



Marta Sofia Almeida
Caramelo

Estudo da Degradação Anaeróbia do Efluente de
Indústrias de Mobiliário



**Marta Sofia Almeida
Caramelo**

**Estudo da Degradação Anaeróbia do Efluente de
Indústrias de Mobiliário**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadais, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e namorado!

o júri

Presidente

Prof. Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela

Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

Prof. Doutora Ana Maria Garcia Henriques Barreiros Joanaz de Melo

Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Prof. Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadais

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço à Professora Doutora Helena Nadais pela sua disponibilidade, sugestões e conhecimentos transmitidos ao longo desta tese.

A todos os que passaram pelo laboratório do DAO, ao Flávio, ao Pompílio e à Fátima, um muito obrigado pelo conhecimento transmitido, paciência e apoio.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais e irmão pelo apoio, confiança, estímulo e amor demonstrados ao longo da minha vida.

Ao meu namorado, Pedro Ataíde, por estar sempre presente a apoiar-me, pela confiança que teve em mim ao longo da minha vida académica e pela paciência que tem para me aturar, um muito obrigado.

Aos meus amigos pela força, carinho e entusiasmo, em especial à Gena por ouvir os meus desabaços quando chegava a casa.

À minha amiga Núria, companheira de todos os momentos, obrigada pela amizade, partilha, apoio, incentivo, boa disposição e tudo mais.

Às minhas companheiras de laboratório, Ana e Celine pela ajuda, disponibilidade e ânimo.

Finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação.

palavras-chave

Degradação anaeróbia, acidogênese, indústrias de mobiliário, biopolímeros, ácidos orgânicos voláteis.

resumo

O objeto deste trabalho está relacionado com a dependência atual de combustíveis fósseis para a produção de plástico e com as crescentes preocupações ambientais relativas à sua deposição no meio ambiente, pois são um material de difícil degradação. Estes problemas associados aos plásticos, têm resultado na investigação e desenvolvimento de materiais biopoliméricos que são de fácil biodegradação.

Então este trabalho tem como objetivo principal, estudar a aplicabilidade da digestão anaeróbia do efluente de indústrias de mobiliário para a produção de substratos utilizáveis na síntese de biopolímeros ou para a produção de metano, utilizando reatores descontínuos (batch). Um outro objetivo deste trabalho é avaliar a biodegradabilidade anaeróbia do efluente de indústrias de mobiliário.

Neste âmbito foram realizados três ensaios com diferente razão F/M, onde cada um deles foi composto por três reatores acidogênicos descontínuos onde a única variável entre eles foi a alcalinidade. As razões F/M operadas neste trabalho foram 1,4, 2,19 e 4,7 para o 1º, 2º e 3º ensaio respectivamente. No 1º ensaio as alcalinidades escolhidas foram 0, 2 e 4 g CaCO₃/L e para o 2º e 3º foram 0, 2 e 5 g CaCO₃/L. Os ensaios foram operados a uma temperatura mesofílica (37°C).

O efluente é biodegradável, apresentando valores de biodegradabilidade superiores no 1º ensaio, aproximadamente 40%.

O valor máximo do total de ácidos orgânicos voláteis (AOV's) é alcançado nas primeiras horas de operação de cada ensaio, sendo o ácido acético e o ácido propiónico os AOV's predominantes. No início de cada ensaio são atingidas percentagens próximas da composição de mistura de AOV's adequada para a produção de biopolímeros com boas qualidades termoplásticas.

O grau de acidificação apresenta o seu valor máximo, 33%, no 3º ensaio.

keywords

Anaerobic degradation, acidogenesis, furniture industries, biopolymers, volatile organic acids.

abstract

The subject of this paper is about the plastic production's current dependency on fossil fuels and the increasing environmental concerns due to their deposit in the environment, because it is a difficult degradation material. These problems associated to plastics have resulted in an investigation and development of biopolymer materials that are easily biodegradable.

So this paper has as the main goal to study the applicability of the effluent furniture industries anaerobic digestion, to the production of substrates that can be used on the synthesis of biopolymers, or to the methane's production, using discontinuous reactors (batch). Another goal of this paper is to evaluate the anaerobic biodegradability of the effluent furniture industries.

In this subject there were made three tests with different F/M reason, where each one of them was composed by three discontinuous acidogenic reactors where the only variable between them was the alkalinity. The F/M reasons on this subject were 1,4, 2,19 and 4,7 to the 1st, 2nd and 3rd tests. In the 1st test the alkalinities chose were 0,2 and 4 g CaCO₃/L and 0,2 and 5 g CaCO₃/L to the 2nd and 3rd tests. The tests were made on a mesophilic temperature (37°C).

The effluent is biodegradable, providing biodegradability values higher in the 1st test, approximately 40%.

The volatile organic acids (VOA) maximum value is reached in the first few hours of operation in each test, resulting in the acetic acid and the propionic acid as the most dominant VOA's. At the beginning of each test we reached close to VOA's mix compositions adequate percentage to the production of biopolymers with good thermoplastic qualities.

The acidification degree reaches its highest value, 33%, in the 3rd test.

ÍNDICE GERAL

| | |
|---|-----------|
| ÍNDICE DE FIGURAS | vi |
| ÍNDICE DE TABELAS | x |
| ABREVIATURAS | xii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 ENQUADRAMENTO..... | 3 |
| 1.2 A INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO | 4 |
| 1.2.1 Indústrias de Mobiliário em Portugal | 4 |
| 1.2.2 Efluentes de Indústrias de Mobiliário | 6 |
| 1.3 ESTRUTURA DA TESE..... | 9 |
| 2. TRATAMENTO ANAERÓBIO | 11 |
| 2.1 MICROBIOLOGIA E BIOQUÍMICA DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA | 15 |
| 2.1.1 Hidrólise..... | 17 |
| 2.1.2 Acidogénese..... | 17 |
| 2.1.3 Acetogénese..... | 18 |
| 2.1.4 Metanogénese | 19 |
| 2.2 INFLUÊNCIA DE FATORES AMBIENTAIS NA ACIDOGÉNESE | 19 |
| 2.2.1 Temperatura | 20 |
| 2.2.2 pH e Alcalinidade..... | 21 |
| 2.2.3 Nutrientes..... | 22 |
| 2.2.4 Toxicidade e Inibição | 22 |
| 2.2.5 AOV's..... | 23 |
| 2.3 A ACIDIFICAÇÃO ANAERÓBIA NA PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS (POLIHIDROXIALCANOATOS)..... | 24 |
| 3. BIOPOLÍMEROS..... | 27 |
| 3.1 POLÍMEROS | 29 |
| 3.1.1 Origem das matérias-primas | 30 |
| 3.1.2 Classificação e Caracterização dos Polímeros..... | 30 |
| 3.1.3 A Problemática dos Polímeros..... | 34 |

| | | |
|-------|---|-----------|
| 3.2 | BIOPOLÍMEROS | 35 |
| 3.2.1 | Classificação Biopolímeros | 37 |
| 3.3 | POLIHIDROXIALCANOATOS (PHAs)..... | 38 |
| 3.3.1 | Aplicações dos PHAS..... | 39 |
| 4. | OBJETIVOS DO TRABALHO..... | 41 |
| 5. | METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 45 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO..... | 47 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA..... | 48 |
| 5.3 | DESCRIÇÃO DA MONTAGEM LABORATORIAL..... | 49 |
| 5.4 | CONDIÇÕES DE ARRANQUE E OPERACIONAIS | 51 |
| 5.5 | MONITORIZAÇÃO DOS REATORES | 53 |
| 5.6 | PARÂMETROS DE CONTROLO..... | 54 |
| 5.6.1 | pH..... | 54 |
| 5.6.2 | Sólidos | 54 |
| 5.6.3 | Alcalinidade | 55 |
| 5.6.4 | Carência Química de Oxigénio (CQO)..... | 56 |
| 5.6.5 | Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV's)..... | 57 |
| 5.6.6 | Composição do Biogás | 59 |
| 6. | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 61 |
| 6.1 | 1º ENSAIO | 63 |
| 6.1.1 | Alcalinidade e razão F/M | 65 |
| 6.1.2 | CQO solúvel e CQO total | 66 |
| 6.1.3 | pH..... | 67 |
| 6.1.4 | Produção de metano | 68 |
| 6.1.5 | Evolução temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV's) | 70 |
| 6.1.6 | Relação entre CQO solúvel, pH e total de AOV's | 72 |
| 6.1.7 | Composição do total de AOV's..... | 75 |
| 6.2 | 2º ENSAIO | 79 |
| 6.2.1 | Alcalinidade e razão F/M | 80 |
| 6.2.2 | CQO solúvel e CQO total | 82 |
| 6.2.3 | pH..... | 83 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 6.2.4 | Produção de metano | 84 |
| 6.2.5 | Evolução temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV's) | 85 |
| 6.2.6 | Relação entre CQO solúvel, pH e total de AOV's | 87 |
| 6.2.7 | Composição do total de AOV's | 90 |
| 6.3 | 3º ENSAIO | 94 |
| 6.3.1 | Alcalinidade e razão F/M | 95 |
| 6.3.2 | CQO solúvel e CQO total | 96 |
| 6.3.3 | pH | 98 |
| 6.3.4 | Produção de metano | 99 |
| 6.3.5 | Evolução temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV's) | 100 |
| 6.3.6 | Relação entre CQO solúvel, pH e total de AOV's | 102 |
| 6.3.7 | Composição do total de AOV's | 105 |
| 6.4 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 109 |
| 6.4.1 | Grau de acidificação | 112 |
| 6.4.2 | Conversão global a AOV's (%) | 115 |
| 6.4.3 | Biodegradabilidade | 117 |
| 6.4.4 | Conversão global nos diferentes produtos da digestão (%)..... | 118 |
| 7. | CONCLUSÕES e SUGESTÕES | 123 |
| 8. | BIBLIOGRAFIA | 129 |
| 9. | ANEXOS | 141 |
| | <i>Anexo I – Diagrama do processo de fabrico de mobiliário de madeira</i> | <i>143</i> |
| | <i>Anexo II – Conversão de CH4 em CQO</i> | <i>144</i> |
| | <i>Anexo II – Fatores de conversão do CQO inicial a CQO AOV's.....</i> | <i>145</i> |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1- Destino final dos efluentes de indústrias de mobiliário (Fonte: Santana, 2008)... | 8 |
| Figura 2-Esquema do processo da digestão anaeróbia (Fonte: adaptado de Gujer e Zehnder, 1983) | 16 |
| Figura 3- Reação de formação do polietileno | 30 |
| Figura 4- Reação de formação do nylon 66..... | 31 |
| Figura 5- Borracha vulcanizada: (a)- Reticulação das cadeias poliméricas; (b)- Borracha natural; (c)- material mais forte | 32 |
| Figura 6- Classificação dos polímeros segundo a sua origem. (Fonte: Adaptado de Santos e Martins (2004))...... | 33 |
| Figura 7- Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis. (Fonte: adaptado de Mohanty et. al, 2005)..... | 36 |
| Figura 8- Classificação dos biopolímeros segundo a sua origem. (Fonte: adaptado de Averous (2002)). | 37 |
| Figura 9- Estrutura geral dos polihidroxialcanoatos (PHAs)..... | 38 |
| Figura 10- Esquema da instalação laboratorial (Fonte: Adaptado de Cláudia Isidoro (2009)) | 49 |
| Figura 11- Reator utilizado no trabalho | 50 |
| Figura 12- Imagem da instalação laboratorial..... | 50 |
| Figura 13- Aparelhos utilizados para a determinação de sólidos, a) Estufa, b) Mufla..... | 55 |
| Figura 14- Cromatógrafo utilizado na análise dos AOV's. | 57 |
| Figura 15- Exemplo de um cromatograma obtido na análise de uma amostra de AOV's. . | 59 |
| Figura 16- Cromatógrafo utilizado na análise da composição do biogás..... | 60 |
| Figura 17- Valores de CQO solúvel ao longo do tempo de operação do 1º ensaio | 66 |

| | |
|---|----|
| Figura 18- Valores de CQO total no início e no fim do 1º ensaio..... | 67 |
| Figura 19- Variação do pH ao longo do tempo de operação do 1º ensaio | 68 |
| Figura 20- Produção acumulativa de metano para os reatores R1 (alk=0, F/M=1,4), R2 (alk=2 gCaCO ₃ /L, F/M=1,4) e R3 (alk=4 gCaCO ₃ /L, F/M=1,4)..... | 69 |
| Figura 21- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R1 (alk=0, F/M=1,4, pH _{inicial} =5,5)..... | 70 |
| Figura 22- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R2 (alk=2 gCaCO ₃ /L e F/M=1,4) | 71 |
| Figura 23- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R3 (alk=4 gCaCO ₃ /L e F/M=1,4) | 72 |
| Figura 24- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R1 (alk=0, F/M=1,4 e pH _{inicial} =5,5)..... | 73 |
| Figura 25- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R2 (alk=2 gCaCO ₃ /L e F/M=1,4) | 74 |
| Figura 26- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R3 (alk=4 gCaCO ₃ /L e F/M=1,4) | 75 |
| Figura 27- Composição do total de AOV's para o R1 (alk=0, F/M=1,4)..... | 76 |
| Figura 28- Composição do total de AOV's para o R2 (alk=2 g CaCO ₃ /L, F/M=1,4) | 76 |
| Figura 29- Composição do total de AOV's para o R3 (alk=4 g CaCO ₃ /L, F/M=1,4) | 77 |
| Figura 30- Valores de CQO solúvel ao longo do tempo de operação do 2º ensaio | 82 |
| Figura 31- Valores de CQO total no início e no fim do 2º ensaio..... | 83 |
| Figura 32- Variação do pH ao longo do tempo de operação do 2º ensaio. | 83 |
| Figura 33- Produção acumulativa de metano para os reatores R1 (alk=0, F/M=2,19), R2 (alk=2 gCaCO ₃ /L, F/M=2,19) e R3 (alk=5 gCaCO ₃ /L, F/M=2,19)..... | 84 |
| Figura 34- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R1 (alk=0 e F/M=2,19) | 85 |

