anaerobic Digestion*, A.Tilche e A. Rozzi (Eds), Bolonha, Italy, p. 43-47.
- HICKEY, R.F., VANDERWIELEN, J. e SWITZENBAUM, M.S. (1989) "The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion.", *Wat. Res.*, 23, 207-218.
- HILBERT, N., HARMAND, J., STEYER, J.P. e VILA, J.P. (1998) "Nonparametric regulation of an anaerobic digestion process for the treatment of industrial wastewater", *Waste-Decision 98*, Montpellier – Narbonne, CD-ROM.
- HWU, C.S. (1997) "Enhancing anaerobic treatment of wastewaters containing oleic acid.", *Ph.D. Thesis*, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

- HWU, C.S., MOLENAAR, G., GARTHOFF, J., VAN LIER, J.B. e LETTINGA, G. (1997a) "Thermophilic high-rate anaerobic treatment of wastewater containing long-chain fatty acids: impact of reactor hydrodynamics.", *Biotechnol. Lett.*, 19, 5, 447-451.
- IZA, J., COLLERAN, E., PARÍS, J.M., e WU, W.M. (1991) "International workshop on anaerobic treatment technology for municipal and industrial wastewaters: summary paper.", *Water Sci. Technol.*, 24,8, 1-16.
- JACKSON-MOSS, C.A. e DUNCAN, J.R.(1991) "The effect of the aluminium on anaerobic digestion.", *Biotechnol. Lett.*, 13, 2, 143-148.
- KARR, C.L. (1992) "An adaptative system for process control using genetic algorithms.", In : *IFAC/IFIP/IMACS symposium on artificial intelligence in real time control (AIRC'92)*, 585-590
- KATZEL, J. (1981) "Wastewater process returns fuel credits to plant.", *Plant Eng.*, 13, 102.
- KIDBY, D.W. e NEDWELL, D. B. (1991) "An investigation into the suitability of biogas hydrogen concentration as a performance monitor for anaerobic sewage sludge digesters.", *Wat. Res.*, 25, 1007-1012.
- KOMATSU, T., HANAOKI, K. e MATSUO, T. (1991) "Prevention of lipid inhibition in anaerobic processes by introducing a two-phase system.", *Wat. Sci. Technol.*, 23, 1189-1200.
- KOSTER, I.W. e CRAMER, A. (1987) "Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids.", *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 2, 403-409.
- LAWRENCE, A.A., (1971) "Application of process kinetics to design of anaerobic processes.", *Adv. Chem. Ser.*, 105, 163-189.
- LEMA, J.M. e MÉNDEZ, R. (1997) "Tratamentos biológicos anaeróbios. Contaminação e engenharia ambiental.", *FICYT*, 3, 505-538, Oviedo, Espanha.
- LEMA, J.M., e MÉNDEZ, R.J. (1988) "Diseño y operacion de digestores anaerobios basados en conceptos cineticos.", in *Actas del 4º Seminario D.A.A.R.*, F.Fdz. Polanco, P.A. Garcia, S. Hernando (Ed.), Univ. Valladolid, 21-39.
- LEMA, J.M., MÉNDEZ, R. e SOTO, M. (1992) "Bases cinéticas y microbiológicas en el diseño de digestores anaerobios.", *Ing. Quim.*, 24, 274, 191-201.
- LEMA, J.M., MÉNDEZ, R., IZA, J., GARCÍA, P. e FERNANDÉZ-POLANCO, F. (1991) "Chemical reactor engeneering concepts in design and operation of anaerobic treatment processes.", *Water Sci.Techno.*, 24, 8, 79-86.
- LETTINGA, G. (1995) "Anaerobic digestion and wastewater treatment.", *Antonie van Leewenhoek*, 67, 3-28.
- LETTINGA, G., FIELD, J., VAN LIER, J.B., ZEEMAN, G. e HULSHOFF POL, L.W. (1997a) "Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future.", *Wat Sci Technol.*, 35, 10, 5-12.
- LETTINGA, G., VAN VELSEN, A. F. M., HOBMA, S. W., DE ZEEUW, W. e KLAPWIJK, A. (1980) "Use of upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment.", *Biotechnol. Bioeng.* 22, 699-734.
- LIN, C.Y. (1992) "Effect of heavy metals on volatile fatty acid degradation in anaerobic digestion.", *Wat. Res.*, 26, 177-183.

- MANESIS, S.A., SAPIDIS, D.J. e KING, R.E. (1998) "Intelligent control of wastewater treatment plants.", *Artificial Intelligence in Engeneering*, 12, 275-281.
- MARCHAIN, U. e KRAUSE, C. (1993) "Propionic to acetic acid ratio in overloaded anaerobic digestion", *Bioresource Technology*, 43, 195-203.
- MARQUES, I.P.R. (1988) "Estudo da aplicação do filtro anaeróbio à conversão do efluente suínico em biogás.", *Provas para Assistente de Investigação*, DER, LNETI, Lisboa.
- MCCARTY, P.L. (1964) "Anaerobic waste treatment fundamentals.", *Part 3. Public Works*, 91-94.
- MOSEY, F.E. (1983) "Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose.", *Wat. Sci. Technol.*, 15, 209-232.
- MOSEY, F.E. e FERNANDEZ, X.A. (1984) "Mathematical modelling of methanogenesis in sewage sludge digestion.", *In: Microbiological Methods for Environmental Biotechnology*, J.M. Graincher, J.M. Lynch (Eds.), Academic Press, New York, 159-168.
- MOUNTFORD, D.O. e ASHER, R.A. (1979) "Effect of inorganic sulfide on the growth and metabolism of *Methanosarcina barkeri* strain DM.", *Appl. Environ. Microbiol.*, 37, 670-675.
- MURRAY, W.D. e VAN DEN BERG, L., (1981a) "Effects of nickel, cobalt and molibdenium on performance of methanogenic fixed film reactor.", *Appl. Environ. Microbiol.*, 42, 3, 502-505.
- NYNS, E.J. (1994) "A guide to sucessful industrial implementation of biomethanisation technologies.", *The Institute Wallon*, Namur, Belgium for the European Commission DGXVII.
- OLESZKIEWICZ, J.A. e SHARMA, V.K. (1990) "Stimulation and inhibition of anaerobic processes by heavy metals - a review.", *Biol. Wastes.*, 31, 45-67.
- OLIVEIRA MARQUES, F.J. e DI BERARDINO, S. (1991) "Instalações de biogás do sector agro-pecuário existentes em Portugal.", *Energia Solar e Biogás*, 67-74.
- OLSSON, G. e NEWELL, B. (1999) "Wastewater treatment systems: modeling, diagnosis and control.", *Iwa Publishing*.
- OLTHOF, M. e OLESZKIEWICZ, J.A. (1983) "Anaerobic treatment of industrial wastewaters.", *In: Process Technology and Flowsheets*, Vol II, Chemical Engineeing, McGraw-Hill Publ. Co, New York, p 242-247.
- PARASKEVAS, P.A., PANTELAKIS, I.S. e LEKKAS, T.D. (1999) "Advanced integrated expert system for wastewater treatment plants control.", *Knowledge-Based Systems*, 12, 355-361.
- PARKIN, G.F. e OWEN, W.F. (1986) "Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges.", *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 112, 5, 867-919.
- PAUSS, A., GUIOT, S. e SAMSON, R. (1988) "Sensors for anaerobic digestion management.", *In: Poster-Papers 5th Int. Symp. Anaerobic Digestion*, A.Tilche e A. Rozzi (Eds), Bolonha, Italy, p. 223-226.
- PERLE, M., KIMCHIE, S. e SHELEF, G. (1995) "Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater.", *Wat. Res.*, 29, 1549-1554.
- PERREIRA, M.A. (1998) "Degradação de ácido oleico em filtro anaeróbio: efeito da adaptação do inóculo e da recirculação da biomassa.", *Tese de Mestrado*, Universidade do Minho, Portugal.
- PULLAMMANAPPALLIL, P.C., SVORONOS, S.A., CHYNOWETH, D.P. e LYBERATOS, G. (1998) "Expert system for control of anaerobic digestors.", *Biotechnol. Bioeng.*, 58, 13-22.