| | |
|---|-----|
| Figura 35- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R2 (alk=2 gCaCO ₃ /L e F/M=2,19) | 86 |
| Figura 36- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R3 (alk=5 gCaCO ₃ /L e F/M=2,19) | 87 |
| Figura 37- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R1 (alk=0, F/M=2,19)..... | 88 |
| Figura 38- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R2 (alk=2 g CaCO ₃ /L, F/M=2,19) | 89 |
| Figura 39- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R3 (alk=5 g CaCO ₃ /L, F/M=2,19) | 90 |
| Figura 40- Composição do total de AOV's para o R1 (alk=0, F/M=2,19) | 91 |
| Figura 41- Composição do total de AOV's para o R2 (alk=2 g CaCO ₃ /L, F/M=2,19) | 91 |
| Figura 42- Composição do total de AOV's para o R3 (alk=5 g CaCO ₃ /L, F/M=2,19) | 92 |
| Figura 43- Valores de CQO solúvel ao longo do tempo de operação do 3º ensaio | 97 |
| Figura 44- Valores de CQO total no início e no fim do 3º ensaio | 98 |
| Figura 45- Variação do pH ao longo do tempo de operação do 3º ensaio. | 98 |
| Figura 46- Produção acumulativa de metano para os reatores R1 (alk=0, F/M=4,7), R2 (alk=2 gCaCO ₃ /L, F/M=4,7) e R3 (alk=5 gCaCO ₃ /L, F/M=4,7) | 99 |
| Figura 47- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R1 (alk=0 e F/M=4,7) | 100 |
| Figura 48- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R2 (alk=2 gCaCO ₃ /L e F/M=4,7) | 101 |
| Figura 49- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R3 (alk=5 gCaCO ₃ /L e F/M=4,7) | 102 |
| Figura 50- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R1 (alk=0, F/M=4,7)..... | 103 |

| | |
|--|-----|
| Figura 51- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R2 (alk=2 g CaCO ₃ /L, F/M=4,7)..... | 104 |
| Figura 52- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R3 (alk=5 g CaCO ₃ /L, F/M=4,7)..... | 105 |
| Figura 53- Composição do total de AOV's para o R1 (alk=0, F/M=4,7)..... | 106 |
| Figura 54- Composição do total de AOV's para o R2 (alk=2 g CaCO ₃ /L, F/M=4,7) | 106 |
| Figura 55- Composição do total de AOV's para o R3 (alk=5 g CaCO ₃ /L, F/M=4,7) | 107 |
| Figura 56- Produção total de metano nos reatores R1, R2 e R3 em função da razão F/M aplicada em cada ensaio..... | 109 |
| Figura 57- Conversão de CQO adicionado a CH ₄ nos reatores R1, R2 e R3 em função da razão F/M aplicada em cada ensaio | 110 |
| Figura 58- Conversão de CQO removido a CH ₄ nos reatores R1, R2 e R3 em função da razão F/M aplicada em cada ensaio | 111 |
| Figura 59- Grau de acidificação ao longo de cada ensaio para os três reatores..... | 113 |
| Figura 60- Conversão global de CQO adicionado a AOV's (%) no fim de cada ensaio, para os reatores em função da razão F/M aplicada | 115 |
| Figura 61- Conversão global de CQO removido a AOV's (%) no fim de cada ensaio, para os reatores em função da razão F/M aplicada..... | 116 |
| Figura 62- Biodegradabilidade obtida (%) nos três ensaios realizados para todos os reatores | 117 |
| Figura 63- Distribuição da massa de CQO no fim de cada ensaio para os três reatores em função da razão F/M aplicada a cada ensaio.. .. | 119 |
| Figura 64- Diagrama do processo de fabrico de mobiliário de madeira (INETI, 2000) | 143 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1- Características do substrato para os diferentes ensaios | 47 |
| Tabela 2- Características da biomassa para os diferentes ensaios..... | 48 |
| Tabela 3- Plano experimental..... | 51 |
| Tabela 4- Composição e concentração das soluções de nutrientes adicionadas (Fonte: Nadais, (2001))..... | 52 |
| Tabela 5- Plano de monitorização de cada reator | 53 |
| Tabela 6- Condições de operação do cromatógrafo gás-liquido | 58 |
| Tabela 7- Condições de operação do cromatógrafo gasoso..... | 60 |
| Tabela 8- Matriz experimental do 1º ensaio | 63 |
| Tabela 9- Características do substrato e das lamas biológicas utilizadas no 1º ensaio (valores médios) | 64 |
| Tabela 10- Conteúdo inicial dos reatores..... | 64 |
| Tabela 11- Alcalinidade presente nos reatores para o 1º ensaio | 65 |
| Tabela 12- Valores da razão F/M nos reatores para o 1º ensaio | 66 |
| Tabela 13- Resumo dos resultados obtidos no 1º ensaio | 78 |
| Tabela 14- Matriz experimental do 2º ensaio | 79 |
| Tabela 15- Características do substrato e das lamas biológicas utilizadas no 2º ensaio (valores médios) | 79 |
| Tabela 16- Conteúdo inicial dos reatores..... | 80 |
| Tabela 17- Alcalinidade presente nos reatores para o 2º ensaio | 81 |
| Tabela 18- Valores da razão F/M nos reatores para o 2º ensaio | 81 |
| Tabela 19- Resumo dos resultados obtidos no 2º ensaio | 93 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 20- Matriz experimental do 3º ensaio | 94 |
| Tabela 21- Características do substrato e das lamas biológicas utilizadas no 3º ensaio (valores médios) | 94 |
| Tabela 22- Conteúdo inicial dos reatores..... | 95 |
| Tabela 23- Alcalinidade presente nos reatores para o 3º ensaio | 95 |
| Tabela 24- Valores da razão F/M nos reatores para o 3º ensaio | 96 |
| Tabela 25- Resumo dos resultados obtidos no 3º ensaio | 108 |
| Tabela 26- Estudos da produção de AOV's, e/ou a sua utilização para produzir produtos de valor | 114 |
| Tabela 27- Fatores de conversão para ácidos orgânicos voláteis (adaptado de Alexiou, 1998)..... | 145 |

ABREVIATURAS

| | |
|-----------------------|--|
| Aac | Ácido acético |
| AIMMP | Associação de indústrias de madeira e mobiliário de Portugal |
| Alk | Alcalinidade |
| AOV's | Ácidos orgânicos voláteis |
| C | Carbono |
| CH₄ | Metano |
| CO₂ | Dióxido de carbono |
| CQO | Carência química de oxigénio |
| CQOsol | Carência química de oxigénio solúvel |
| Et al. | e outros (do latim : et alia) |
| ETAR | Estação de tratamento de águas residuais |
| ETARI | Estação de tratamento de águas residuais industriais |
| F/M | Razão Substrato/Biomassa (do inglês Food/Microorganisms) (gCQO/gSSV) |
| H₂ | Hidrogénio |
| HCl | Ácido clorídrico |
| L | Litro |
| mL | Mililitro |
| OHPA | Obligate hydrogen producing acetogens |
| PHA's | Polihidroxialcanoatos |
| S | Enxofre |
| SIMRIA | Saneamento integrado dos municípios da ria de Aveiro |
| SST | Sólidos suspensos totais |
| SSV | Sólidos suspensos voláteis |
| T | Temperatura |
| TRH | Tempo de retenção hidráulico |
| µL | Microlitro |

1. INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO

Os impactes ambientais foram durante vários séculos impercetíveis, devido à pouca concentração populacional e particularmente à limitação técnica que restringia as possibilidades de transformação da natureza. Com a chegada da industrialização, dá-se entrada num processo de modificações nas mais variadas áreas, sobretudo na economia, na tecnologia e no meio ambiente. Surge então a necessidade de desenvolver novas técnicas de produção, resultando num progressivo consumo de combustíveis fósseis e outros recursos naturais como a água, madeira, etc. Inicialmente o carvão mineral era o principal combustível utilizado, mas com o crescente aumento da industrialização o petróleo passou a ser o mais usado.

Os combustíveis fósseis servem de base aos mais diversos produtos. O plástico é um exemplo de um produto que provém do petróleo e que faz parte do quotidiano da Humanidade. Devido às suas propriedades e à sua versatilidade, o plástico tornou-se, nas últimas décadas, um dos materiais mais utilizados, estando presente em vários setores e sob as mais variadas formas. No entanto, os plásticos sintéticos são um produto não biodegradável, o que leva a que a sua decomposição por ação de microrganismos tenha uma longa durabilidade. Os plásticos sintéticos levam mais de uma centena de anos para se decomporem comparativamente a produtos orgânicos que demoram cerca de 3 a 4 semanas. A acumulação destes plásticos no meio ambiente tornou-se num sério problema a requerer uma solução eficaz relativamente à sua gestão.

No presente, para uma melhor gestão dos plásticos no meio ambiente são utilizadas maioritariamente duas formas: a reciclagem e a incineração. Contudo uma grande percentagem deste material é colocada em aterro. A incineração e reciclagem não são soluções eficientes para o problema, uma vez que apresentam limitações, nomeadamente, não poderem ser aplicadas a todos os tipos de plásticos. Torna-se assim necessário substituir estes processos por alternativas viáveis, tanto do ponto de vista ambiental como económico.

A crescente utilização dos plásticos associada ao preço crescente do petróleo e ainda aliada a uma maior consciencialização e sensibilidade do impacto ambiental destes materiais, levaram a indústria e a comunidade científica a procurar um destino final ambiental e economicamente sustentável. Têm vindo a ser estudadas alternativas que passam pela utilização de fontes renováveis, como organismos marinhos, produtos vegetais e resíduos biológicos naturais que possam vir a ser a fonte de matérias biodegradáveis, como os biopolímeros. Estes são maioritariamente polihidroxialcanoatos (PHA's) que têm como principais características serem biodegradáveis, biocompatíveis e de poderem ser originados a partir de substratos de carbono renováveis, tais como açúcares e óleos vegetais (Bengtsson et al., 2007).

Devido às suas propriedades os PHA's poderão vir a substituir os plásticos convencionais e assim são apresentados como uma solução para o problema ambiental relacionado com os resíduos de plásticos existentes. No entanto, os PHA's como todos os biopolímeros, apresentam um elevado custo de produção. Para que o preço destes biopolímeros seja competitivo, o substrato tem de ser proveniente de fontes de carbono disponíveis e renováveis. Tal facto levou a que houvesse investigação nesse sentido, utilizando como fontes de carbono renováveis o milho, a batata, a cana-de-açúcar, entre outras (Mohanty et. al, 2005).

1.2 A INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO

1.2.1 Indústrias de Mobiliário em Portugal

A madeira foi um dos primeiros materiais a ser utilizado pelo homem. É um produto de origem natural e renovável, o que lhe confere vantagens relativamente a outros materiais no que diz respeito à sua utilização, pois apresenta um baixo consumo energético no seu processo produtivo. Quando deixa de exercer o objetivo para o qual foi

selecionada, ao invés de outras matérias-primas, a madeira é facilmente reaproveitada para outros fins, não apresentando qualquer perigo para o meio ambiente.

A sua disponibilidade e características permitem que seja usada como matéria-prima nos mais diversos produtos, sendo que a sua aplicação na indústria de marcenaria para fabrico de móveis é uma das mais desenvolvidas.

A indústria de mobiliário é fundamental para a economia de um país, na formação de emprego, de riqueza e também na capacidade exportadora. No entanto é um sector que ostenta dificuldades em relação á competitividade, geradas pelos mais diversos fatores como o gosto dos consumidores ou ainda a forma como se efetua a comercialização.

A indústria de mobiliário é constituída por vários processos de fabrico que incluem uma série de operações unitárias: preparação da matéria-prima, tratamento, maquinagem, acabamentos e montagem. A preparação da matéria-prima abrange um conjunto de operações de transformação com o objetivo de obter de peças capazes de sofrer outras operações. A fase de tratamento consiste em modificar a matéria-prima de forma a obter uma maior durabilidade e resistência a fungos e insetos. Na fase de maquinagem são realizadas várias operações mecânicas que possibilitam obter distintas peças de madeira. Na fase de acabamentos é feita a aplicação de vários produtos para que o produto final apresente uma melhor qualidade e resistência e que o seu aspeto seja visualmente mais agradável. Por fim, a montagem é a operação que permite a união das diferentes peças para a obtenção do produto final (Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial- INETI, 2000). No anexo I é possível visualizar um diagrama do processo de fabrico de mobiliário de madeira.

Em Portugal, a indústria do mobiliário é um sector caracterizado pelo domínio de pequenas e médias empresas, muitas delas de cariz familiar, existindo divergências acentuadas nas tecnologias empregadas e muitos diferentes níveis de produtividade. Este sector também é caracterizado por uma debilitada profissionalização em termos de marketing, gestão e políticas comerciais. A região norte é a região de maior densidade de

indústrias de mobiliário, seguindo-se a região centro (Associação de indústrias de madeira e mobiliário de Portugal- AIMMP) .

1.2.2 Efluentes de Indústrias de Mobiliário

Os efluentes gerados nas indústrias de mobiliário são provenientes das diversas operações unitárias realizadas para atingir o produto final, existindo operações que se destacam pela carga poluente que os seus efluentes contêm.

Na fase de preparação da matéria-prima, para obter determinados produtos é necessário recorrer à operação de cozimento da madeira, que consiste em amolecer a madeira através da sua imersão em água quente ou em contacto com vapor de água. O efluente gerado por esta operação é caracterizado por ter uma elevada carga poluente, pois possui taninos e outras substâncias orgânicas. Na fase de acabamentos destacam-se a operação de lavagem de estilha (pequenas aparas) e a operação de envernizamento e pintura. No processo de lavagem de estilha a água é utilizada para remover terras e pós, da qual vai resultar um efluente com elevada carga orgânica. Na operação de envernizamento e pintura, é aplicado o verniz e a tinta por imersão, pulverização, rolos, cortinas ou por outro sistema adotado pela indústria, o que vai originar um efluente com excedentes de tintas, vernizes, solventes orgânicos e outras substâncias perigosas (Santana, 2008).

Existem ainda os efluentes originários das cabines de acabamento com cortina de água, os efluentes provenientes das ações de limpeza dos equipamentos (constituídos por solventes orgânicos) e ainda os efluentes resultantes das purgas do circuito de água quente associadas às caldeiras, os quais contêm valores expressivos de sólidos dissolvidos, sulfitos e pH muito baixos ou elevados.

Os efluentes resultantes são maioritariamente descritos por efluentes líquidos contaminados com distintos produtos químicos, muitos deles com características de

perigosidade, o que dificulta a sua gestão. Distinguem-se dois sistemas no tratamento destes efluentes: os sistemas compactos e as estações de tratamento de águas residuais industriais (ETARI). O sistema compacto mais utilizado, tem como objetivo remover uma quantidade significativa de sólidos através de uma tela filtrante, de modo a que o produto final seja em forma de lama e posteriormente enviado para uma empresa especializada para ser tratado como resíduo. De salientar que o efluente tratado por este sistema compacto é o efluente proveniente dos processos de pintura e envernizamento. No entanto, este sistema é apenas considerado um pré-tratamento, pois o efluente não apresenta as características necessárias para ser descarregado no solo ou numa linha de água. Relativamente às ETARI, estas apenas se encontram em grandes empresas, pois são compostas por equipamentos de grandes dimensões, que acarretam elevados custos de manutenção e que implicam um funcionamento complexo. A constituição das ETARI, relativamente aos órgãos e tecnologias, depende do efluente a ser tratado.

Relativamente aos efluentes provenientes de uma indústria de mobiliário, verifica-se que estes ainda não foram alvo de grandes investigações. Em 2010, foi realizado um estudo utilizando os efluentes provenientes de uma cabine de pintura de uma indústria de mobiliário, com o objetivo de estudar a eficiência de sistemas biológicos (anaeróbio e aeróbio) para o seu tratamento (Santos et al., 2010). A pouca investigação relacionada com a gestão e tratamento dos efluentes provenientes deste sector, levou ao desenvolvimento deste trabalho. Assim, este trabalho teve como objectivo avaliar a eficiência do tratamento anaeróbio e a valorização dos efluentes gerados numa cabine de pintura e envernizamento de uma indústria de mobiliário.

Apesar dos efluentes provenientes deste sector apresentarem uma grande dificuldade na sua gestão e tratamento, as empresas têm de lhe atribuir um destino final, tendo sido ou não, sujeitos a um tratamento. Na figura 1 pode-se verificar qual é o destino final mais utilizado para os efluentes de indústrias de mobiliário.

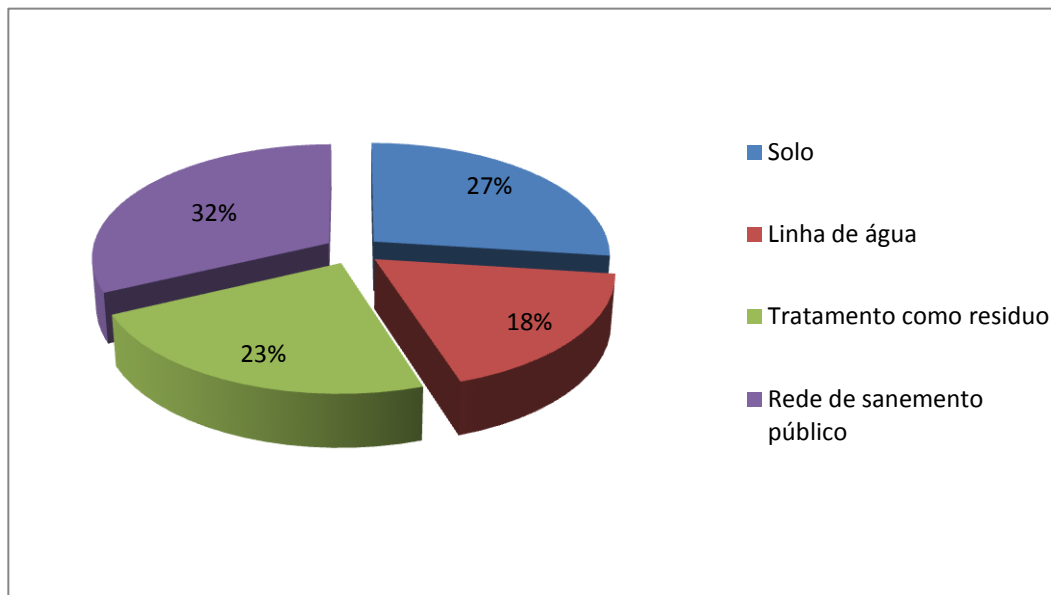


Figura 1- Destino final dos efluentes de indústrias de mobiliário (Fonte: Santana, 2008)

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Para que o conteúdo deste trabalho seja mais fácil de compreender e de forma a auxiliar a sua leitura, foi estruturado de acordo com os conteúdos dos diferentes capítulos que o constituem. Assim a presente dissertação encontra-se dividida em 7 capítulos:

- **Capítulo 1- Introdução:** é feito um enquadramento da problemática em estudo para uma melhor perceção da temática desenvolvida nas partes seguintes, assim como uma breve descrição do setor das indústrias de mobiliário em Portugal.
- **Capítulo 2- Tratamento Anaeróbio:** inicialmente é feita uma breve descrição das vantagens e desvantagens do tratamento anaeróbio de efluentes em relação ao tratamento aeróbio, seguindo-se uma exposição das fases constituintes da digestão anaeróbia e da influência que os fatores ambientais possam ter neste tipo de tratamento. Por fim é dado especial destaque à fase da acidificação e da sua importância na formação de ácidos orgânicos voláteis (AOV's).
- **Capítulo 3- Biopolímeros:** faz-se uma enumeração das características dos polímeros e dos biopolímeros e classificam-se relativamente à sua origem. Ainda nesta parte é feita uma breve descrição dos polihidroxialcanoatos (PHA's) e de como podem ser aplicados no dia-a-dia.
- **Capítulo 4- Objetivos do Trabalho:** são referidos os objetivos do trabalho.
- **Capítulo 5- Metodologia e Procedimento Experimental:** é apresentada uma caracterização do substrato e da biomassa utilizados neste trabalho assim como uma descrição da montagem laboratorial. Neste capítulo vão ainda ser expostas as condições operacionais de arranque e enumerados os parâmetros de controlo a ter em conta na monitorização e operação dos reatores.
- **Capítulo 6- Resultados e Discussão:** é o capítulo principal deste trabalho, pois é nesta parte que vão ser expostos e discutidos os resultados obtidos.
- **Capítulo 7- Conclusões e Sugestões:** apresentam-se as principais conclusões do trabalho realizado e sugerem-se algumas ideias para investigações futuras.

2. TRATAMENTO ANAERÓBIO

Os tratamentos biológicos de efluentes são desenvolvidos a partir de processos que advêm da natureza. Assim, foram desenvolvidos os digestores anaeróbios, que num ambiente controlado, aproveitam processos biológicos naturais para a degradação da matéria orgânica poluente.

O tratamento anaeróbio é aplicado há bastante tempo, inicialmente para estabilizar matéria de elevada carga orgânica, particularmente lamas originadas nos tanques de sedimentação de ETAR's. Os sistemas iniciais, eram compostos por reatores que eram simples tanques de cimento onde o tempo de retenção hidráulico era demasiado elevado, tornando-se economicamente inviáveis para o tratamento de efluentes com baixa carga orgânica (Young e McCarty, 1967). Devido a estes problemas e à dificuldade de operação, os sistemas de tratamento anaeróbio foram considerados durante algum tempo demasiado dispendiosos. Posteriormente, com o avanço do conhecimento, foram realizados alguns progressos no desenvolvimento deste tipo de tratamento, reduzindo as limitações referidas. Atualmente, este processo é reconhecido pelo seu potencial aplicado a diversas atividades industriais e tem provado ser uma alternativa em relação ao tratamento aeróbio. Contudo, ainda é um processo maioritariamente utilizado como um pré-tratamento seguido de tratamento aeróbio (Tchobanoglous et al, 2003).

As vantagens e as desvantagens do tratamento anaeróbio em relação ao tratamento aeróbio têm vindo a ser debatidas por diversos autores ao longo dos anos. Seguidamente, são apresentadas algumas dessas vantagens, habitualmente referenciadas pela maioria dos autores (Lee et al., 1989; Gerardi, 2003; Azbar et al, 2001; Demirel et al, 2005; van Lier, 2008):

- Menor produção de biomassa por unidade de matéria orgânica removida, o que faz com que o custo do tratamento/deposição final das lamas produzidas em excesso seja mais baixo;
- Menores necessidades nutricionais;
- Menor necessidade de arejamento, reduzindo assim o consumo de energia necessário ao sistema;

- Produção de biogás, o que leva a um aproveitamento de energia uma vez que o metano pode funcionar como fonte de energia renovável;
- Preservação da biomassa anaeróbia durante elevados períodos de tempo, sem necessidade de alimentação;
- Possibilidade de suportar cargas muito mais elevadas do que o aeróbio, tornando possível um reator com um tamanho muito menor;
- Degradação de compostos considerados tóxicos para os tratamentos aeróbios, como por exemplo pesticidas e solventes.

Algumas das desvantagens do tratamento anaeróbio relativamente aos sistemas aeróbios são:

- Formação de maus odores e gases corrosivos, devido à produção de ácidos orgânicos e aldeídos;
- Período inicial de arranque significativamente extenso, provocado pelas baixas taxas de remoção de substrato e de produção de biomassa;
- Sensibilidade à presença de substâncias tóxicas;
- Necessidade de alguma alcalinidade;
- Maior sensibilidade a variações de temperaturas.

2.1 MICROBIOLOGIA E BIOQUÍMICA DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo biológico que ocorre na ausência de oxigénio e no qual a matéria orgânica é degradada por ação de microrganismos e posteriormente convertida em metano e dióxido de carbono.

Durante vários anos, este tipo de digestão não foi bem compreendida no entanto atualmente têm sido muitos os progressos em relação a este tipo de tecnologia. É dos poucos processos em que simultaneamente produz bioenergia e reduz a poluição ambiental.

A microbiologia e a bioquímica do processo de degradação anaeróbia são mais complexas comparativamente ao processo aeróbio. Isto deve-se ao facto de no processo anaeróbio existir uma maior diversidade de caminhos metabólicos disponíveis para a comunidade anaeróbia. A produção de metano e dióxido de carbono envolve uma cadeia sequencial de percursos metabólicos e requer uma ação combinada e coordenada de diferentes grupos tróficos de bactérias anaeróbias (Zeikus, 1980).

As bactérias intervenientes no processo de digestão anaeróbia diferem consideravelmente umas das outras em termos de necessidades nutricionais, tolerância a valores distintos de pH e apresentam distintas fisiologias, taxas de crescimento, cinéticas reacionais e respostas a condições ambientais adversas (Chen et al., 2008).

Devido à escassez dos combustíveis que se verifica atualmente, a degradação anaeróbia tem vindo a ser estudada por forma a maximizar a produção de biogás, hidrogénio e mais recentemente também de AOV's pelas suas potencialidades como percursores químicos (Bengtsson et al., 2008).

O papel da digestão anaeróbia deriva do objetivo do processo a ser utilizado, do ponto de vista da engenharia do ambiente pode ser utilizado no tratamento de efluentes (remoção de matéria orgânica), na produção de metano ou estabilização e sanitização de resíduos (Toerien et al., 1970).

A digestão anaeróbia é realizada por distintos grupos de microrganismos entre os quais existe uma relação equilibrada e coordenada. A digestão anaeróbia divide-se em 4 passos principais: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (Nachaiyasit e Stuckey, 1995; O'Flaherty et al., 2006), como se pode ver representado na figura 2.