- PUÑAL, A. (1999) "Estratexias de posta en marcha, operación e control de dixestores anaeróbios." *Tese Doutoral*, Universidade de Santiago de Compostela, Espanha.
- QUÉMÉNUER, M. e MARTY, Y. (1994) "Fatty acids and sterols in domestic wastewaters.", *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 112, 5, 867-919.
- RENDERS, J.M. and NORDUIK, J.P. (1992), "Genetic algorithms for process control : a survey.", *In : IFAC/IFIP/IMACS symposium on artificial intelligence in real time control (AIRT'92)*, 579-584
- REYNOLDS, P.J. (1986) "Support matrix and feed flow effects in anaerobic fixed bed reactors.", *PhD Thesis*, University College, Galway, Ireland.
- REYNOLDS, P.J. e COLLERAN, E. (1986) "Comparison of start-up and operation of anaerobic fixed-bed and hybrid sludge-bed/fixed-bed reactors treating whey wastewater.", *In: Conference papers of anaerobic treatment, a grown-up technology, AQUATEC'86*, Industrial presentation B.V., Schiedam, 515-531.
- RINZEMA, A, ALPHENAAR, A. e LETTINGA, G. (1989) "The effects of lauric acid shock loads on the biological and physical performance of granular sludge in UASB reactors digesting acetate.", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 46, 257-266.
- RINZEMA, A. (1988) "Anaerobic treatment of wastewater with high concentration of lipids or sulfate.", *Ph.D. Thesis*, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- RINZEMA, A., BOONE, M., VAN KNIPPENBERG, K., e LETTINGA, G. (1994) "Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion.", *Wat. Environ. Res.*, 66, 1, 40-49.
- RODA, I.R., (1998) "Desenvolupament d'un protocol per l'aplicació de sistemes basats en el coneixement a la gestió d'estacions depuradores d'aigües residuals urbanes.", *Tesi Doctoral*, Universidade de Girona, Espanha.
- ROMILI, M., KELLER, J., LEE, P.L. e GREENFIELD, P.F. (1995) "Model prediction and verification of a two-stage high-rate anaerobic wastewater treatment system subjected to shock loads.", *Trans. IchemE*, 43, part B.
- ROY, F., ALBAGNAC, G. e SAMAIN, E. (1985) "Influence of calcium addition on growth of highly purified syntrophic cultures degrading long chain fatty acids.", *Appl. Environ. Microbiol.*, 49,3.
- ROY, F., SAMAIN, E., DUBOURGUIER, H.C. e ALBAGNAC, G. (1986) "*Syntrophomonas sapovorans* sp. nov., a new obligately proton reducing anaerobe oxidizing saturated and unsaturated long chain fatty acids.", *Arch. Microbiol.*, 145, 142-147.
- ROZZI *et al.* (1986) "Parámetros de operación y control de los procesos anaerobios.", *DAAR – 3^{er} Seminario*, June, Valladolid, Espanha.
- ROZZI, A. (1988) "Estado del arte de la digestion anaerobia en europa.", *In: Actas del 4º Seminario D.A.A.R.*, F. Fdz. Polanco, P.A. Garcia, S. Hernando (Eds.), Univ. Valladolid, 11-20.
- RYHINER, G., DUNN, I.J., HEINZLE, E. e ROHANI, S. (1992) "Adaptative on-line optimal control of bioreactors: application to anaerobic degradation.", *Journal of Biotechnology*, 22, 89-106.
- SAKHAROVA, Z.V. e RABOTNOVA, I.L. (1976) "Effects of pH on physiological and biochemical properties of chemostatic culture of *Bacillus megaterium*.", *Mikrobiologiya (Engl Transl)*, 46, 15-21.
- SALKINOJA-SALONEN, M.S., NYNS, E.J., SUTTON, P.N., VAN DEN BERG, L. e WHEATLEY, A.D. (1983) "Starting-up of anaerobic fixed-film reactors.", *Wat. Sci. Technol.*, 15, 305-308.

- SAM-SOON, P., LOEWENTHAL, R.E., WENTZEL, M.C., e MARAIS, G.V.R. (1991) "A long-chain fatty acid, oleate, as sole substrate in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor systems.", *Water SA*, 17, 1, 31-36.
- SÀNCHEZ, M., CORTÉS, U., BÉJAR, J., DE GARCIA, J., LAFUENTE, J. e POCH, M. (1997) "Concept formation in WWTP by means of classification techniques: a compared study.", *Applied Intelligence*, 7, 147-165.
- SÀNCHEZ, M., CORTÉS, U., LAFUENTE, J., RODA, I.R. e POCH, M. (1996) "DAÍ-DEPUR: An integrated and distributed architecture for wastewater treatment plants supervision.", *Artificial Intelligence in Engineering*, 1, 275-285.
- SÀNCHEZ, M., CORTÉS, U., RODA, I.R., POCH, M. e LAFUENTE, J. (1997) "Learning and adaptation in wastewater treatment plants through case-based reasoning.", *Microcomputers in Civil Engineering*, 12, 251-266.
- SÄRNER, E. (1986) "Influence and control of H₂S on full-scale plants and pilot plant experiments.", *In Conference Papers of "Anaerobic Treatment a Grown-Up Technology", AQUATEC'86*, Industrial Presentations B.V., Schiedam, 189-204.
- SAYED, S., VAN CAMPEN, L. e LETTINGA, G. (1987) "Anaerobic treatment of slaughterhouse waste using a granular sludge UASB reactor.", *Biological Wastes*, 21,11-28.
- SCOTT, R.I., WILLIAMS, T.N., WHITMORE, T.N. e LLOYD, D. (1983) "Direct measurement of methanogenesis in anaerobic digestors by membrane inlet mass spectrometry.", *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 18, 236-241.
- SERRA, P., LAFUENTE, J., MORENO, R., PRADA, C. e POCH, M. (1993) "DEPUR: A knowledge-based tool for wastewater treatment plants.", *Control Eng. Practice*, 1, 329-335.
- SERRA, P., SÀNCHEZ, M., LAFUENTE, J. , CORTÉS, U. e POCH, M (1997) "ISCWAP: A knowledge-based system for supervision of activated sludge process.", *Computers Chem. Eng.*, 21, 211-221.
- SHIMIZU, K. and JE, K. (1995) "Development of intelligent biorreactor systems.", *Sensors and materials*, 233-247
- SOTO, M., MÉNDEZ, R. e LEMA, J.M. (1992) "Diseño y operacion de digestores anaerobios. II. Operacion y control.", *Ingeniería Química (no prelo)*.
- SPEECE, R.E. (1983) "Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment.", *Eviron. Sci. Technol.*, 17, 9, 416-427
- SPEECE, R.E. e PARKIN, G.F. (1983) "The response of methane bacteria to toxicity.", *In: Proc. Third International Symposium on Anaerobic Digestion* Boston, Massachussets, p 23-35.
- STEPHANOPOULOUS, G. and STEPHANOPOULOUS, G. (1986) "Artificial intelligence in the development and design of biochemical process.", *Trends in Biotechnology*, 4(9), 241-249.
- STEYER, J.P., ROLAND, D., BOUVIER, J.C. and MOLETTA, R. (1997) "Hybrid fuzzy neural network for diagnosis – application wastewater in the anaerobic treatment of wine distillery in a fluidised bed reactor.", *Water Sci. Technol.*, 36(6/7) 209-217.
- SWITZENBAUM, M.S., GIRALDO-GOMEZ, E. e HICKEY, R.F. (1990) "Monitoring of the anaerobic methane fermentation process.", *Enzyme Microb. Tech.*, 12, 10, 722-730.

- SZENDREY, L.M. (1983) Start-up and operation of the Bacardi Corporation anaerobic filter. *In: Proc Third Int. Symp. Anaerobic Digestion*, Boston, Massachusetts, p. 365-377.
- VAN DEN BERG, L. (1977) "Effect of temperature on growth and activity of a methanogenic culture utilizing acetate.", *Com. J. Microbiol.*, 23, 898-902.
- VAN LIER, J.B., BOERSMA, F., DEBETS, M.M.W.H. e LETTINGA, G. (1994) "High rate thermophilic anaerobic wastewater treatment in compartmentalized upflow reactors.", *Wat. Sci. Technol.*, 30, 251-261.
- VIRARAGHAVAN, T. e KIKKERI, S.R. (1990) "Effect of temperature on anaerobic filter treatment of dairy wastewater.", *Wat. Sci. Technol.*, 22, 9, 191-198.
- WEILAND, P., (1987). "Development of anaerobic filters for treatment of high strength agro-industrial wastewaters.", *Bioprocess Eng.*, 2, 39-47.
- WHEATLEY, A.D., FISHER, M.B. e GROBICKI, A.M.W. (1997) "Applications of anaerobic digestion for the treatment of industrial waters in Europe.", *J. CIWEM*, 11, 39-46.
- WILCOX, S.J., HAWKES, D.L., HAWKES, F.R. e GUWY, A.J. (1997) "A neural network, based on bicarbonate monitoring, to control anaerobic digestion.", *Wat. Res.*, 29, 6, 1465-1470.
- WOLFE, R.S. (1992) "Biochemistry of methanogenesis. In: The Archaeobacteria: Biochemistry and Biotechnology.", *Biochem. Soc. Symp*, n° 58, 41-49.
- YOUNG J.C. e YANG, B.S. (1989) "Design considerations for full-scale anaerobic filters.", *Journal WPCF*, 61, 9, 1576-1587.
- YOUNG, H.W. e YOUNG, J.C. (1988) "Hydraulic characteristics of upflow anaerobic filters.", *J. Envir. Eng. Div. ASCE*, 114, 3, 621-638.
- YOUNG, J. C. (1983) "The anaerobic filter - past, present and future.", *In: Proc. Third Int. Symp. on Anaerobic Digestion*, Boston, Massachusetts, 91-105.
- YOUNG, J.C. (1991) "Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters.", *Wat. Sci. Technol.*, 24, 8, 133-155.
- YOUNG, J.C. e MCCARTY, L. (1969) "The anaerobic filter for waste treatment.", *Journal WPCF*, 61, R160-R171.
- YOUNG, J.C. e YOUNG, H.W. (1991) "Full-scale treatment of chemical process water using anaerobic filters.", *Journal WPCF*, 63, 2, 153-159.
- YOUNG, J.C. e MCCARTY, P.L. (1967) "The anaerobic filter for waste treatment.", *In: Proc 22nd. Ind. Waste Conf.*, Purdue University, 559-575.
- ZÁBRANSKÁ, J. e DOHÁNYOS, M. (1987) "Methods of investigation of the metabolism of anaerobic microorganisms.", *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 15, 1, 43-55.
- ZEHNDER, A.J.B., HUSER, B.A., BROCK, T.D. e WUHRMANN, K. (1980) "Characterization of an acetate-decarboxylating, non-hydrogen-oxidizing methane bacterium.", *Arch. Microbiol.*, 124, 1-11.
- ZEIKUS, J.G. (1980) "Microbial populations in digesters.", *In: Anaerobic Digestion*. D.A. Stafford, B.I. Wheatley and D.E. Hughes (eds.), Applied Science Publishers, London, p. 61-89.
- ZINDER, S.H. (1988) "Conversion of acetic acid to methane by thermophiles." *In Proc. 5th Int. Symp. Anaerobic Digestion*, E.R. Hall and P.N. Hobson (Eds), Pergamon Press, New York, 1-12.

.ANEXO A

1. PARÂMETROS DE OPERAÇÃO	A.1
2. ÁCIDOS GORDOS VOLÁTEIS	A.2
3. TEMPERATURA E PH DE OPERAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIOGÁS	A.3

Tabela A.1. Parâmetros de Operação

Data	Tempo (dias)	Caudal (L/dia)	TRH (dias)	TRH médio	Factor de Recirculação	CQOe (mgO ₂ /L)	CQOe média	CQOs sol. (mgO ₂ /L)	SSV out. (mg/L)*	BV apl (kgCQO/m ³ .dia)	Bv média	E (%)	% CH ₄
20-Jan-99	0	4.25	3.53	4.21	1.08	1900	1985	396	0.08	0.54	0.50	79.2	
24-Jan-99	4	3.58	4.19	4.21	1.14	2190	1985	369	0.10	0.52	0.50	83.2	
26-Jan-99	6	3.60	4.17	4.21	1.14	1951	1985	214	0.06	0.47	0.50	89.0	
28-Jan-99	8	3.52	4.26	4.21	1.16	2041	1985	123	0.06	0.48	0.50	94.0	
31-Jan-99	11	3.61	4.16	4.21	1.13	2328	1985	76	0.05	0.56	0.50	96.7	
2-Fev-99	13	3.54	4.24	4.21	1.16	2170	1985	244	0.10	0.51	0.50	88.8	
4-Fev-99	15	3.51	4.27	4.21	1.17	1768	1985	101	0.07	0.41	0.50	94.3	
Média		3.56	4.21					152	0.07	0.50		92.6	
Desvio Padrão		0.04	0.05					66	0.02	0.05		3.1	
Desvio Padrão (%)		1.09	1.09					43.28	28.88	9.17		3.39	
Intervalo de Confiança 95%		0.03	0.04					58	0.02	0.03		2.8	

Duplicação dos Caudais de alimentação e recirculação

4-Fev-99	15	7.25	2.07	2.04	1.12	1768	1985	101	0.07	0.85	0.94	94.3	
7-Fev-99	18	7.25	2.07	2.04	1.12	2196	1985	176	0.08	1.06	0.94	92.0	
9-Fev-99	20	7.28	2.06	2.04	1.12	2135	1985	160	0.05	1.04	0.94	92.5	
11-Fev-99	22	7.33	2.05	2.04	1.11	2386	1985	101	0.08	1.17	0.94	95.8	70.5
14-Fev-99	25	7.45	2.01	2.04	1.09	2033	1985	113	0.06	1.01	0.94	94.4	
16-Fev-99	27	7.31	2.05	2.04	1.12	1679	1985	135	0.09	0.82	0.94	92.0	66.0
18-Fev-99	29	7.24	2.07	2.04	1.13	1454	1985	139	0.14	0.70	0.94	90.4	
21-Fev-99	32	7.26	2.07	2.04	1.14	1626	1985	85	0.04	0.79	0.94	94.8	
23-Fev-99	34	7.11	2.11	2.04	1.16	2142	1985	95	0.08	1.02	0.94	95.6	63.1
Média						1985		111	0.07	0.94		93.8	66.5
Desvio Padrão						257		20	0.03	0.14		2.0	3.1
Desvio Padrão (%)						12.96		17.95	36.29	15.39		2.09	4.61
Intervalo de Confiança 95%						126.05		16	0.02	0.09		1.6	3.5

Duplicação do CQO in

23-Fev-99	34	7.11	2.11	2.04	1.16	4168	4056	95	0.08	1.98	1.97	95.6	63.1
25-Fev-99	36	7.42	2.02	2.04	1.12	4168	4056	198	0.17	2.06	1.97	95.2	60.6
28-Fev-99	39	7.46	2.01	2.04	1.11	3946	4056	146	0.15	1.96	1.97	96.3	62.4
2-Mar-99	41	7.55	1.99	2.04	1.10	4057	4056	145	0.31	2.04	1.97	96.4	
4-Mar-99	43	7.14	2.10	2.04	1.14	4129	4056		0.29	1.97	1.97		
7-Mar-99	46	7.48	2.01	2.04	1.10	4200	4056	121	0.22	2.09	1.97	97.1	
9-Mar-99	48	7.40	2.03	2.04	1.12	3817	4056	117	0.24	1.88	1.97	96.9	
11-Mar-99	50	7.60	1.97	2.04	1.09	3434	4056	115	0.20	1.74	1.97	96.7	60.4
14-Mar-99	53	7.52	1.99	2.04	1.10	4080	4056	149	0.23	2.05	1.97	96.3	60.4
Média		7.34	2.04					136	0.21	1.97		96.3	61.4
Desvio Padrão		0.15	0.04					29	0.07	0.10		0.6	1.1
Desvio Padrão (%)		1.99	1.99					21.64	32.45	5.21		0.62	1.86
Intervalo de Confiança 95%		0.07	0.02					20	0.04	0.07		0.4	1.0

Duplicação dos Caudais de alimentação e recirculação

14-Mar-99	53	15.18	0.99	0.99	1.10	4080	4056	149	0.23	4.13	4.20	96.3	60.4
16-Mar-99	55	15.18	0.99	0.99	1.09	3872	4056	303	0.21	3.92	4.20	92.2	
18-Mar-99	57	15.45	0.97	0.99	1.07	4120	4056	298	0.26	4.24	4.20	92.8	59.0
21-Mar-99	60	15.51	0.97	0.99	1.06	4139	4056		0.14	4.28	4.20		
23-Mar-99	62	16.14	0.93	0.99	1.02	4158	4056	241	0.19	4.47	4.20	94.2	60.7
25-Mar-99	64	13.52	1.11	0.99	1.22	4323	4056	367	0.27	3.90	4.20	91.5	57.7
28-Mar-99	67	16.87	0.89	0.99	0.98	3810	4056	267	0.41	4.28	4.20	93.0	
31-Mar-99	70	13.73	1.09	0.99	1.22	4710	4056	338	0.35	4.31	4.20	92.8	59.1
4-Abr-99	74	15.25	0.98	0.99	1.10	4176	4056	239	0.35	4.25	4.20	94.3	59.0
6-Abr-99	76	15.49	0.97	0.99	1.08	4421	4056	250	0.37	4.56	4.20	94.3	57.7
8-Abr-99	78	15.02	1.00	0.99	1.12	4665	4056	253	0.36	4.67	4.20	94.6	60.7
11-Abr-99	81	14.92	1.01	0.99	1.12	3519	4056	193	0.40	3.50	4.20	94.5	57.1
13-Abr-99	83	14.35	1.05	0.99	1.17	3987	4056	203	0.26	3.81	4.20	94.9	
Média								258	0.29			93.8	59.0
Desvio Padrão								59	0.08			1.3	1.3
Desvio Padrão (%)								22.85	28.43			1.38	2.17
Intervalo de Confiança 95%								33	0.05			0.7	0.8

Alteração da Composição da Alimentação para 1/2 Leite + 1/2 Oleato

13-Abr-99	83	14.35	1.05	0.99	1.17	3987	4056	203	0.26	3.81	4.20	94.9	
15-Abr-99	85	15.67	0.96	0.99	1.10	3952	4056	121	0.21	4.13	4.20	93.9	64.9
18-Abr-99	88	15.51	0.97	0.99	1.11	3964	4056	107	0.09	4.10	4.20	94.6	66.2
20-Abr-99	90	15.47	0.97	0.99	1.11	4714	4056	113	0.09	4.86	4.20	95.2	67.0
22-Abr-99	92	15.05	1.00	0.99	1.15	4000	4056	232	0.23	4.01	4.20	94.2	64.5
27-Abr-99	97	15.87	0.95	0.99	1.09	3988	4056	177	0.58	4.22	4.20	95.6	65.8
29-Abr-99	99	15.71	0.95	0.99	1.11	4049	4056	162	0.15	4.24	4.20	96.0	65.7
2-Mai-99	102	15.73	0.95	0.99	1.11	4227	4056	169	0.20	4.43	4.20	96.0	65.9
Média		15.28	0.99					161	0.27	4.20		95.0	65.7
Desvio Padrão		0.74	0.05					42	0.12	0.31		0.7	0.8
Desvio Padrão (%)		4.85	5.08					26.01	43.43	7.29		0.78	1.16