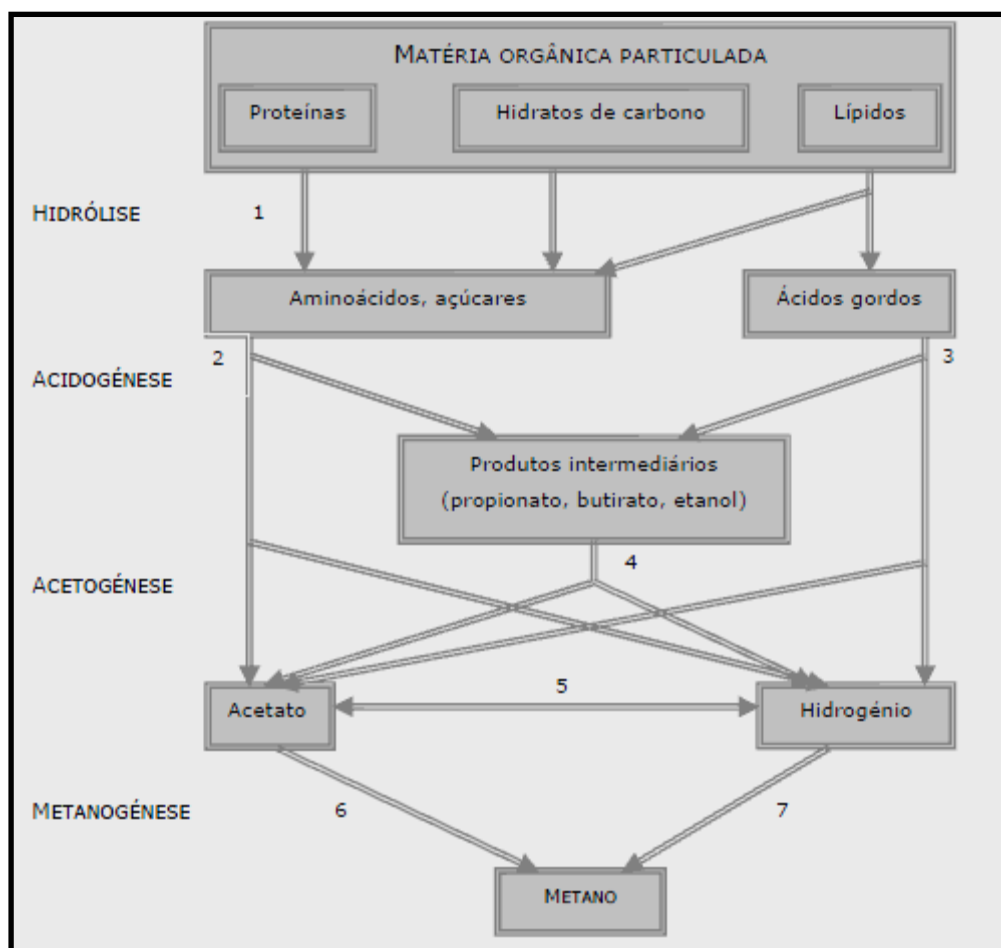


Figura 2-Esquema do processo da digestão anaeróbia (Fonte: adaptado de Gujer e Zehnder, 1983)

Legenda: 1- Hidrólise de biopolímeros incluindo proteínas, hidratos de carbono e lípidos que são convertidos nos seus monómeros, respetivamente aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa;
 2- Fermentação de aminoácidos e açúcares;
 3- Oxidação anaeróbia dos ácidos gordos de cadeia longa;
 4- Oxidação anaeróbia dos produtos intermediários (ácidos voláteis, com exceção do acetato) a acetato e hidrogénio;
 5- Homoacetogénese;
 6- Conversão de acetato a metano pelas bactérias metanogénicas acetotróficas;
 7- Conversão do hidrogénio a metano pelas bactérias metanogénicas hidrogenotróficas.

2.1.1 Hidrólise

Nesta primeira fase do processo de degradação anaeróbia, ocorre desintegração das moléculas complexas em compostos mais simples, por ação de enzimas extracelulares excretadas pelas bactérias facultativas, ou seja, as proteínas são convertidas em aminoácidos, os hidratos de carbono em açúcares e os lípidos em ácidos gordos (Annachatre, 1996; Fuentes et al., 2008). Nesta etapa, a solubilização de compostos insolúveis, tais como lenhina e material celulósico, determina um dos passos limitante do processo de digestão anaeróbia (Grobicki, 1997). A hidrólise destes compostos influi no nível de carbono essencial para a produção de ácidos orgânicos voláteis e biogás, assim como a dimensão das partículas, proporção de nutrientes e de material inerte. Para aumentar o rendimento desta produção, geralmente submetem-se os efluentes ricos em compostos insolúveis a um pré-tratamento (Bhattacharyya *et al.*, 2008).

De referir que nesta fase existe uma grande variedade de espécies de bactérias, que pertencem ao grupo trófico das bactérias hidrológicas aeróbias, anaeróbias facultativas ou estritamente anaeróbias (Grobicki, 1997; O.Flaherty *et al.* 2006).

2.1.2 Acidogénese

Na acidogénese, os produtos resultantes da hidrólise, compostos solúveis de pequena dimensão, são posteriormente degradados por ação de microrganismos acidogénicos em ácidos orgânicos voláteis (AOV's), álcoois e compostos minerais (dióxido de carbono, hidrogénio, amónia e sulfureto de hidrogénio gasoso). No entanto, os principais produtos são os ácidos, particularmente o acético, propiónico, isobutírico, n-butírico, isovalérico, n-valérico e n-capróico (Alexiou, 1998; van Haandel e Lettinga, 1994).

A fermentação acidogénica é feita por um conjunto variado de bactérias, onde a maioria são anaeróbias obrigatórias. Apenas algumas das bactérias são anaeróbias

facultativas, no entanto desempenham um papel importante nos reatores anaeróbios, pois metabolizam a matéria orgânica por via oxidativa, de forma a que esta não se torne tóxica para os microrganismos anaeróbios obrigatórios (van Haandel e Lettinga, 1994).

De referir ainda que o número e a diversidade de espécies bacterianas acidogénicas envolvidas no processo de digestão anaeróbia, dependem muito da composição do substrato (Mah e Sussman, 1968; Zeikus, 1980; Alves, 1998).

2.1.3 Acetogénese

A acetogénese é vista como a etapa da degradação anaeróbia que serve de ligação entre as fases iniciais e a fase final. Tem como objetivo transformar os produtos obtidos na acidogénese em compostos que formam os substratos necessários para a produção de metano na metanogénese, designadamente acetato, dióxido de carbono e hidrogénio, através da ação das bactérias sintróficas ou produtoras obrigatórias de hidrogénio (OHPA-obligate hydrogen producing acetogens) (O' Flaherty et al., 2006; Fuentes et al., 2008).

As transformações acetogénicas realizadas pelas bactérias OHPA, dependem da pressão parcial de hidrogénio no meio, pelo que só acontecem se existir uma contínua remoção de hidrogénio, que é produzido durante a oxidação dos produtos da acidogénese. É importante que a atividade metabólica das bactérias OHPA aconteça em associação sintrófica com as bactérias metanogénicas hidrogenofílicas, que utilizam hidrogénio (H_2) para produzir CH_4 , ou as bactérias sulfato-redutoras que, na presença de sulfato o usam como recetor terminal de eletrões para a oxidação do hidrogénio molecular (O.Flaherty et al., 2006; Pohland, 1992).

Derivando do estado de oxidação da matéria orgânica inicial, a produção de acetato é acompanhada pela formação de dióxido de carbono (CO_2) ou (H_2). Em efluentes complexos, realizam-se as duas reações em paralelo, mas usualmente a formação de H_2 é superior à formação de CO_2 , pois o número médio de eletrões disponíveis na matéria

orgânica é mais favorável à redução do hidrogénio (van Haandel e Lettinga, 1994; Peña-Varon, 2002).

2.1.4 Metanogénese

Esta última etapa é a que usualmente limita a eficiência e a velocidade do tratamento anaeróbio. O metano é formado a partir da redução de H_2/CO_2 e da descarboxilação do ácido acético, designando-se respectivamente metanogénese redutora ou metanogénese acetoclástica (Gerardi, 2003; van Haandel e Lettinga, 1994).

Geralmente a produção de metano é mais rápida quando associado ao processo redutor, pois a taxa de crescimento do tipo de microrganismos é superior. A reação acetoclástica realiza-se de forma predominante devido ao facto da concentração de H_2 nos digestores se encontrar frequentemente limitada (Gerardi, 2003; van Haandel e Lettinga, 1994). Segundo Jerris e McCarty (1965) aproximadamente 70% do metano produzido vem do acetato.

2.2 INFLUÊNCIA DE FATORES AMBIENTAIS NA ACIDOGÉNESE

A eficácia e a eficiência de remoção dos poluentes e contaminantes nos processos biológicos dependem da atividade microbiana. Torna-se necessário e um controlo rigoroso das condições ambientais de modo a satisfazer as necessidades dos microrganismos e também garantir que os parâmetros ambientais se encontrem dentro da gama de valores que não comprometam o processo biológico. É importante garantir que o processo não é perturbado pela presença de substâncias que possam impedir a atividade microbiana.

Para este trabalho é importante referir os fatores ambientais que mais influenciam a etapa da acidogénese. Seguidamente enumeram-se esses fatores, ou seja, aqueles que regulam a atividade metabólica das bactérias intervenientes nesta fase.

2.2.1 Temperatura

A temperatura de operação é um parâmetro importante pois perturba diretamente a atividade dos microrganismos, tendo uma grande influência na eficiência do processo da digestão anaeróbia. São normalmente consideradas três gamas de temperaturas (T): a gama psicrófila ($T < 20^{\circ}\text{C}$), a gama mesófila ($20 < T < 45^{\circ}\text{C}$) e a gama termófila ($T > 45^{\circ}\text{C}$) (Pohland, 1992). As bactérias metanogénicas apresentam um crescimento máximo na gama mesófila, para temperaturas entre 30°C e 38°C e na gama termófila entre 49°C e 57°C .

A temperatura mesófila tem vindo a ser aplicada nos sistemas de tratamento por digestão anaeróbia como consequência do seu bom desempenho operacional. Comparativamente a temperatura termófila permite a destruição de microrganismos patogénicos e uma boa separação entre a fração sólida e líquida (Kim et al., 2002). A temperatura termófila resulta numa maior sensibilidade a variáveis operatórias e ambientais, o que se reflete numa instabilidade do sistema, tornando assim o processo mais problemático do que em condições mesofílicas (Grady et al, 1999; Hwu, 1997).

Têm sido feitos diversos estudos de forma a avaliar o efeito da temperatura no processo global da digestão anaeróbia. Estes estudos têm sido dirigidos à fase metanogénica pois esta apresenta-se como sendo a fase limitante em termos cinéticos (Yu & Fang, 2003). Em 2006, foi realizado um estudo por Wang et al, que tinha como objetivo estudar o efeito da temperatura na acidogénese, no qual se verificou que as temperaturas termofílicas permitiam uma maior taxa de produção de ácidos. Contudo estes resultados não estão de acordo com Yu et al (2002) e Alexiou e Anderson (2001) que concluíram que o aumento de temperatura não melhorava o grau de acidificação.

Conclui-se então que para a escolha da gama de temperatura é necessário ter em conta outro tipo de parâmetros, como o pH ou o tipo de substrato em estudo.

2.2.2 pH e Alcalinidade

Na digestão anaeróbia todas as reações que ocorrem são dependentes do valor de pH, diminuindo a atividade assim que o pH se afasta dos valores ótimos. O valor final de pH provém das condições ambientais aplicadas ao reator e da natureza do substrato (Guerrero et al, 1999).

A maioria dos microrganismos presentes no processo de digestão anaeróbia apresenta uma elevada sensibilidade a oscilações de pH, variando entre grupos tróficos (Lema et al., 1991, Pohland,1992). O pH ótimo no que diz respeito à obtenção de metano varia entre 6,5-7,5, no entanto as bactérias metanogénicas são as que apresentam maior sensibilidade relativamente à variação deste parâmetro. Para a obtenção de AOV's o pH situa-se entre 5-6, suportando assim valores mais baixos e podendo continuar em atividade a pH \approx 4 (Lettinga,2008, Yu & Fang, 2002).

Num processo de tratamento anaeróbio tendo como objetivo a acidificação, os valores de pH devem ser inferiores a 6,8 para que exista acumulação de AOV's. Na prática isto significa que apesar da produção de metano ser suspensa devido aos valores de pH serem baixos, a produção de ácidos dentro do reator pode continuar (Van Haandel e Lettinga, 1994; Rajeshwari et al., 2000). Albuquerque et al, (2007) estudaram o efeito do pH (5-7) sobre o perfil de AOV's e concluíram que um pH mais elevado favorecia a formação de ácido acético e de ácido propiónico, ao passo que um pH mais baixo favorecia a formação de ácido butírico e valérico.

Segundo vários estudos realizados por diversos autores, pode-se concluir que a influência do pH no processo de acidificação anaeróbia depende da composição inicial do substrato a degradar (Yu e Fang, 2003; Zoetemeyer et al., 1982; Attal et al., 1986; Horiuchi et al., 2002).

A alcalinidade pode ser considerada um indicador da estabilidade do processo, melhor que o pH, pois atua como tampão evitando mudanças bruscas do pH. Quando por si só o meio não origina a formação da alcalinidade é necessária a adição de alcalinidade por meio de compostos químicos, tais como o bicarbonato de sódio.

2.2.3 Nutrientes

Na digestão anaeróbia, as bactérias necessitam de estar sujeitas a certas condições nutricionais para que o desempenho do processo não seja prejudicado. A restrição de nutrientes promove um crescimento microbiano anormal. Para que exista um crescimento ótimo as bactérias necessitam de micronutrientes, como ferro, níquel, cobalto, zinco, manganês e cobre e macronutrientes como azoto, fosforo, potássio, enxofre, cálcio e magnésio (Rajeshwari et al., 2000). Os nutrientes de maior importância para a comunidade bacteriana no sistema anaeróbio são o azoto e o fósforo, no entanto todos são necessários em baixas concentrações, pois a sua falta tem um efeito adverso sobre o crescimento e desempenho microbiológico. Quando os nutrientes não se encontram presentes no efluente ou quando as suas concentrações não são suficientes para atingir um bom desempenho do tratamento, é necessário adicionar um complemento rico em nutrientes. Porém, se as concentrações fornecidas de nutrientes forem demasiado elevadas, tornam-se tóxicas para o desenvolvimento dos microrganismos (Rajeshwari et al., 2000).