Tabela A.1. Parâmetros de Operação

Intervalo de Confiança 95% 0.33 0.02 29 0.05 0.13 0.5 0.6

Data	Tempo (dias)	Caudal (L/dia)	TRH (dias)	TRH médio	Factor de Recirculação	CQOe (mgO2/L)	CQOe média	CQOs sol. (mgO2/L)	SSV out. (mg/L)*	BV apl (kgCQO/m3.dia)	Bv média	E (%)	% CH4
Aumento do Caudal em 1,5 vezes													
2-Mai-99	102	22.61	0.66	0.65	1.11	4227	4056	169	0.20	6.37	6.10	96.0	65.9
4-Mai-99	104	22.61	0.66	0.65	1.17	4127	4056	257	0.56	6.22	6.10	93.8	64.7
6-Mai-99	106	22.92	0.65	0.65	1.14	4113	4056	201	0.14	6.28	6.10	95.1	66.1
9-Mai-99	109	22.71	0.66	0.65	1.15	4057	4056	180	0.11	6.14	6.10	95.6	
11-Mai-99	111	23.06	0.65	0.65	1.13	3860	4056	300	0.13	5.93	6.10	92.2	
13-Mai-99	113	23.80	0.63	0.65	1.09	3676	4056	259	0.38	5.83	6.10	93.0	
16-Mai-99	116	23.58	0.64	0.65	1.10	4190	4056	251	0.39	6.59	6.10	94.0	
18-Mai-99	118	24.15	0.62	0.65	1.07	3330	4056	236	0.68	5.36	6.10	92.9	
20-Mai-99	120	22.80	0.66	0.65	1.14	3890	4056	182	1.14	5.91	6.10	95.3	
23-Mai-99	123	23.04	0.65	0.65	1.13	4000	4056	147		6.14	6.10	96.3	
25-Mai-99	125	23.06	0.65	0.65	1.13	3824	4056	196	0.59	5.88	6.10	94.9	
27-Mai-99	127	23.19	0.65	0.65	1.12	3648	4056	170	0.96	5.64	6.10	95.3	
30-Mai-99	130	22.92	0.65	0.65	1.13	4438	4056	210	1.47	6.78	6.10	95.3	
1-Jun-99	132	23.01	0.65	0.65	1.13	4043	4056	182	0.62	6.20	6.10	95.5	66.9
1/6 19:00	133	22.19	0.68	0.65	1.17	4241	4056	245		6.27	6.10	98.7	71.1
Média		23.04	0.65		1.12	4056		212	0.57	6.10		94.9	66.9
Desvio Padrão		0.48	0.01		0.04	284		42	0.40	0.35		1.5	2.2
Desvio Padrão (%)		2.07	2.04		3.48	7.00		19.68	70.61	5.69		1.63	3.28
Intervalo de Confiança 95%		0.24	0.01		0.01	83		21	0.22	0.18		0.8	1.9

Aumento de 4,5x no CQOin (Choque Orgânico 1)

01-06-99 19:00	133	22.19	0.68	0.67	1.17	18641	18530	245		27.58	27.59	98.7	71.1
01-06-99 23:00	133	22.18	0.68	0.67	1.18	18196	18530	1420	1.49	26.91	27.59	92.2	57.5
02-06-99 03:00	133	22.05	0.68	0.67	1.18	19765	18530	2118	3.03	29.05	27.59	89.3	55.5
02-06-99 07:00	133	22.41	0.67	0.67	1.17	20462	18530	3000	2.20	27.59	27.59	85.3	53.6
02-06-99 10:30	133	22.43	0.67	0.67	1.17	19476	18530	3604	2.39	29.12	27.59	81.5	54.2
02-06-99 17:00	134	22.38	0.67	0.67	1.17	20317	18530	3800	3.80	30.31	27.59	81.3	53.5
02-06-99 19:00	134	22.38	0.67	0.67	1.17	19451	18530	4078		29.02	27.59	79.0	54.2
02-06-99 23:00	134	22.59	0.66	0.67	1.16	19538	18530	3792	2.57	29.42	27.59	80.6	54.3
03-06-99 08:30	134	22.44	0.67	0.67	1.17	16052	18530	3506	3.12	24.01	27.59	78.2	53.0
03-06-99 14:30	135	22.32	0.67	0.67	1.17	16155	18530	3495	2.98	24.04	27.59	78.4	53.1
04-06-99 09:00	135	22.38	0.67	0.67	1.17	18835	18530	4785	5.42	28.10	27.59	74.6	51.8
04-06-99 17:00	136	22.38	0.67	0.67	1.17	16682	18530	4485	4.97	24.89	27.59	73.1	52.2
05-06-99 09:30	136	22.28	0.67	0.67	1.16	18222	18530	4889	6.83	27.07	27.59	73.2	51.4
05-06-99 18:30	137	22.29	0.67	0.67	1.16	17630	18530	4370	7.20	26.20	27.59	75.2	51.2
Média		22.34	0.67		1.17	18530				27.59			53.5
Desvio Padrão		0.13	0.00		0.01	1402				2.10			1.7
Desvio Padrão (%)		0.57	0.58		0.63	7.57				7.62			3.12
Intervalo de Confiança 95%		0.07	0.00		0.00	735				1.10			0.9

Regresso às condições pré-choque

05-06-99 18:30	137	22.29	0.67	0.67	1.14	3450	3781	4370	7.20	5.13	5.66		51.2
6-Jun-99	137	22.65	0.66	0.67	1.14	3450	3781	1326	2.39	5.21	5.66	61.6	63.9
7-Jun-99	138	22.78	0.66	0.67	1.14	3963	3781	363		5.98	5.66	90.8	66.1
8-Jun-99	139	22.47	0.67	0.67	1.15	3468	3781	312	1.06	5.20	5.66	91.0	64.0
10-Jun-99	141	22.43	0.67	0.67	1.17	3523	3781	176	0.80	5.27	5.66	95.0	64.8
13-Jun-99	144	23.18	0.65	0.67	1.13	4098	3781	231		6.33	5.66	94.4	66.4
16-Jun-99	147	22.47	0.67	0.67	1.17	4148	3781	219	1.41	6.21	5.66	94.7	66.4
17-06-99 14:00	149	21.45	0.70	0.66	1.17	4148	3781	309	0.79	5.93	5.66	98.3	63.4
Média		22.47	0.67		1.15	3781		268	1.02	5.66		94.0	65.0
Desvio Padrão		0.46	0.01		0.01	314		64	0.25	0.47		2.5	1.2
Desvio Padrão (%)		2.06	2.05		1.24	8.29		24.00	24.87	8.37		2.71	1.83
Intervalo de Confiança 95%		0.32	0.01		0.01	217		52	0.25	0.33		2.0	0.9

Aumento de 4,5x no CQOin (Choque Orgânico 2)

17-06-99 14:00	149	21.45	0.70	0.66	1.82	17893	18277	309	0.79	25.59	27.52	98.3	63.4
17-06-99 18:00	149	22.83	0.66	0.66	1.71	17481	18277	1146	2.14	26.61	27.52	93.4	56.0
17-06-99 22:00	149	22.85	0.66	0.66	1.71	18374	18277	1531	2.06	27.99	27.52	91.7	55.4
18-06-99 02:00	149	22.81	0.66	0.66	1.72	18071	18277	1659	3.77	27.48	27.52	90.8	52.0
18-06-99 06:00	149	22.79	0.66	0.66	1.72	17252	18277	2310	2.68	26.21	27.52	86.6	55.0
18-06-99 13:30	150	22.81	0.66	0.66	1.72	18504	18277	2365	2.23	28.14	27.52	87.2	55.8
18-06-99 22:30	150	22.60	0.66	0.66	1.73	19142	18277	1827	2.17	28.84	27.52	90.5	55.8
19-06-99 09:00	150	22.54	0.67	0.66	1.76	19838	18277	2525	2.72	29.81	27.52	87.3	55.3
19-06-99 21:30	151	22.70	0.66	0.66	1.75	19006	18277	2767	4.33	28.76	27.52	85.4	54.7
20-06-99 14:30	152	22.73	0.66	0.66	1.75	19823	18277	3009	3.72	30.04	27.52	84.8	
21-06-99 13:30	153	22.32	0.67	0.66	1.79	15659	18277	3476	4.36	23.30	27.52	77.8	55.3
Média		22.58	0.66		1.74	18277				27.52			55.0
Desvio Padrão		0.39	0.01		0.03	1164				1.90			1.1

Tabela A.1. Parâmetros de Operação

Desvio Padrão (%)	1.72	1.79	1.96	6.37	6.89	2.07
Intervalo de Confiança 95%	0.23	0.01	0.02	688	1.12	0.7

Data	Tempo (dias)	Caudal (L/dia)	TRH (dias)	TRH médio	Factor de Recirculação	CQOe (mgO ₂ /L)	CQOe média	CQOs sol. (mgO ₂ /L)	SSV out. (mg/L)*	BV apl (kgCQO/m ³ .dia)	Bv média	E (%)	% CH ₄
Regresso às condições pré-choque													
21-06-99 13:30	153	22.32	0.67	0.66	1.19	4156	3822	3476	4.36	6.18	5.72		55.3
22-Jun-99	153	22.48	0.67	0.67	1.19	4156	3822	1334	1.24	6.23	5.72	67.9	63.3
24-Jun-99	155	21.75	0.69	0.67	1.19	4197	3822			6.09	5.72		65.0
28-Jun-99	159	23.28	0.64	0.67	1.12	3395	3822	114	0.48	5.27	5.72	96.6	68.7
1-Jul-99	162	22.28	0.67	0.67	1.17	3796	3822	152	0.43	5.64	5.72	96.0	65.7
4-Jul-99	165	22.65	0.66	0.67	1.15	3540	3822	171	0.47	5.35	5.72	95.2	69.1
6-Jul-99	167	22.78	0.66	0.67	1.11	3668	3822	107	0.58	5.57	5.72	97.1	68.4
07-07-99 08:00	168	22.38	0.67	0.68	1.11	3668	3822	183	1.20	5.47	5.72	99.0	61.9
Média		22.49	0.67		1.15	3822		145	0.73	5.72		96.8	66.0
Desvio Padrão		0.41	0.01		0.04	290		30	0.35	0.36		1.3	2.6
Desvio Padrão (%)		1.84	1.83		3.07	7.59		20.80	47.35	6.30		1.32	3.96
Intervalo de Confiança 95%		0.29	0.01		0.02	201		27	0.28	0.25		1.1	1.9