2.2.4 Toxicidade e Inibição

A digestão anaeróbia, como qualquer processo biológico, pode ser perturbada pela presença de substâncias tóxicas, podendo certas concentrações de determinados compostos prejudicar a eficiência do tratamento. O conhecimento do grau de toxicidade,

dos contaminantes e da origem do substrato é essencial para que a eficiência seja elevada no tratamento anaeróbio (Chen et al., 2008).

Uma substância é considerada inibidora/tóxica quando inibe o crescimento bacteriano ou quando provoca alterações desfavoráveis na população microbiana. Alguns compostos inibidores da digestão anaeróbia são sulfuretos, amônia, metais pesados, íons metálicos e algumas substâncias orgânicas como compostos aromáticos, alifáticos halogenados, clorofenóis, ácidos gordos de cadeia longa e compostos à base de lenhina (Chen et al., 2008).

Um indicativo da existência de inibição/toxicidade é a diminuição em estado estacionário da produção de metano e um aumento da acumulação de ácidos orgânicos (Chen et al., 2008).

2.2.5 AOV's

A acumulação de produtos intermediários das reações bioquímicas, provenientes das perturbações das condições estacionárias, da temperatura e do pH, é uma das causas para a instabilidade observada na maioria dos sistemas anaeróbios. Os produtos intermediários principais são os AOV's, com destaque para o ácido acético e propiônico.

Segundo Aquino e Chernicharo (2005), os produtos acidogênicos inibem os microrganismos sintróficos conduzindo a uma acumulação constante de AOV's, fazendo com que exista um aumento no impacto da alcalinidade e do pH no reator.

2.3 A ACIDIFICAÇÃO ANAERÓBIA NA PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS (POLIHIDROXIALCANOATOS)

Os polihidroxicanoatos (PHA) são polímeros de síntese biológica com características idênticas às dos polímeros convencionais mas com a vantagem de serem biodegradáveis, biocompatíveis e de poderem ser originados a partir de substratos de carbono renováveis (Bengtsson et al., 2007).

Como foi referido anteriormente, a acidogénese é uma das fases constituintes da digestão anaeróbia e tem como produto principal a formação de AOV's, que são considerados o substrato ideal para a posterior produção de PHA's. Devido às suas propriedades, os PHAs, poderão vir a substituir os produtos químicos à base de petróleo utilizados na produção de plásticos (Bengtsson et al., 2008). Como resultado, a acidogénese anaeróbia tem chamado a atenção como operação unitária de um sistema industrial produtivo, podendo ser aplicada como pré-tratamento apropriado para a produção de PHAs (Bengtsson *et al.*, 2007).

As propriedades físicas e mecânicas dos PHA's pretendidas dependem dos monómeros que o constituem. Os monómeros provêm do tipo de AOV's consumidos para a sua produção. Segundo Dionisi et al. (2005), os monómeros hidroxibutirato (HB) são formados principalmente a partir de AOV's contendo um número par de átomos de carbono (ácido acético e ácido butírico) e os monómeros hidroxivaletato (HV) a partir de AOV's contendo um número ímpar de átomos de carbono (ácido propiónico e ácido valérico). Estes monómeros melhoram as propriedades térmicas e mecânicas do copolímero Poli(3-hidroxibutirato)-co-Poli(3-hidroxivaletato) (PHB-co-HV) ficando com propriedades equivalentes às do polipropileno. Para uma produção de biopolímeros com boas características termoplásticas, a composição da mistura de AOV's adequada é de cerca de 70 % de ácido acético e 30% de ácido propiónico (Silva, 2012).

Dionisi et al. (2005), estudaram a viabilidade de um efluente de uma fábrica de azeite converter a matéria orgânica em AOV's, durante a acidogénese, para posterior produção de um substrato utilizável na síntese de PHA's. Usaram um processo de três

passos. Inicialmente propuseram a produção de PHA a partir do efluente fermentado, seguido de uma cultura enriquecida com ácidos orgânicos e por fim o acúmulo de PHA's.

Na etapa da acidogênese o efluente foi estudado com e sem três diferentes pré-tratamentos: centrifugação, adição de bentonite e adição de bentonite seguido de centrifugação. Foram realizadas três séries de testes de fermentação, onde a única variável era a concentração inicial. A remoção do CQO total foi determinada para cada pré-tratamento. Os pré-tratamentos com centrifugação e adição de bentonite seguido de centrifugação, apresentaram eficiências de remoção de CQO semelhante: 55,8% e 57,7%, respectivamente. Quanto ao pré-tratamento apenas com adição de bentonite, verificou-se que não houve remoção de CQO total. Quanto ao grau de acidificação, no efluente sem pré-tratamento, verificou-se que este não sofreu grandes alterações nas diferentes séries realizadas, apresentando valores entre 22% e 25%. Quando o efluente foi sujeito a um dos pré-tratamentos, verificou-se que o grau de acidificação foi superior com o pré-tratamento com adição de bentonite seguido de centrifugação, na série onde a concentração inicial foi mais baixa, com um valor de 44%. Quando o grau de acidificação do efluente sujeito a um pré-tratamento com centrifugação foi comparado com o grau de acidificação do efluente sem tratamento e com o grau de acidificação do efluente com pré-tratamento com adição de bentonite seguido de centrifugação, verificou-se que este foi superior no efluente sujeito a um pré-tratamento apenas com centrifugação (36%). O ácido predominante em todas as séries foi o ácido acético seguido do butírico.

Dionisi et al. (2005) concluíram que os resultados mostraram que o efluente de uma fábrica de azeite representa potencial para a produção de um substrato utilizável na síntese de PHA's, pois a fermentação é eficaz na produção de AOV's. Relativamente ao pré-tratamento do efluente com centrifugação, este revelou ser o melhor pré-tratamento utilizado para a produção de substratos utilizáveis na síntese de PHA's.

Bengtsson et al. (2008), fizeram um estudo onde investigaram a possibilidade de a matéria orgânica de quatro efluentes ser convertida em AOVs, durante a fase da acidogênese, para que posteriormente fosse possível utilizar o substrato na produção de PHAs. Dos efluentes em estudo, três eram provenientes de indústrias de pasta e papel e

um de uma indústria de laticínios, mais concretamente de soro de queijo parmesão. Dois dos efluentes da indústria de pasta e papel (efluente 2 e 3) foram sujeitos a valores de pH constantes e iguais a 6, enquanto que o outro efluente da indústria de pasta e papel (efluente 1) e o da indústria de laticínios foram sujeitos a valores de pH que alternaram de 3,5 a 6 com um tempo de retenção hidráulico (TRH) variável de 8 a 95h. Os autores referiram que os quatro efluentes produziam uma quantidade significativa de AOVs, particularmente acetato, propionato e butirato, no entanto a constituição dos AOVs do efluente da indústria de pasta e papel e o da indústria de laticínios foi perturbada pelo pH e pelo tempo de retenção hidráulico (TRH). Nestes dois últimos efluentes, verificou-se que para um TRH de 10h a produção de butirato diminuiu e a de propionato aumentou comparativamente aos outros dois efluentes em estudo. Relativamente à influência do pH no efluente de laticínios verificou-se que quando este parâmetro variou de 5,25 para 6 a produção de acetato e butirato diminuiu e a produção de propionato aumentou. No efluente da indústria de pasta de papel à medida que o pH aumentou de 3,5 até 6 a produção de butirato e propionato foi aumentando.

Quanto ao grau de acidificação alcançado, verificou-se que este foi cerca de 56% para os efluentes 2 e 3 provenientes de uma indústria de pasta e papel. Para o efluente 1 proveniente de uma indústria de pasta de papel e para o efluente da indústria de laticínios o grau de acidificação foi cerca de 67%.

Em suma, Bengtsson et al. (2008) concluíram que como os quatro efluentes tanto apresentaram semelhanças quanto diferenças em relação ao grau de acidificação alcançado, à composição de AOVs, rendimentos e parâmetros cinéticos e que uma possível explicação encontrada é que tal aconteça devido a diferenças na composição da matéria orgânica dos diferentes efluentes.

3. BIOPOLÍMEROS

3.1 POLÍMEROS

Os polímeros são moléculas de elevado peso molecular, de origem orgânica ou inorgânica, natural ou sintética, sendo a sua estrutura molecular constituída por unidades moleculares mais pequenas, de nome monómeros, que se repetem um grande número de vezes, ligados entre si pelo mesmo tipo de ligação. São macromoléculas, formadas a partir de dois elementos, carbono e hidrogénio, onde o número de unidades estruturais repetidas é chamado grau de polimerização (Katz, 1998).

Os polímeros fazem parte do quotidiano do Homem há bastante tempo e já na pré-história eram utilizados. Os polímeros de origem natural sempre existiram, por exemplo, o algodão formado pela celulose já era usado no final do último período glacial, há cerca de 150 mil anos e na antiguidade os romanos e os egípcios utilizavam materiais resinosos e graxas extraídas ou refinadas para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. Só no início do século XX é que surgiu o primeiro polímero totalmente sintético, produzido por Leo Baekeland em 1909, que resultava da reação entre o fenol e o formaldeído dando origem a um produto sólido de nome baquelite. A baquelite veio a substituir materiais como o marfim e a madeira (Canevarolo, 2002; Katz, 1998).

Os polímeros sintéticos, vulgarmente chamados de plásticos, ofereceram à humanidade diversas aplicações que contribuíram para uma melhoria na qualidade de vida. As propriedades dos plásticos, como por exemplo a resistência, impermeabilidade, flexibilidade, baixa densidade e no geral o seu baixo custo, levam a que tenham uma grande importância no estilo de vida das pessoas e conseqüentemente que sejam excessivamente usados.

3.1.1 Origem das matérias-primas

Como já foi referido anteriormente, os polímeros são formados a partir de dois elementos: o hidrogénio e o carbono. Estes elementos são geralmente obtidos de produtos naturais como o petróleo bruto, que é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos a que se ligam compostos de azoto, oxigénio ou enxofre. Os polímeros podem ainda ser alcançados a partir da madeira, do álcool, do carvão e do CO₂, uma vez que estas matérias-primas são ricas em carbono, átomo central na constituição de materiais poliméricos. Contudo, estas matérias-primas têm um preço demasiado elevado para poderem competir com o petróleo (Santos & Martins, 2004).

3.1.2 Classificação e Caracterização dos Polímeros

Os polímeros são classificados de várias formas, tendo em conta por exemplo o seu modo de elaboração, a sua origem, a sua aplicação, a sua estrutura molecular, o tipo e o número de monómeros da cadeia. Todas estas classificações nos fornecem informações distintas.

Relativamente à sua estrutura, os polímeros mais simples são os homopolímeros, polímeros formados pela combinação de muitas unidades de um único composto monomérico. Um exemplo de um homopolímero é o polietileno, obtido a partir de um grande número de moléculas de etileno, na presença de um catalisador (Reger et al.,1997).

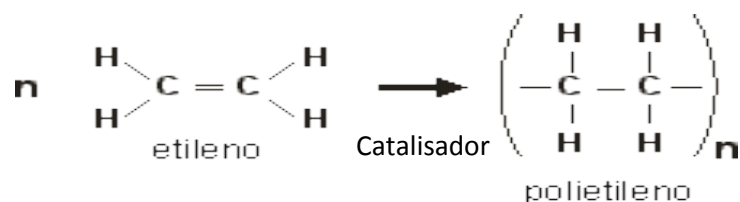


Figura 3- Reação de formação do polietileno

Os copolímeros são polímeros formados a partir da combinação de mais de um tipo de monômero. A película de plástico Saran, utilizada para proteger comida e cobrir embalagens, é feita a partir do cloroteno (cloro de vinilo) e de 1,1- dicloroeteno (Reger et al.,1997).

Quanto à reação de polimerização, podem ser considerados polímeros de crescimento em cadeia (também designados por polímeros de adição) ou polímeros de crescimento por passos ou de condensação. Um polímero de crescimento em cadeia é uma cadeia polimérica formada por vários monômeros sem que tenha havido perda de átomos. Um polímero de crescimento por passos ou de condensação é um polímero formado por uma reação que elimina uma molécula pequena, cada vez que um monômero se liga à cadeia polimérica. O nylon 66 é um exemplo de um polímero de crescimento por passos ou de condensação, resulta da condensação da hexametilenodiamina e do ácido adípico (Reger et al.,1997). O nylon 66 é utilizado em aplicações de fibras como tapeçaria e roupa e também como material de engenharia em rolamentos e engrenagens devido às suas características, como, por exemplo, boa resistência, rigidez e isolamento.

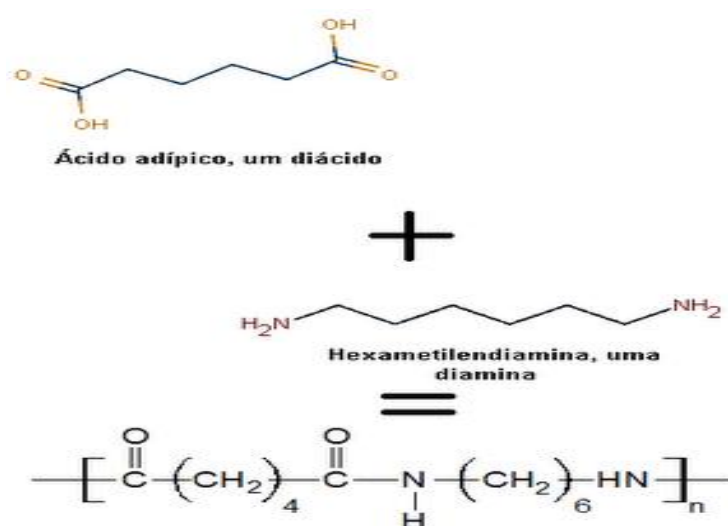


Figura 4- Reação de formação do nylon 66

Quanto à sua origem, os polímeros podem ser sintéticos, ou seja, os que são preparados pela indústria química, ou naturais, os quais são produzidos por organismos vivos. Os polímeros sintéticos podem ser preparados com diferentes propriedades químicas e físicas, enquanto os naturais são aqueles que se encontram na natureza e apresentam, geralmente, estruturas mais complexas. Um dos polímeros naturais com mais utilidade é a borracha natural. A borracha natural é um polímero segregado sob a forma líquida pelas árvores da borracha e tem como característica ser macia e poder ser facilmente dobrada. Charles Goodyear desenvolveu um processo conhecido como vulcanização, que melhora as propriedades da borracha, tornando-a num material mais forte. Na vulcanização, o polímero é aquecido com uma pequena quantidade de enxofre e as cadeias poliméricas ligam-se através de pontes entre o carbono e enxofre (C-S-S-C). Estas pontes impedem as cadeias individuais de se separarem (reticulação), tornando assim o polímero mais forte e elástico (Reger et al.,1997).

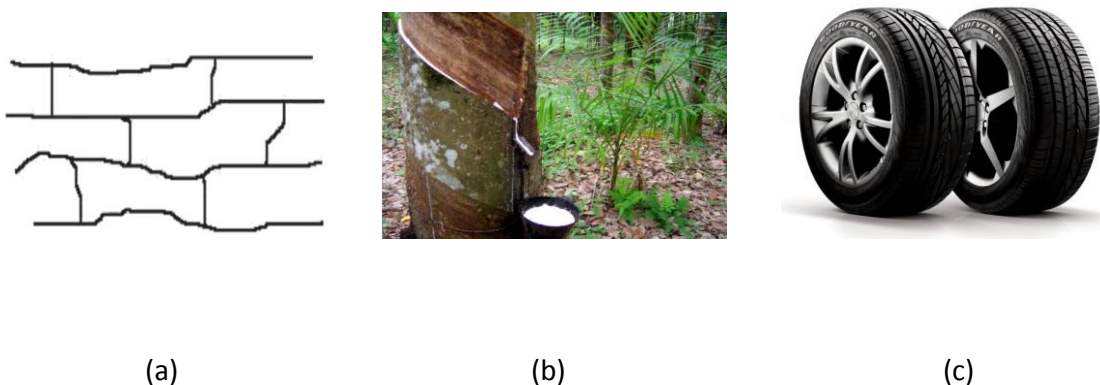


Figura 5- Borracha vulcanizada: (a)- Reticulação das cadeias poliméricas; (b)- Borracha natural; (c)- material mais forte

Atualmente, os polímeros sintéticos são os mais usados e têm por base matérias-primas derivadas do petróleo. A figura seguinte mostra uma classificação dos polímeros relativamente à sua origem.

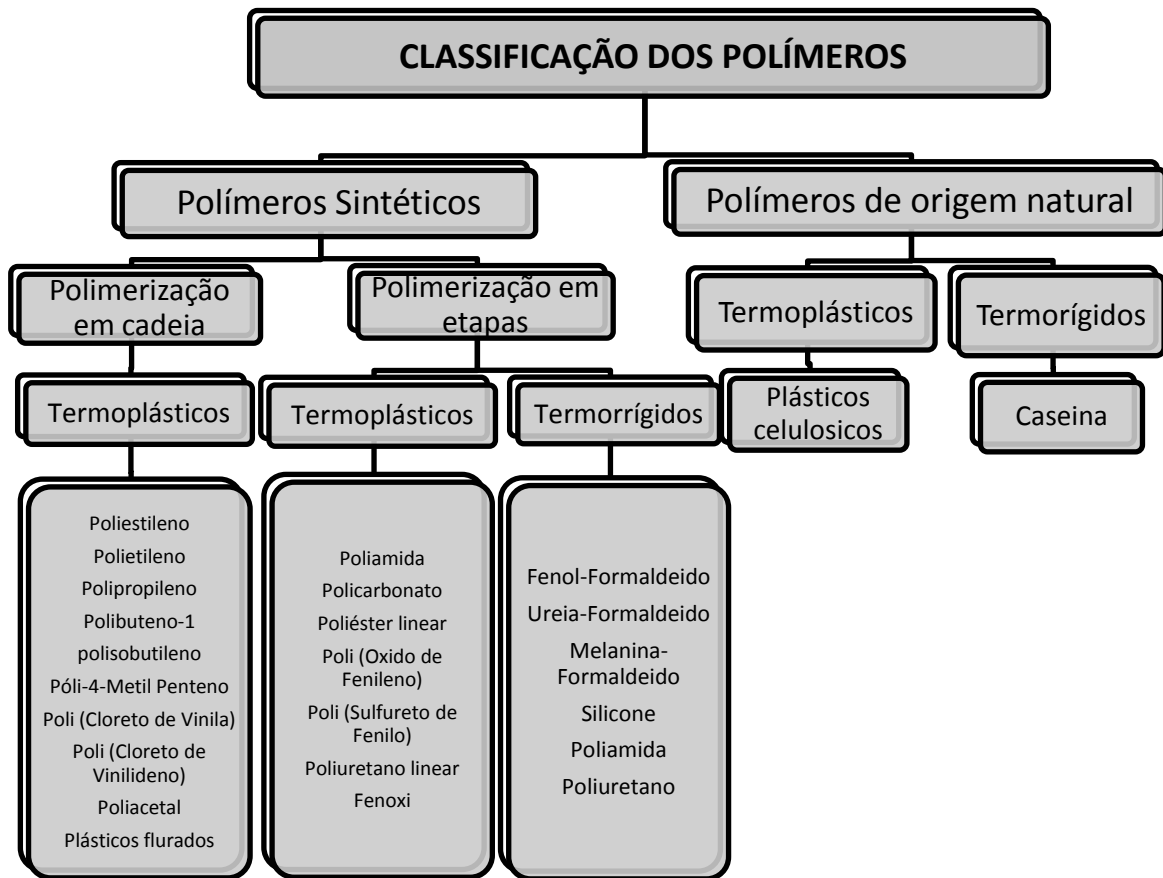


Figura 6- Classificação dos polímeros segundo a sua origem. (Fonte: Adaptado de Santos e Martins (2004)).

As características principais dos polímeros e as mais importantes são as mecânicas e as térmicas. Segundo estas características os polímeros podem ser separados em três categorias principais, os termoplásticos, os termorrígidos (ou termofixos) e os elastómeros (ou borrachas) (Esgalhado & Rocha, 2002). Segundo Esgalhado & Rocha, (2002), os polímeros termoplásticos e os termorrígidos pertencem ao grupo de polímeros vulgarmente designados por plásticos e os elastómeros a um outro grupo de polímeros.

Os termoplásticos são polímeros produzidos tanto por polimerização em cadeia como por polimerização por condensação. Podem ser amolecidos e reiteradamente moldados, quer por ação de solventes, quer por aquecimento, sem que as suas características sofram modificações significativas e garantindo uma forma estável após o

arrefecimento. Os termoplásticos são passíveis de serem reciclados e conseqüentemente reaproveitados (Esgalhado e Rocha, 2002; Smith, 1998).

Os termorrígidos são produzidos mediante polimerização por condensação. Depois de serem originados, aquecidos ou comportarem qualquer tipo de tratamento, tornam-se insolúveis não podendo ser outra vez amolecidos ou moldados. Os termorrígidos são frágeis e rígidos o que leva a que a sua reciclagem seja muito difícil (Esgalhado e Rocha, 2002; Smith, 1998). Exemplos de polímeros termorrígidos são: Poliuretano (PU), Resinas insaturadas de poliéster (UP), Politetrafluoro etileno (PTFE), Fenol formaldeído (PF).

Os elastómeros são polímeros que tem como principal característica a sua elasticidade e conseqüente flexibilidade. Esta característica permite-lhes que sejam expostos a elevadas alterações elásticas sem que se deformem continuamente, podendo sempre voltar à sua forma original. A sua reciclagem é difícil devido à sua incapacidade de fusão.

3.1.3 A Problemática dos Polímeros

O consumo dos polímeros convencionais tem vindo a aumentar ao longo dos anos, em grande parte devido às propriedades benéficas que apresentam do ponto de vista da sua aplicabilidade, mas em contrapartida possuem características que os transformam num grave problema ambiental. Os polímeros são considerados inertes relativamente à decomposição imediata por ação de microrganismos, demorando anos para se decompor, o que dificulta a manipulação dos seus resíduos. Também é importante referir, que para além do aspeto ambiental referente à baixa taxa de degradação do material no ambiente, a grande maioria dos polímeros convencionais tem origem no petróleo, que é um recurso não renovável o qual tem de ser usado de forma racional. Com o aumento do preço do petróleo e com a escassez dos recursos fósseis é necessário procurar alternativas de produção de plásticos num futuro próximo (Lee, 1996; Steinbuchel, 2005).

Nos últimos anos, a comunidade científica tem vindo a discutir de forma mais intensa este problema com o intuito de arranjar alternativas para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado no meio ambiente, bem como promover uma melhor gestão destes resíduos sólidos derivados do petróleo (Rosa et al, 2002). Entre as alternativas estudadas, estão o reaproveitamento, a incineração e a reciclagem, no entanto estas opções levantam outros problemas e não resolvem por completo a problemática relacionada com o crescente uso dos plásticos.

Recentemente surgiram como alternativas a produção e utilização de polímeros biodegradáveis, que têm como principal característica serem passíveis de uma degradação fácil e rápida quanto em contacto com distintos tipos de microrganismos. Estes polímeros ainda têm como vantagem o facto de serem obtidos a partir de fontes renováveis, podendo ser utilizada uma diversidade de substratos, não tendo como problema a sua escassez. Apesar da sua aplicabilidade e de todas as vantagens, os biopolímeros possuem algumas limitações, como um elevado custo de produção e um desempenho inferior relativamente aos polímeros convencionais (Segura et al., 2007).

3.2 BIOPOLÍMEROS

Biopolímeros são definidos como qualquer polímero onde a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como fungos, algas e bactérias, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (Mohanty et. al, 2005). Podem ser provenientes de fontes naturais renováveis, como o milho, a cana-de-açúcar, a batata, a celulose, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido valérico ou o butírico, ou podem ainda ser produzidos através de fontes animais como a quitina, quitosano ou proteínas (Mohanty et. al, 2005; Belgacem e Gandini, 2008; Ray e Bousmina, 2005).

De todos os polímeros biodegradáveis, os que têm atraído mais atenção são os polihidroxialcanoatos (PHA's), por possuírem características semelhantes aos plásticos

convencionais. Os PHAs por serem obtidos a partir de recursos renováveis, por serem biodegradáveis e por apresentarem uma boa capacidade de processamento, podem ser aplicados nas mais diversas áreas e assim apresentar-se como um substituto para os polímeros sintéticos não biodegradáveis (Choi & Lee, 1999; Ojumu et al., 2004). Têm ainda capacidade de formar um ciclo de vida fechado, como se pode observar na figura seguinte.

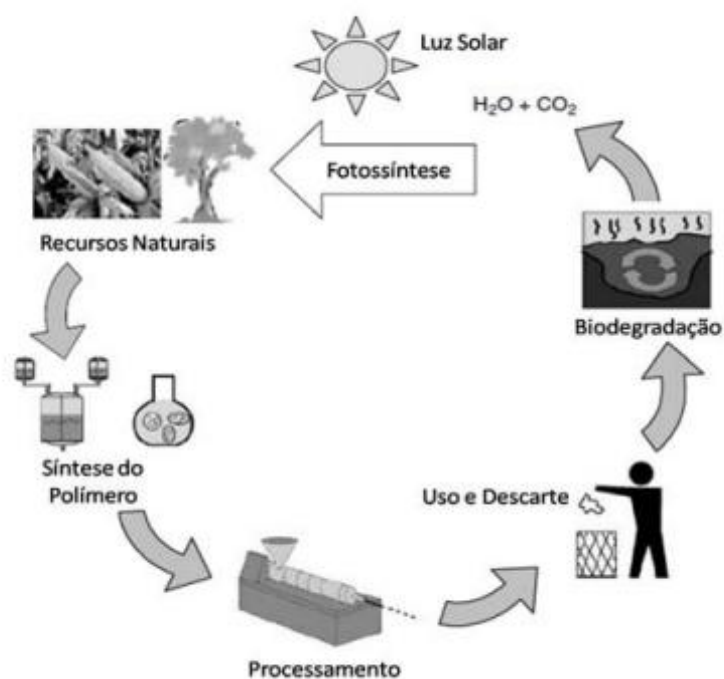


Figura 7- Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis. (Fonte: adaptado de Mohanty et. al, 2005)

3.2.1 Classificação Biopolímeros

Os biopolímeros podem ser classificados segundo a sua origem, a sua estrutura, o tipo de produção e processo, a sua aplicação, a sua importância económica, etc, e cada uma destas classificações nos dá informações distintas (Smith, 2005).

De acordo com a sua origem, segundo Guilbert (2000), os biopolímeros são divididos em três grupos: de origem natural, de origem microbiana e de origem biotecnológica. Os biopolímeros de origem microbiana são produzidos através da fermentação de matérias-primas, enquanto os de origem biotecnológica são polimerizados por processos químicos convencionais e obtidos através da fermentação de matérias-primas e posteriormente usados como substrato. No entanto Averous (2002), considera que ainda existe outro grupo, os biopolímeros com origem nos derivados do petróleo. A figura seguinte mostra a classificação com base na origem dos biopolímeros, segundo Averous (2002).