Aumento de 4,5x no CQOin (Choque Orgânico 3)													
07-07-99 08:00	168	22.38	0.67	0.68	2.80	18182	18353	183	1.20	27.13	27.17	99.0	61.9
07-07-99 12:00	169	22.30	0.67	0.68	2.81	20148	18353	770	1.41	29.95	27.17	96.2	58.9
07-07-99 16:00	169	22.23	0.67	0.68	2.82	18395	18353	1193	1.19	27.26	27.17	93.5	57.9
07-07-99 20:00	169	22.20	0.68	0.68	2.83	18732	18353	1156	0.97	27.72	27.17	93.8	57.7
08-07-99 00:00	169	22.23	0.67	0.68	2.82	18320	18353	1221	1.21	27.15	27.17	93.3	57.4
08-07-99 08:00	169	22.23	0.67	0.68	2.82	18237	18353	1474	2.50	27.03	27.17	91.9	56.9
08-07-99 14:30	170	22.00	0.68	0.68	2.86	17183	18353	1676	2.04	25.20	27.17	90.2	
08-07-99 19:00	170	22.18	0.68	0.68	2.84	18612	18353	2015	1.98	27.52	27.17	89.2	55.5
09-07-99 10:30	170	22.18	0.68	0.68	2.86	15529	18353	2188	2.70	22.96	27.17	85.9	55.3
09-07-99 22:30	171	22.12	0.68	0.68	2.87	18888	18353	2751	2.05	27.85	27.17	85.4	55.6
10-07-99 16:30	172	22.36	0.67	0.68	2.85	19988	18353	3202	3.30	29.80	27.17	84.0	53.9
11-07-99 07:30	172	22.05	0.68	0.68	2.88	18018	18353	3238		26.49	27.17	82.0	55.1
Média		22.21	0.68		2.84	18353				27.17			56.4
Desvio Padrão		0.11	0.00		0.02	1151				1.77			1.5
Desvio Padrão (%)		0.49	0.49		0.77	6.27				6.52			2.63
Intervalo de Confiança 95%		0.06	0.00		0.01	651				1.00			0.9

Regresso às condições pré-choque													
11-07-99 07:30	172	22.05	0.68	0.68	1.14	4558	4316	3238		6.70	6.20		55.1
11-Jul-99	172	20.97	0.72	0.70	1.14	4558	4316	2208	1.25	6.37	6.20	51.6	66.3
15-Jul-99	176	23.11	0.65	0.70	1.09	3882	4316	212	0.86	5.98	6.20	94.5	66.1
18-Jul-99	179	22.73	0.66	0.70	1.11	4291	4316	186	0.75	6.50	6.20	95.7	64.4
19-07-99 15:00	181	19.11	0.79		1.11	4291	4316	340	0.75	5.47	6.20	98.2	57.5
Média		21.59	0.70		1.12	4316		246	0.79	6.20		96.1	63.6
Desvio Padrão		1.44	0.05		0.02	248		67	0.05	0.62		1.5	3.6
Desvio Padrão (%)		6.67	7.03		1.44	5.74		27.36	6.59	9.95		1.59	5.64
Intervalo de Confiança 95%		1.26	0.04		0.01	217		76	0.06	0.54		1.7	3.5

Aumento de 4,5x no CQOin (Choque Orgânico 4)													
19-07-99 15:00	181	19.11	0.79		7.30	18867	18135	340	2.84	24.03	27.00	98.2	57.5
19-07-99 19:00	181	22.48	0.67	0.66	6.21	18762	18135	838	4.09	28.12	27.00	95.5	58.9
19-07-99 23:00	181	22.53	0.67	0.66	6.19	18656	18135	1256	8.00	28.02	27.00	93.3	56.9
20-07-99 03:00	181	22.63	0.66	0.66	6.17	18484	18135	1533	6.25	27.89	27.00	91.7	58.2
20-07-99 07:00	181	22.61	0.66	0.66	6.17	18036	18135	1349	1.74	27.19	27.00	92.5	57.8
20-07-99 15:00	182	22.53	0.67	0.66	6.19	18462	18135	1750	2.56	27.73	27.00	90.5	56.8
20-07-99 23:00	182	23.14	0.65	0.66	6.09	16214	18135	1224	2.93	25.01	27.00	92.5	56.9
21-07-99 14:00	183	22.73	0.66	0.66	6.20	18158	18135	1934	9.08	27.52	27.00	89.3	58.3
21-07-99 22:00	183	22.88	0.66	0.66	6.16	17186	18135	1909	7.44	26.21	27.00	88.9	56.9
22-07-99 19:00	184	22.61	0.66	0.66	6.23	17948	18135	3225	2.83	27.05	27.00	82.0	55.9
23-07-99 15:00	185	22.61	0.66	0.66	6.23	18709	18135	3220		28.20	27.00	82.8	56.3
Média		22.68	0.66		6.19	18135				27.00			57.3
Desvio Padrão		0.19	0.01		0.04	762				1.31			0.9
Desvio Padrão (%)		0.83	0.82		0.64	4.20				4.83			1.52
Intervalo de Confiança 95%		0.12	0.00		0.02	451				0.77			0.5

Regresso às condições pré-choque													
23-07-99 15:00	185	22.61	0.66	0.65	1.07	3910	3870	3220		5.89	5.99		56.3

Tabela A.1. Parâmetros de Operação

26-Jul-99	187	22.18	0.68	0.65	1.07	3910	3870	488	1.27	5.78	5.99	87.5	64.7
29-Jul-99	190	24.29	0.62	0.65	1.03	3835	3870	273	1.59	6.21	5.99	92.9	63.9
3-Ago-99	195	23.46	0.64	0.65	1.10	3797	3870	170	0.62	5.94	5.99	95.5	
10-Ago-99	202	23.38	0.64	0.65	1.07	3855	3870	172	1.23	6.01	5.99		
15-08-99 16:00	208	23.38	0.64	0.65	1.07	3913	3870	373	1.32	6.10	5.99	90.5	64.4
Média		23.22	0.65		1.07	3870		247	1.21	5.99		93.0	64.3
Desvio Padrão		0.67	0.02		0.02	44		84	0.32	0.14		2.1	0.3
Desvio Padrão (%)		2.89	2.90		1.99	1.15		33.94	26.44	2.32		2.22	0.51
Intervalo de Confiança 95%		0.54	0.02		0.02	36		82	0.28	0.11		2.3	0.4

Data	Tempo (dias)	Caudal (L/dia)	TRH (dias)	TRH médio	Factor de Recirculação	CQOe (mgO2/L)	CQOe média	CQOs sol. (mgO2/L)	SSV out. (mg/L)*	BV apl (kgCQO/m3.dia)	Bv média	E (%)	% CH4
------	--------------	----------------	------------	-----------	------------------------	---------------	------------	--------------------	------------------	-----------------------	----------	-------	-------

Aumento de 4,5x no Caudal (Choque Hidráulico 1)

15-08-99 16:00	208	106.68	0.14	0.14	0.23	3913	3979	373	1.32	27.83	28.00	90.5	64.4
15-08-99 20:00	208	105.45	0.14	0.14	0.23	3817	3979	1050	1.42	26.83	28.00	72.5	
16-08-99 00:30	208	105.67	0.14	0.14	0.23	4012	3979	1075	1.39	28.26	28.00	73.2	
16-08-99 04:00	208	105.45	0.14	0.14	0.23	4062	3979	1297	1.32	28.56	28.00	68.1	
16-08-99 07:30	208	105.45	0.14	0.14	0.23	4062	3979	936	1.79	28.56	28.00	77.0	
16-08-99 15:30	209	105.15	0.14	0.14	0.23	4148	3979	889	1.84	29.08	28.00	78.6	
16-08-99 22:15	209	105.24	0.14	0.14	0.23	3706	3979	991	1.86	26.00	28.00	73.3	
17-08-99 13:00	210	105.24	0.14	0.14	0.23	3951	3979	960	1.52	27.72	28.00	75.7	
18-08-99 21:30	211	105.51	0.14	0.14	0.25	3450	3979	797	1.46	24.27	28.00	76.9	
19-08-99 15:30	212	105.68	0.14	0.14	0.23	4665	3979	1083	1.60	32.87	28.00	76.8	
Média		105.55	0.14		0.23	3979				28.00			
Desvio Padrão		0.41	0.00		0.00	300				2.12			
Desvio Padrão (%)		0.39	0.39		1.58	7.54				7.57			
Intervalo de Confiança 95%		0.25	0.00		0.00	186				1.31			