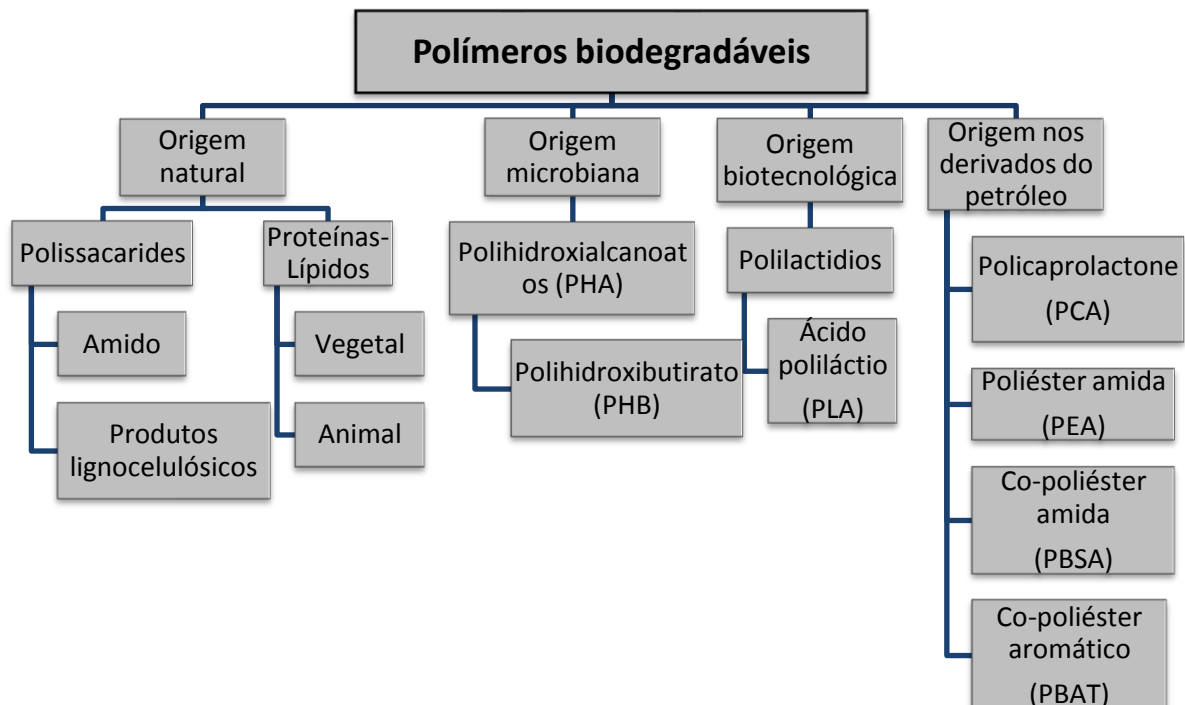


Figura 8- Classificação dos biopolímeros segundo a sua origem. (Fonte: adaptado de Averous (2002)).

3.3 POLIHIDROXIALCANOATOS (PHAs)

Os PHAs são biopolímeros (poliésteres) biodegradáveis sintetizados por microrganismos, principalmente por bactérias, como uma fonte de reserva de carbono e energética, a partir de vários substratos de carbono. Dependendo do substrato e do metabolismo do microrganismo, podem-se obter distintos monómeros e conseqüentemente diferentes polímeros (Bordes et. al, 2009). São conhecidos mais de 300 diferentes microrganismos capazes de sintetizar PHAs. (Lee, 1996). A estrutura geral dos PHAs é apresentada na figura seguinte.

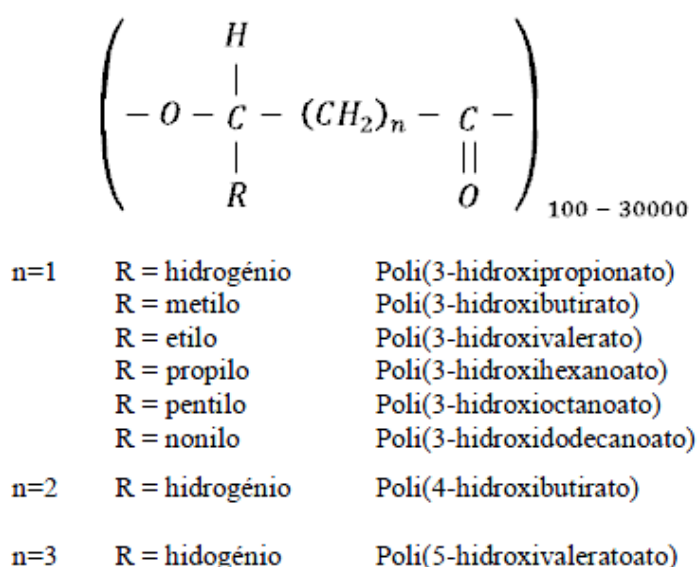


Figura 9- Estrutura geral dos polihidroxicanoatos (PHAs).

Os monómeros mais comuns dos PHAs são o HB (hidroxi butirato) e o HV (hidroxi valerato). O poli(3-hidroxi butirato) (PHB) é o PHA mais conhecido e mais estudado. É descrito como um termoplástico biodegradável do tipo poliéster, sintetizado por microrganismos a partir de materiais renováveis como açúcares ou outra fonte de carbono. Ainda que seja duro e quebradiço com a introdução de monómeros de HV,

forma-se o copolímero de PHB-co-HV, e a sua elasticidade e flexibilidade aumenta, ficando com propriedades equivalentes às do polipropileno (Dionisi et al., 2005).

A principal desvantagem dos PHA's está relacionada com o seu elevado custo de produção, quando comparado aos polímeros provenientes do petróleo. Este facto está associado à sua produção, pois esta utiliza culturas microbianas puras que exigem condições estéreis e substratos puros de custos elevados. Como solução, surge a possibilidade de usar culturas mistas enriquecidas com bactérias produtoras de PHA's que têm como vantagem serem menos dispendiosas, pois não são necessárias condições estéreis. É necessário explorar a utilização de fontes de carbono renováveis como substrato, de forma a verificar se seriam economicamente interessante para a produção deste biopolímero (Bengtsson et al., 2008).

3.3.1 Aplicações dos PHAS

Os PHAs são utilizados nas mais variadas áreas, que vão desde a medicina, à agricultura. Na medicina são utilizados em aplicações de cardiologia, mais concretamente em reparações de válvulas, de artérias e do pericárdio, em cirurgia plástica, em ortopedia e em odontologia, onde são usados na reconstrução de tecidos e ossos. São ainda aplicados na reparação de nervos e vias urinárias e como componentes de suturas, agrafos, parafusos, placas, etc (Williams e Martin 2002).

Na indústria farmacêutica podem ser utilizados como revestimento de medicamentos em mecanismos de libertação controlada de fármacos (Lafferty et al. 1988).

Os PHAs podem ainda ser utilizados em embalagens para alimentação ou cosmética, em objetos descartáveis como fraldas, produtos de higiene feminina e máquinas de barbear. Também podem ser utilizados em tintas, adesivos, ligas metálicas,

cerâmicas ou colas. Os PHAs são ainda aplicados na agricultura, como sistemas reguladores de nutrientes ou de pesticidas.

Em suma, os PHAs podem ser utilizados nas mais diversas áreas, envolvendo quase todas as aplicações do polipropileno.

4. OBJETIVOS DO TRABALHO

A questão principal deste trabalho centra-se na dependência atual dos combustíveis fósseis para a produção de plásticos e nas preocupações ambientais relativas a este material não biodegradável. Para encontrar uma solução para este problema, têm vindo a ser realizadas investigações e desenvolvimentos de materiais biopoliméricos, amigos do ambiente.

Por outro lado, a maioria das indústrias produz efluentes líquidos com elevada carga orgânica o que dificulta a sua gestão. Em particular, a indústria de mobiliário que devido às suas operações de pintura e envernizamento, origina efluentes líquidos contaminados com diversos produtos químicos. Apesar de estes efluentes serem fontes de poluição e encarados como um resíduo, também podem vir a ser utilizados como recursos, produzindo produtos suscetíveis de serem usados como matéria-prima noutros procedimentos (designadamente na produção de biopolímeros). Neste âmbito surge então a questão:

“Será possível, através da acidificação anaeróbia dos efluentes de indústrias de mobiliário, a formação/produção de um substrato que posteriormente possa dar origem a biopolímeros?”

Assim este trabalho tem como objetivo principal, estudar a aplicabilidade da digestão anaeróbia do efluente de indústrias de mobiliário para a produção de substratos utilizáveis na síntese de biopolímeros ou para a produção de metano, utilizando reatores descontínuos (batch).

Mais especificamente pretende-se também verificar a possibilidade de produzir misturas de AOV's com uma composição adequada à produção de biopolímeros com boas características termoplásticas.

Um outro objetivo específico do trabalho foi avaliar a biodegradabilidade anaeróbia do efluente de indústrias de mobiliário e o rendimento em biogás.

5. METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

O efluente utilizado neste trabalho era proveniente de uma indústria de mobiliário, mais especificamente duma cabine de pintura e envernizamento. Foi necessário recolher duas amostras (30 L cada), sendo que o substrato utilizado para o 1º e 2º ensaio era de uma colheita diferente do substrato utilizado no 3º ensaio. Apesar do substrato do 1º e 2º ensaio ser o mesmo a caracterização foi feita no início do 1º e no início do 2º ensaio, pois a preservação foi feita à temperatura ambiente e poderiam existir alterações nos valores dos parâmetros analisados. Na tabela seguinte apresentam-se as caracterizações do substrato para os diferentes ensaios.

Tabela 1- Características do substrato para os diferentes ensaios

| Ensaio | CQO _{total} (g CQO/L) | CQO _{solúvel} (g CQO/L) | Alcalinidade (g CaCO ₃ /L) | pH | SST (g/L) | SSV (g/L) |
|--------|-----------------------------------|-------------------------------------|--|------|--------------|--------------|
| 1º | 1,67 | 1,403 | 1,792 | 7,26 | 2,08 | 1,87 |
| 2º | 1,863 | 1,325 | 1,825 | 7,60 | 2,22 | 1,95 |
| 3º | 4,010 | 2,73 | 2,613 | 7,09 | 0,88 | 0,77 |

Comparando os valores de CQO total do efluente utilizado neste trabalho com os valores do efluente utilizado por Santos et al. (2010), verifica-se que os valores de CQO total do efluente utilizado no 1º e 2º ensaio são semelhantes ao valor de CQO total apresentado por Santos et al. (2010) (1,725 g/L). Quanto ao CQO solúvel, este não é semelhante ao valor obtido por Santos et al. (2010) (0,77 g/L). O pH obtido por Santos et al. (2010) foi de 6,35 que comparado com o pH do efluente utilizado neste trabalho se verifica que é mais baixo. O efluente utilizado por Santos et al. (2010) também

apresentava valores de SST (0,736 g/L) e SSV (0,639 g/L) inferiores aos valores obtidos para o efluente utilizado neste trabalho.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa utilizada nos ensaios realizados era proveniente do digester anaeróbio integrado na estação de tratamento de águas residuais dos municípios de Aveiro, designada SIMRIA (Saneamento Integrado dos Municípios da Ria de Aveiro).

Antes de serem utilizadas, as lamas biológicas eram previamente lavadas com água da rede e concentradas durante 24 h por ação da gravidade. Inicialmente, para que a atividade metanogénica fosse inexistente, foi realizado um pré-tratamento térmico. Este pré-tratamento consistia em colocar as lamas na estufa a uma temperatura de 90°C por um período de 30 minutos. Posteriormente este pré-tratamento veio a mostrar-se prejudicial, uma vez que toda a atividade microbiana era extinta. Tal facto ditou um atraso na iniciação do trabalho experimental pois foi necessário nova recolha de biomassa para se proceder de novo à sua lavagem e caracterização.

Importante referir que a biomassa utilizada para a elaboração do 1º ensaio não foi a mesma utilizada no 2º e 3º ensaio, logo a caracterização é distinta. No início de cada ensaio era utilizada biomassa fresca. Na tabela seguinte apresentam-se as caracterizações da biomassa para os diferentes ensaios.

Tabela 2- Características da biomassa para os diferentes ensaios

| Ensaio | SST (g/L) | SSV (g/L) |
|--------|--------------|--------------|
| 1º | 16 | 12 |
| 2º | 20,02 | 14,4 |
| 3º | 20,02 | 14,4 |

5.3 DESCRIÇÃO DA MONTAGEM LABORATORIAL

A figura seguinte representa o esquema da instalação laboratorial utilizada para a realização deste trabalho.