Regresso às condições pré-choque

19-08-99 15:30	212	24.88	0.60	0.65	0.99	4665	4382	1083	1.60	7.74	6.79		
25-Ago-99	217	24.88	0.60	0.65	0.99	4063	4382	214	0.48	6.74	6.79	94.7	
31-Ago-99	223	22.58	0.66	0.65	1.11	4793	4382	126	1.02	7.22	6.79	97.4	
5-Set-99	228	21.92	0.68	0.65	1.12	4627	4382	120	0.95	6.76	6.79	97.4	67.8
07-09-99 14:30	231	21.92	0.68	0.65	1.12	3763	4382	589	1.01	5.50	6.79	84.3	70.4
Média		23.24	0.65		1.07	4382		262	1.01	6.79		93.5	69.1
Desvio Padrão		1.36	0.04		0.06	398		192	0.36	0.74		5.4	1.3
Desvio Padrão (%)		5.87	5.76		5.81	9.09		73.32	35.15	10.92		5.75	1.88
Intervalo de Confiança 95%		1.20	0.03		0.05	349		188	0.31	0.65		5.3	1.8

Aumento de 4,5x no Caudal (Choque Hidráulico 2)

07-09-99 14:30	231	103.90	0.14	0.14	0.59	3763	3961	589	1.01	26.07	27.60	84.3	70.4
07-09-99 16:30	231	103.90	0.14	0.14	0.59	4143	3961	1286	1.70	28.70	27.60	69.0	67.5
07-09-99 18:30	231	103.90	0.14	0.14	0.59	4137	3961	1414	1.48	28.66	27.60	65.9	65.9
07-09-99 23:30	231	104.74	0.14	0.14	0.59	4143	3961	1043	2.03	28.93	27.60	74.8	58.5
08-09-99 09:30	231	104.74	0.14	0.14	0.59	4029	3961	878	0.82	28.13	27.60	78.2	63.6
08-09-99 19:30	232	104.60	0.14	0.14	0.59	3915	3961	1189	0.80	27.30	27.60	69.6	60.3
09-09-99 18:00	233	105.22	0.14	0.14	0.58	4155	3961	1046	1.21	29.15	27.60	74.8	62.9
10-09-99 15:00	234	104.89	0.14	0.14	0.59	3940	3961	1894	1.53	27.55	27.60	51.9	62.4
11-09-99 15:00	235	104.89	0.14	0.14	0.59	3424	3961	1539	3.24	23.94	27.60	55.1	63.7
Média		104.53	0.14		0.59	3961				27.60			62.5
Desvio Padrão		0.47	0.00		0.00	228				1.58			2.2
Desvio Padrão (%)		0.45	0.45		0.52	5.77				5.74			3.59
Intervalo de Confiança 95%		0.31	0.00		0.00	149				1.03			1.7

Regresso às condições pré-choque

11-09-99 15:00	235	21.31	0.70	0.70	1.16	3424	3707	1539	3.24	4.86	5.26		63.7
12-Set-99	235	21.31	0.70	0.70	1.16	3703	3707	235	3.10	5.26	5.26	93.7	
16-Set-99	239	21.31	0.70	0.70	1.16	3593	3707	308	0.86	5.10	5.26	91.4	67.7
21-Set-99	244	21.22	0.71	0.70	1.16	4106	3707	190	0.74	5.81	5.26	95.4	65.6
Média		21.29	0.70		1.16	3707		244	0.80	5.26		93.5	65.7
Desvio Padrão		0.04	0.00		0.00	251		49	0.06	0.35		1.6	1.6
Desvio Padrão (%)		0.18	0.18		0.18	6.78		19.90	7.50	6.60		1.73	2.49
Intervalo de Confiança 95%		0.04	0.00		0.00	246		55	0.08	0.34		1.8	1.8

Tabela A.2. Ácidos Gordos Voláteis

Data	Tempo (dias)	AGV							Razão Prop./Acet.	AGV Total (mg CQO/L)
		Láctico (ppm)	Fórmico (ppm)	Acético (ppm)	Propiónico (ppm)	iso-Butírico (ppm)	n-Butírico (ppm)	Total (mg/L)		
28-Jan-99	8	0	0	46	22	0	0	68	0.5	83
31-Jan-99	11	0	0	19	0	0	0	19	0.0	20
2-Fev-99	13	0	0	44	72	0	0	116	1.6	156
4-Fev-99	15	0	0	22	0	0	0	22	0.0	24
Duplicação dos Caudais de alimentação e recirculação										
7-Fev-99	18	0	0	38	23	0	0	61	0.6	76
9-Fev-99	20	0	0	46	23	0	0	69	0.5	84
11-Fev-99	22	0	0	23	10	0	0	33	0.5	40
14-Fev-99	25	0	0	18	0	0	0	18	0.0	19
16-Fev-99	27	0	0	26	14	0	0	40	0.6	49
18-Fev-99	29	0	0	33	17	0	0	51	0.5	62
21-Fev-99	32	0	0	19	8	0	0	27	0.4	33
23-Fev-99	34	0	0	27	14	0	0	41	0.5	50
Duplicação do CQO in										
25-Fev-99	36	0	0	69	35	0	0	104	0.5	126
28-Fev-99	39	0	0	34	16	0	0	50	0.5	60
2-Mar-99	41	0	0	41	13	0	0	55	0.3	64
3-Mar-99	42	0	0	23	0	0	0	23	0.0	24
4-Mar-99	43	0	0	49	15	0	0	64	0.3	75
7-Mar-99	46	0	0	48	11	0	0	60	0.2	69
9-Mar-99	48	0	0	26	13	0	0	39	0.5	48
11-Mar-99	50	0	0	35	0	0	0	35	0.0	38
14-Mar-99	53	0	0	18	0	0	0	18	0.0	19
Duplicação dos Caudais de alimentação e recirculação										
16-Mar-99	55	0	0	74	37	0	0	110	0.5	134
18-Mar-99	57	0	0	88	35	0	0	122	0.4	146
23-Mar-99	62	0	0	79	34	0	0	113	0.4	136
25-Mar-99	64	0	0	70	39	0	0	109	0.6	134
28-Mar-99	67	0	0	54	36	0	0	89	0.7	111
31-Mar-99	70	0	0	57	43	0	0	100	0.8	126
4-Abr-99	74	0	0	42	35	0	0	77	0.8	98
6-Abr-99	76	0	0	42	32	0	0	74	0.8	93
8-Abr-99	78	0	0	56	31	0	0	87	0.5	106
11-Abr-99	81	0	0	38	20	0	0	58	0.5	71
13-Abr-99	83	0	0	63	37	0	0	100	0.6	123
Alteração da Composição da Alimentação para 1/2 Leite + 1/2 Oleato										
15-Abr-99	85	0	0	33	19	0	0	52	0.6	64
18-Abr-99	88	0	0	28	17	0	0	45	0.6	56
20-Abr-99	90	0	0	27	0	0	0	27	0.0	29
22-Abr-99	92	0	0	37	14	0	0	51	0.4	61
27-Abr-99	97	0	0	40	12	0	0	52	0.3	60
29-Abr-99	99	0	0	53	16	0	0	70	0.3	81
2-Mai-99	102	0	0	59	10	0	0	69	0.2	79
Aumento do Caudal em 1,5 vezes										
4-Mai-99	104	0	0	77	19	0	0	96	0.3	111
6-Mai-99	106	0	0	66	21	0	0	87	0.3	103
9-Mai-99	109	0	0	61	18	0	0	79	0.3	92
11-Mai-99	111	0	0	63	20	0	0	83	0.3	98
13-Mai-99	113	0	0	75	17	0	0	92	0.2	106
16-Mai-99	116	0	0	91	19	0	0	110	0.2	126
18-Mai-99	118	0	0	93	18	0	0	111	0.2	127
20-Mai-99	120	0	0	90	11	0	0	101	0.1	113
23-Mai-99	123	0	0	32	0	0	0	32	0.0	34
25-Mai-99	125	0	0	68	12	0	0	80	0.2	91
27-Mai-99	127	0	0	56	13	0	0	69	0.2	80
30-Mai-99	130	0	0	135	20	0	0	155	0.2	175
1-Jun-99	132	0	0	53	0	0	0	53	0.0	57

Tabela A.2. Ácidos Gordos Voláteis

Data	Tempo (dias)	AGV							Razão Prop./Acet.	AGV Total (mg CQO/L)
		Láctico (ppm)	Fórmico (ppm)	Acético (ppm)	Propiónico (ppm)	iso-Butírico (ppm)	n-Butírico (ppm)	Total (mg/L)		
Aumento de 4,5x no CQOin (Choque Orgânico 1)										
1/6 19:00	133	0	0	106	0	0	0	106	0.0	113
1/6 23:00	133	12	0	292	73	6	0	382	0.2	445
2/6 03:00	133	13	0	350	144	19	99	625	0.4	820
2/6 07:00	133	29	0	398	201	31	131	790	0.5	1054
2/6 10:30	133	0	0	495	231	61	245	1033	0.5	1435
2/6 17:00	134	19	0	549	287	69	236	1160	0.5	1595
2/6 19:00	134	111	0	528	266	59	215	1179	0.5	1582
2/6 23:00	134	21	0	539	273	61	201	1094	0.5	1485
3/6 08:30	134	23	0	587	295	59	220	1185	0.5	1606
3/6 14:30	135	0	0	599	277	44	230	1150	0.5	1557
4/6 09:00	135	11	0	742	355	57	303	1467	0.5	1994
4/6 17:00	136	0	0	527	255	46	221	1050	0.5	1435
5/6 09:30	136	0	0	713	610	71	278	1671	0.9	2317
5/6 18:30	137	0	0	923	393	83	374	1773	0.4	2410
Regresso às condições pré-choque										
6-Jun-99	137	0	0	353	136	23	65	577	0.4	743
7-Jun-99	138	0	0	89	24	0	0	112	0.3	131
8-Jun-99	139	0	0	112	26	0	0	138	0.2	158
10-Jun-99	141	0	0	106	17	0	0	123	0.2	139
13-Jun-99	144	0	9	152	16	0	0	177	0.1	190
16-Jun-99	147	0	9	89	16	0	0	114	0.2	122
Aumento de 4,5x no CQOin (Choque Orgânico 2)										
17/6 14:00	149	0	0	205	19	0	0	223	0.1	247
17/6 18:00	149	20	10	263	93	8	59	453	0.4	569
17/6 22:00	149	0	0	330	132	18	89	569	0.4	746
18/6 02:00	149	0	0	386	158	22	110	675	0.4	890
18/6 06:00	149	0	0	589	227	20	75	911	0.4	1145
18/6 13:30	150	0	0	542	168	17	69	795	0.3	988
18/6 22:30	150	0	6	412	182	25	106	732	0.4	956
19/6 09:00	150	0	0	551	254	67	151	1022	0.5	1368
19/6 21:30	151	0	0	709	308	44	189	1250	0.4	1647
20/6 14:30	152	33	9	905	411	53	248	1660	0.5	2176
21/6 13:30	153	0	28	623	235	23	120	1030	0.4	1291
Regresso às condições pré-choque										
22-Jun-99	153	0	0	553	85	1	21	660	0.2	758
24-Jun-99	155	0	0	111	78	0	0	190	0.7	237
28-Jun-99	159	0	0	31	0	0	0	31	0.0	33
1-Jul-99	162	0	0	46	9	0	0	55	0.2	63
4-Jul-99	165	0	0	45	10	0	0	55	0.2	64
6-Jul-99	167	5	0	39	14	0	0	58	0.4	68
Aumento de 4,5x no CQOin (Choque Orgânico 3)										
07/7 08:00	168	0	0	60	13	0	0	73	0.2	84
07/7 12:00	169	5	0	168	74	0	31	278	0.4	353
07/7 16:00	169	71	0	190	109	5	47	422	0.6	538
07/7 20:00	169	52	0	232	143	7	47	481	0.6	617
08/7 00:00	169	59	0	241	152	10	54	517	0.6	668
08/7 08:00	169	35	0	302	213	18	143	711	0.7	975
08/7 14:30	170	25	0	386	276	25	120	832	0.7	1120
08/7 19:00	170	38	0	409	267	35	135	884	0.7	1190
09/7 10:30	170	17	0	499	381	62	154	1113	0.8	1520
09/7 22:30	171	52	0	425	278	24	121	901	0.7	1195
10/7 16:30	172	46	8	653	365	36	146	1255	0.6	1633
11/7 07:30	172	39	18	833	433	50	201	1575	0.5	2049

Tabela A.2. Ácidos Gordos Voláteis

Data	Tempo (dias)	AGV							Razão Prop./Acet.	AGV Total (mg CQO/L)
		Láctico (ppm)	Fórmico (ppm)	Acético (ppm)	Propiónico (ppm)	iso-Butírico (ppm)	n-Butírico (ppm)	Total (mg/L)		
Regresso às condições pré-choque										
11-Jul-99	172	0	0	579	260	29	124	992	0.4	1290
15-Jul-99	176	0	0	110	15	0	0	125	0.1	140
18-Jul-99	179	5	0	88	10	0	0	103	0.1	115
Aumento de 4,5x no CQOin (Choque Orgânico 4)										
19/7 15:00	181	0	0	155	11	0	0	166	0.1	182
19/7 19:00	181	8	0	170	64	0	18	259	0.4	319
19/7 23:00	181	7	0	294	128	14	63	504	0.4	653
20/7 03:00	181	6	0	520	146	22	73	767	0.3	955
20/7 07:00	181	0	0	292	134	19	71	516	0.5	678
20/7 15:00	182	7	6	325	182	18	80	618	0.6	810
20/7 23:00	182	0	0	394	195	13	82	684	0.5	888
21/7 14:00	183	0	0	391	198	11	76	675	0.5	874
21/7 22:00	183	0	0	455	225	12	69	761	0.5	973
22/7 19:00	184	12	0	496	302	22	118	950	0.6	1254
23/7 15:00	185	19	17	607	353	31	157	1183	0.6	1549
Regresso às condições pré-choque										
26-Jul-99	187	0	0	105	17	0	0	121	0.2	137
29-Jul-99	190	0	0	68	0	0	0	68	0.0	73
3-Ago-99	195	0	0	47	13	0	0	61	0.3	71
10-Ago-99	202	0	0	52	0	0	0	52	0.0	56
Aumento de 4,5x no Caudal (Choque Hidráulico 1)										
15/8 16:00	208	0	0	46	6	0	0	53	0.1	59
15/8 20:00	208	35	8	80	23	4	49	199	0.3	257
16/8 00:30	208	46	14	106	37	3	65	271	0.4	347
16/8 04:00	208	24	15	119	62	6	90	316	0.5	426
16/8 07:30	208	0	0	124	56	3	78	261	0.4	364
16/8 15:30	209	36	27	195	102	1	77	438	0.5	552
16/8 22:15	209	41	32	181	91	4	94	443	0.5	565
17/8 13:00	210	9	8	165	84	3	80	349	0.5	467
18/8 21:30	211	41	24	168	102	8	64	406	0.6	516
19/8 15:30	212	45	23	181	98	1	63	410	0.5	513
Regresso às condições pré-choque										
25-Ago-99	217	18	4	108	36	0	0	166	0.3	190
31-Ago-99	223	13	0	80	36	0	0	129	0.5	154
Aumento de 4,5x no Caudal (Choque Hidráulico 2)										
07/9 14:30	231	8	5	52	17	0	11	93	0.3	112
07/9 16:30	231	8	6	53	19	0	13	99	0.3	119
07/9 18:30	231	65	11	81	27	0	10	194	0.3	218
07/9 23:30	231	103	6	154	93	5	62	423	0.6	538
08/9 09:30	231	37	18	153	102	6	54	371	0.7	474
08/9 19:30	232	0	4	162	99	4	78	348	0.6	474
09/9 18:00	233	60	31	204	115	3	62	475	0.6	585
10/9 15:00	234	67	31	246	114	0	58	516	0.5	622
11/9 15:00	235	5	0	419	154	16	158	753	0.4	1003
Regresso às condições pré-choque										
12-Set-99	235	0	0	144	35	0	19	198	0.2	241
16-Set-99	239	0	0	63	20	0	7	90	0.3	111
21-Set-99	244	9	0	79	27	0	11	127	0.3	156

Tabela A.3. Temperatura e pH de operação e produção de gás

Data	Tempo de operação (dias)	T gás (°C)	Fluxo de Biogás (m ³ PTN/m ³ .d)	pH	T Reactor (°C)	Data	Tempo de operação (dias)	T gás (°C)	Fluxo de Biogás (m ³ PTN/m ³ .d)	pH	T Reactor (°C)
08-07-1999 13:20	170	25.3	6.06	7.01	32.8	23-07-1999 17:25	185	25.5	5.27	7.13	33.0
08-07-1999 14:35	170	25.2	6.26	7.01	32.8	25-07-1999 16:45	187	24.0	1.73	7.03	32.9
08-07-1999 15:50	170	25.3	5.96	7.00	32.7	25-07-1999 18:30	187	24.0	2.59	7.10	33.0
08-07-1999 17:40	170	25.2	5.95	7.01	32.8	26-07-1999 14:45	188	24.5	1.71	7.14	33.3
08-07-1999 18:20	170	25.2	6.35	7.01	32.9	26-07-1999 15:30	188	24.7	3.11	7.14	33.1
08-07-1999 19:00	170	25.2	4.50	7.01	32.9	26-07-1999 18:30	188	24.9	2.79	7.15	33.3
08-07-1999 19:55	170	25.0	6.00	7.00	33.0	27-07-1999 15:50	189	24.4	2.04	7.16	32.9
08-07-1999 20:20	170	25.2	5.87	7.00	32.4	27-07-1999 17:10	189	23.2		7.11	32.5
09-07-1999 10:30	170	25.0	6.41	7.01	32.5	29-07-1999 14:30	191	23.4		7.00	32.6
09-07-1999 11:35	170	25.2	5.71	7.01	32.4	29-07-1999 15:40	191	23.5		7.02	32.6
09-07-1999 12:15	171	25.3	5.64	7.00	33.3	31-07-1999 15:05	193	24.2	2.12	7.14	33.6
09-07-1999 22:30	171	27.0	6.39	7.01	33.5	02-08-1999 17:00	195	23.5		7.22	32.6
09-07-1999 23:20	171	27.3	7.30	7.01	33.6	03-08-1999 13:00	196	23.0	1.73	7.17	32.8
10-07-1999 00:00	171	27.4	6.67	7.00	34.1	05-08-1999 18:45	198	22.7	2.12	7.11	32.8
10-07-1999 15:35	172	28.7	6.75	7.00	34.2	08-08-1999 18:20	201	23.0	2.21	7.17	32.5
10-07-1999 16:30	172	28.9	6.47	7.00	34.2	09-08-1999 18:35	202	23.2	2.09	7.18	32.5
10-07-1999 17:05	172	28.9	7.74	7.02	34.3	10-08-1999 23:30	203	24.7	2.10	7.17	33.2
10-07-1999 18:10	172	28.9	6.42	7.03	32.8	11-08-1999 19:00	204	23.2	2.11	7.14	32.9
11-07-1999 07:30	172	26.2	6.44	7.00	33.3	15-08-1999 14:35	208	22.4	2.21	7.28	32.2
						15-08-1999 15:30	208	22.4	1.58	7.28	32.1
Média			6.14	7.05	33.0	Média			2.15	7.13	32.8
Desvio Padrão			0.70	0.06	1.5	Desvio Padrão			0.40	0.08	0.4
Desvio Padrão (%)			11.44	0.81	4.50	Desvio Padrão (%)			18.66	1.05	1.26
Intervalo de Confiança 95%			0.24	0.02	0.5	Intervalo de Confiança 95%			0.20	0.03	0.2
Regresso às condições pré-choque						Aumento de 4,5x no Caudal (Choque Hidráulico 1)					
11-07-1999 08:20	172	25.7	6.12	7.02	32.7	15-08-1999 16:20	208	22.5	1.61	7.23	32.0
11-07-1999 09:20	172	25.7	5.63	7.08	33.1	15-08-1999 17:05	208	22.7	2.21	7.18	31.5
11-07-1999 11:35	172	25.8	4.54	7.18	33.8	15-08-1999 18:35	208	22.9	1.79	7.11	30.3
11-07-1999 14:00	173	25.2	7.40	7.21	34.2	15-08-1999 19:10	208	22.9	2.38	7.09	30.2
11-07-1999 17:35	173	25.2	1.58	7.20	33.8	15-08-1999 20:15	208	23.0	2.15	7.05	30.1
11-07-1999 19:05	173	25.2	3.04	7.18	33.4	15-08-1999 21:05	208	23.7	3.09	7.02	30.3
12-07-1999 15:45	174	24.5	3.01	7.08	33.0	15-08-1999 21:45	208	24.2	2.60	7.00	30.4
12-07-1999 17:45	174	24.7	1.61	7.03	32.5	16-08-1999 00:30	208	25.2	2.61	6.98	31.0
13-07-1999 16:05	175	24.4	1.99	7.42	33.0	16-08-1999 01:15	208	25.3	2.58	6.97	30.9
14-07-1999 15:15	176	24.9	1.42	7.42	33.4	16-08-1999 02:00	208	25.5	3.34	6.95	31.0
14-07-1999 19:35	176	24.5	1.78	7.31	33.5	16-08-1999 04:00	208	25.3	2.51	6.92	30.8
15-07-1999 15:25	177	24.7	2.59	7.07	33.2	16-08-1999 04:50	208	25.2	3.53	6.92	30.7
15-07-1999 18:10	177	24.5	3.13	7.06	33.3	16-08-1999 06:55	208	23.9	3.13	6.92	30.4
18-07-1999 16:05	180	23.4	1.23	7.14	32.9	16-08-1999 07:30	208	23.5	1.41	7.01	30.4
18-07-1999 20:10	180	23.2	2.57	7.13	32.9	16-08-1999 15:10	209	22.4	2.64	6.93	29.5
19-07-1999 14:15	181	23.4	2.66	7.14	33.0	16-08-1999 15:30	209	22.4	2.26	6.93	29.7
						16-08-1999 16:55	209	22.4	2.73	6.93	29.6
Média			2.22	7.17	33.2	16-08-1999 22:05	209	23.0	2.67	6.93	29.3
Desvio Padrão			0.66	0.12	0.4	16-08-1999 22:50	209	23.5	2.47	6.93	29.7
Desvio Padrão (%)			29.74	1.68	1.29	17-08-1999 12:20	210	21.9	2.72	6.92	28.6
Intervalo de Confiança 95%			0.37	0.06	0.2	17-08-1999 13:05	210	22.2	1.82	6.99	28.8
Aumento de 4,5x no CQOin (Choque Orgânico 4)						17-08-1999 14:10	210	22.2	2.53	6.96	28.9
19-07-1999 14:35	181	23.4	1.64	7.14	33.0	18-08-1999 14:15	211	22.2	2.51	7.08	31.0
19-07-1999 15:35	181	23.2	3.16	7.09	32.1	18-08-1999 21:00	211	22.9	2.28	7.09	28.8
19-07-1999 17:15	181	23.4	4.70	7.00	32.0	18-08-1999 21:35	211	23.2		7.09	28.6
19-07-1999 18:25	181	23.4	5.51	6.97	31.8	18-08-1999 22:20	211	23.5	2.22	7.06	28.5
19-07-1999 19:00	181	23.4	6.01	6.96	31.7	19-08-1999 14:35	212	22.4	2.43	6.96	27.7
19-07-1999 19:45	181	23.4	5.62	6.96	31.7	19-08-1999 15:35	212	22.5		7.00	27.6
19-07-1999 22:30	181	25.3	6.58	6.96	32.5						
19-07-1999 23:00	181	25.7	5.88	6.96	32.7	Média			2.55	7.01	29.9
20-07-1999 00:00	181	26.5	6.96	6.97	33.1	Desvio Padrão			0.45	0.08	1.1
20-07-1999 01:05	181	26.8	6.16	6.97	33.2	Desvio Padrão (%)			17.57	1.18	3.68
20-07-1999 03:00	181	27.1	6.01	6.98	33.4	Intervalo de Confiança 95%			0.18	0.03	0.4
20-07-1999 04:00	181	26.8	5.26	6.98	33.2	Regresso às condições pré-choque					
20-07-1999 05:30	181	26.5	5.24	6.98	32.9	19-08-1999 16:50	212	22.7	3.36	6.96	29.0
20-07-1999 06:30	181	25.8	7.03	6.98	32.6	22-08-1999 17:00	215	22.4	1.54	7.17	33.3
20-07-1999 14:25	182	24.9	6.93	6.98	32.3	24-08-1999 19:35	217	22.5	1.25	7.25	33.4
20-07-1999 15:00	182	24.9	6.69	6.98	32.3	25-08-1999 14:10	218	23.0	1.53	7.19	33.1
20-07-1999 16:30	182	25.0	7.13	6.99	32.4	25-08-1999 16:10	218	23.0	1.74	7.20	32.9
20-07-1999 22:35	182	26.2	6.91	7.00	33.1	26-08-1999 14:35	219	22.7	1.53	7.19	32.6
20-07-1999 23:30	182	26.6	6.85	7.01	33.3	30-08-1999 15:05	223	26.3	0.89	7.28	32.5
21-07-1999 00:00	182	26.8	6.88	7.01	33.4	31-08-1999 18:00	224	24.0		7.28	33.7
21-07-1999 13:55	183	24.4	6.62	7.00	32.1	01-09-1999 14:45	225	23.2		7.24	32.2
21-07-1999 15:15	183	24.9	5.74	7.03	32.1	02-09-1999 14:55	226	23.0	1.76	7.19	33.6
21-07-1999 16:30	183	24.2	5.66	7.02	32.1	04-09-1999 20:35	228	26.8	0.92	7.36	33.3
21-07-1999 17:25	183	24.2	5.96	7.05	32.3	05-09-1999 16:20	229	23.5		7.40	32.9
21-07-1999 18:15	183	24.2	5.38	7.04	32.5	06-09-1999 18:20	230	23.2	1.40	7.20	33.7
21-07-1999 19:15	183	24.2	5.38	7.04	32.5	07-09-1999 13:50	231	22.5	1.09	7.29	34.0
21-07-1999 22:00	183	25.5	6.38	7.00	32.7						
21-07-1999 23:00	183	26.2	6.76	7.03	33.2	Média			1.36	7.23	32.9
22-07-1999 14:15	184	24.4	6.42	6.99	32.0	Desvio Padrão			0.30	0.10	1.2
22-07-1999 16:50	184	24.5	5.87	6.99	32.0	Desvio Padrão (%)			21.95	1.37	3.59
22-07-1999 19:05	184	24.4	6.17	6.99	31.9	Intervalo de Confiança 95%			0.19	0.05	0.6
22-07-1999 21:00	184	25.3	5.70	6.99	32.3	Aumento de 4,5x no Caudal (Choque Hidráulico 2)					
23-07-1999 14:30	185	23.4	5.76	6.96	31.5	07-09-1999 14:30	231	22.5	1.26	7.25	33.6
23-07-1999 14:40	185	23.9	7.41	6.97	31.5	07-09-1999 16:35	231	23.5	1.68	7.14	30.5
23-07-1999 15:00	185	24.2	5.07	6.97	31.5	07-09-1999 18:30	231	23.5	1.81	7.10	30.0
						07-09-1999 23:30	231	24.9	1.99	6.84	29.9
Média			6.21	7.00	32.4	08-09-1999 01:35	231	25.5	2.06	6.82	30.3
Desvio Padrão			0.63	0.04	0.6	08-09-1999 09:20	231	22.2	2.74	7.20	28.9
Desvio Padrão (%)			10.16	0.54	1.79	08-09-1999 12:05	232	23.5	2.74	7.15	29.3
Intervalo de Confiança 95%			0.22	0.01	0.2	08-09-1999 18:55	232	23.5	2.60	7.07	29.6
Regresso às condições pré-choque						08-09-1999 19:40	232	23.5	3.01	7.09	30.4
23-07-1999 15:35	185	24.5	6.85	7.00	31.9						
23-07-1999 16:20	185	25.0	5.49	7.06	32.3						