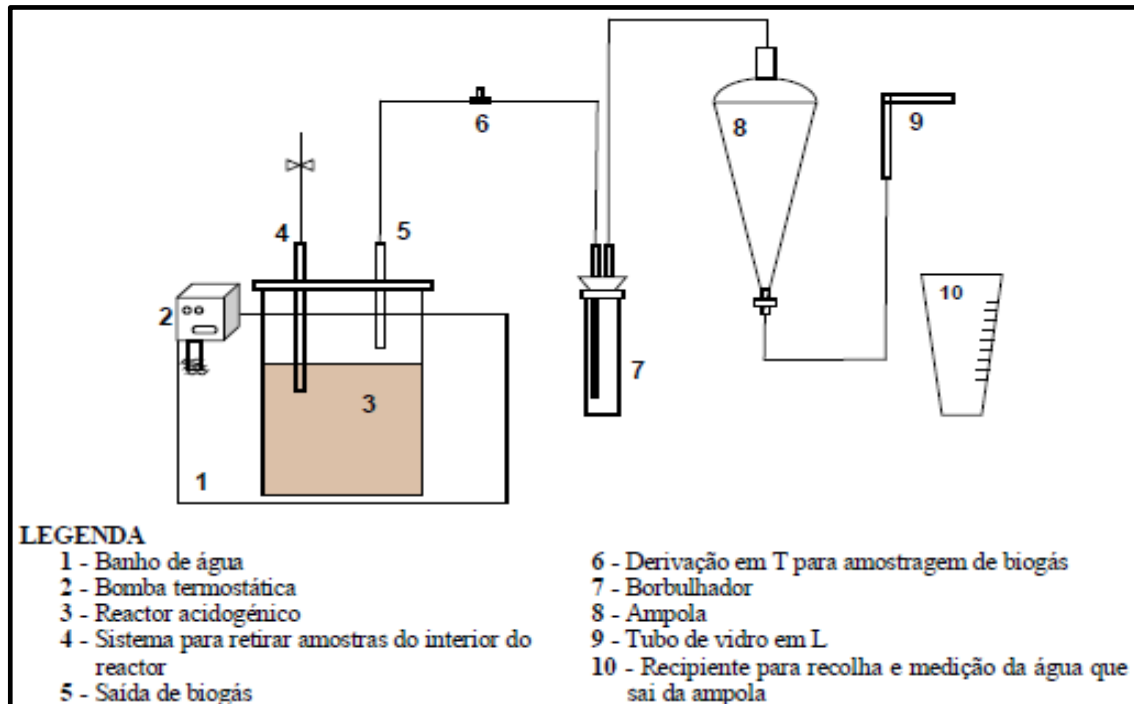


Figura 10- Esquema da instalação laboratorial (Fonte: Adaptado de Cláudia Isidoro (2009))

A temperatura de operação dos reatores, 37 °C, foi atingida através de uma bomba termostática que tinha como função aquecer o banho de água no qual estavam submersos os reatores.

Os reatores utilizados na execução deste trabalho experimental eram de vidro e possuíam um volume útil de 5 litros. Eram fechados com uma tampa de vidro esmerilada, na qual estava incorporado um tubo para retirar a amostra, que se estendia desde o topo até quase a meio do interior do reator. Um tubo ligado a um borbulhador com uma altura de líquido com cerca de 3 cm permitia a saída do biogás (figura 11).



Figura 11- Reator utilizado no trabalho

O biogás produzido em cada reator, após passar o borbulhador, deslocava um volume de água contido numa ampola para uma proveta, possibilitando assim contabilizar o volume de biogás produzido. O dispositivo de saída do volume de água estava nivelado com a superfície de água existente dentro da ampola, de modo a evitar o aumento de pressão no interior do reator. Logo após a saída do reator, a tubagem de saída do biogás continha um meio de amostragem que era constituído por uma derivação em T selada por um septo de borracha, que permitia a recolha, através de uma seringa, de amostras para análise de biogás. A figura seguinte é uma imagem da instalação laboratorial utilizada para a realização deste trabalho.



Figura 12- Imagem da instalação laboratorial

5.4 CONDIÇÕES DE ARRANQUE E OPERACIONAIS

Ao longo deste trabalho foram realizados três ensaios, sendo que cada um incluía três reatores. Os reatores foram operados como reatores descontínuos acidogênicos a uma temperatura de 37°C.

Tabela 3- Plano experimental

| Ensaio | Reator | Lamas biológicas (g SSV/L) | F/M | Alcalinidade (g CaCO ₃ /L) | Temperatura (°C) |
|--------|--------|-------------------------------|------|--|---------------------|
| 1º | R1 | 1 | 1,4 | 0 | 37 |
| | R2 | | | 2 | |
| | R3 | | | 4 | |
| 2º | R1 | 0,8 | 2,19 | 0 | |
| | R2 | | | 2 | |
| | R3 | | | 5 | |
| 3º | R1 | 0,8 | 4,7 | 0 | |
| | R2 | | | 2 | |
| | R3 | | | 5 | |

No início de cada ensaio era colocado em cada reator o volume de biomassa fresca determinado de forma a obter a concentração de biomassa pretendida. A este volume de biomassa era adicionado o volume de substrato necessário para que a razão F/M inicialmente calculada fosse cumprida. No 1º ensaio a alcalinidade foi adicionada aos reatores (R2 e R3) sob a forma líquida, tendo sido previamente preparada uma solução a partir do bicarbonato de sódio (NaHCO₃). Nos ensaios seguintes, para que a adição de alcalinidade não alterasse o volume reacional, esta foi adicionada sob a forma sólida, igualmente com o bicarbonato de sódio. A cada reator foi ainda adicionada uma solução de macronutrientes e outra de micronutrientes (tabela 4): 2 ml de macronutrientes por

cada litro de reator e 1 ml de micronutrientes por cada litro de reator. O restante volume útil do reator foi aferido com água da rede. O conteúdo dos reatores foi borbulhado com azoto gasoso, durante aproximadamente 3 minutos, para impor condições anaeróbias e seguidamente foram retirados 100 ml de amostra para se fazerem as primeiras análises. Como no início eram retirados 100 ml de amostra, os cálculos do conteúdo inicial do reator era realizado para um volume útil de 5,1 L. Imediatamente os reatores foram selados com uma tampa de vidro esmerilada. Cada vez que era necessário fazer novas análises, a amostra (10 mL) era retirada do reator por um tubo destinado a esse propósito, com a ajuda de uma seringa. Durante os ensaios os reatores eram homogeneizados diariamente através de agitação manual.

Tabela 4- Composição e concentração das soluções de nutrientes adicionadas (Fonte: Nadais, (2001))

| Macronutrientes (mg/L) | | Micronutrientes (mg/L) | |
|--------------------------------------|-----|--|------|
| NH ₄ Cl | 170 | FeCl ₃ .6H ₂ O | 2454 |
| KH ₂ PO ₄ | 37 | CoCl ₂ .6H ₂ O | 2000 |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 8 | MnCl ₂ .4H ₂ O | 500 |
| MgSO ₄ .4H ₂ O | 9 | CuCl ₂ .4H ₂ O | 30 |
| | | ZnCl ₂ | 50 |
| | | H ₃ BO ₃ | 50 |
| | | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O | 90 |
| | | EDTA | 1000 |
| | | NiCl ₂ .6H ₂ O | 50 |

5.5 MONITORIZAÇÃO DOS REATORES

Com o objetivo de controlar a operação dos reatores, foram feitas monitorizações com a frequência descrita na tabela seguinte.

Tabela 5- Plano de monitorização de cada reator

| Parâmetros | Frequência da amostragem | |
|--------------|--------------------------|--------------------------------|
| AOV's | Início | Variável (3 a 5 vezes por dia) |
| | Diariamente | 1 a 2 vezes por dia |
| | Fim | 1 vez |
| Biogás | Início | 1 a 2 vezes por dia |
| | Diariamente | 1 a 2 vezes por dia |
| | Fim | 1 vez |
| CQO Total | Início | 2 vezes por ensaio |
| | Fim | |
| CQO Solúvel | Início | Variável (3 a 5 vezes por dia) |
| | Diariamente | 1 a 2 vezes por dia |
| | Fim | 1 vez |
| SST | Início | 2 vezes por ensaio |
| | Fim | |
| SSV | Início | 2 vezes por ensaio |
| | Fim | |
| pH | Início | Variável (3 a 5 vezes por dia) |
| | Diariamente | 1 a 2 vezes por dia |
| | Fim | 1 vez |
| Alcalinidade | Início | 2 vezes por ensaio |
| | Fim | |

5.6 PARÂMETROS DE CONTROLO

De seguida são descritas as metodologias utilizadas para quantificar os parâmetros de controlo apresentados na tabela 5.

5.6.1 pH

Este parâmetro foi medido com um aparelho portátil Consort C-515 acoplado a um elétrodo de pH de xerolite.

5.6.2 Sólidos

A determinação da quantidade de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), foi realizada respetivamente segundo os métodos 2540 D e E do Standard Methods da American Public Health Association- APHA (1998). Previamente os filtros foram calcinados (filtros Reeve Angel com grade 403) na mufla durante meia hora e após arrefecidos foi determinado o seu peso juntamente com o cadinho (mcadinho + filtro). Para a determinação dos SST, o método consiste em filtrar um volume conhecido de amostra, utilizando os filtros anteriormente calcinados e posteriormente colocá-los na estufa a 105°C durante 24h para secagem da fração sólida retida no filtro. Depois de pesada a biomassa seca na estufa, os mesmos filtros foram aproximadamente calcinados na mufla a 550°C durante 2h para determinar os SSV.

Importante referir que os sólidos suspensos voláteis correspondem à matéria orgânica em suspensão contida na amostra, enquanto os sólidos suspensos totais representam a matéria orgânica e inorgânica em suspensão na amostra.

Todas as determinações relacionadas com o teor de sólidos foram realizadas em triplicado para cada reator.

Para calcular a quantidade de SST e os SSV presentes nas amostras foram utilizadas as equações seguintes.

$$SST (mg.L^{-1}) = \frac{massa_{estufa}(mg) - massa_{cadinho+filtro}(mg)}{V_{amostra} (L)} \quad \text{Equação 1}$$

$$SSV (mg.L^{-1}) = \frac{massa_{estufa} (mg) - massa_{mufla} (mg)}{V_{amostra} (L)} \quad \text{Equação 2}$$



Figura 13- Aparelhos utilizados para a determinação de sólidos, a) Estufa, b) Mufla.

5.6.3 Alcalinidade

Para calcular a alcalinidade presente em cada reator foi necessário recorrer ao método 2320 do Standard Methods da APHA (1998, que consistia em utilizar o aparelho

portátil Consot C-515 para medir a quantidade de uma solução de ácido forte, HCl, de concentração conhecida, necessária para titular um volume de amostra próximo de 50 ml até atingir o valor de pH=4,5.

A alcalinidade é calculada através da seguinte equação:

$$\text{Alcalinidade}(g_{CaCO_3}/L) = \frac{V_{HCl} \times N_{HCl} \times 50}{V_{amostra}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

V_{HCl} = volume de HCl adicionado na titulação da amostra (ml);

N_{HCl} = normalidade do HCl (eq/mol); no caso do HCl, a normalidade é igual à molaridade (mol/L).

5.4.4 Carência Química de Oxigênio (CQO)

A carência química de oxigênio (CQO) é uma medida da fração da amostra passível de ser oxidada por um oxidante químico em condições controladas. Para a determinação deste parâmetro utilizou-se o método do refluxo fechado com determinação por espectrofotometria (método 5520 D descrito em APHA (1998)). Neste método a amostra é oxidada com dicromato de potássio (oxidante químico) em excesso, em condições ácidas. A 1,5 ml de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) contendo um sal de mercúrio, que neste caso era sulfato de mercúrio ($HgSO_4$) e 3,5 ml de solução de digestão (ácido sulfúrico (H_2SO_4) com sulfato de prata (Ag_2SO_4)) adicionou-se 2,5 ml de amostra. A digestão foi realizada durante duas horas a uma temperatura de 150°C. Depois de as amostras arrefecerem até à temperatura ambiente, procedeu-se à medição da sua absorvância utilizando um espectrofotómetro (marca Aqualytic, modelo PC023212), que converte as absorvâncias diretamente em concentração mgO_2/L . Este método tem uma

gama de medição até 900 mgO₂/L, sendo que as amostras que apresentaram um valor de CQO superior necessitaram de ser diluídas previamente.

Para estudar a CQO da fração filtrada, era necessário fazer anteriormente uma filtração com papel de filtro. Antes de retirar a amostra para se proceder à análise da CQO, tanto solúvel como total, esta era devidamente agitada e homogeneizada. Para cada amostra foram feitas sempre três réplicas e quando se procedia à medição das suas concentrações, para cada réplica eram efetuadas três medições espectrofotométricas de forma a minimizar o erro de leitura.

5.4.5 Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV's)

A concentração e composição dos ácidos orgânicos voláteis, nomeadamente o ácido acético, o ácido propiónico, o ácido i-butírico, o ácido n-butírico, o ácido i-valérico, o ácido n-valérico e o ácido n-capróico foram determinadas por cromatografia gás-liquido, num cromatógrafo marca Chrompack, modelo CP9001 com detetor de ionização de chama (FID) (figura 14). As condições de operação deste cromatógrafo estão descritas na tabela 6.



Figura 14- Cromatógrafo utilizado na análise dos AOV's.

Tabela 6- Condições de operação do cromatógrafo gás-liquido

| | |
|----------------------------------|---|
| Tipo e Caudal de gases | Hélio (gás de arraste); Q=8 mL min ⁻¹ Azoto (gás de make-up); Q=30mL min ⁻¹ Hidrogénio (gás para chama); Q=30 mL min ⁻¹ Ar (gás para chama); Q=300 mL min ⁻¹ |
| Características da coluna | Coluna CP-sil5-CB (25m x 0,53 mm x 5 µm) |
| Temperaturas | Detetor: 300°C; Injetor: 270°C; Coluna: 290°C; Forno:70°C. |
| Software de integração | Jasco-Boewin (1998), versão 1.50 |
| Volume de amostra | 0,5 µL |
| Tempo de corrida | 11 minutos |

No 1º ensaio realizado, as amostras designadas para a quantificação de AOV's foram previamente centrifugadas, sendo que depois se colocava num frasco de polietileno 2,5 ml do sobrenadante juntamente com 0,5 ml de ácido fórmico (1:10 (v/v)). As amostras eram guardadas no frigorífico a 4°C até serem analisadas. Devido a problemas no cromatógrafo foi necessário alterar o método utilizado. Então, as amostras dos ensaios seguintes passaram a ser filtradas em vez de apenas centrifugadas, sendo que era colocado 1 ml da amostra filtrada num frasco de polietileno juntamente com 0,2 ml de ácido fórmico (1:10 (v/v)). As amostras eram igualmente colocadas no frigorífico a 4°C até se proceder à sua análise.

Com os cromatogramas obtidos, como o que se apresenta na figura seguinte, é possível quantificar cada um dos ácidos já referidos.

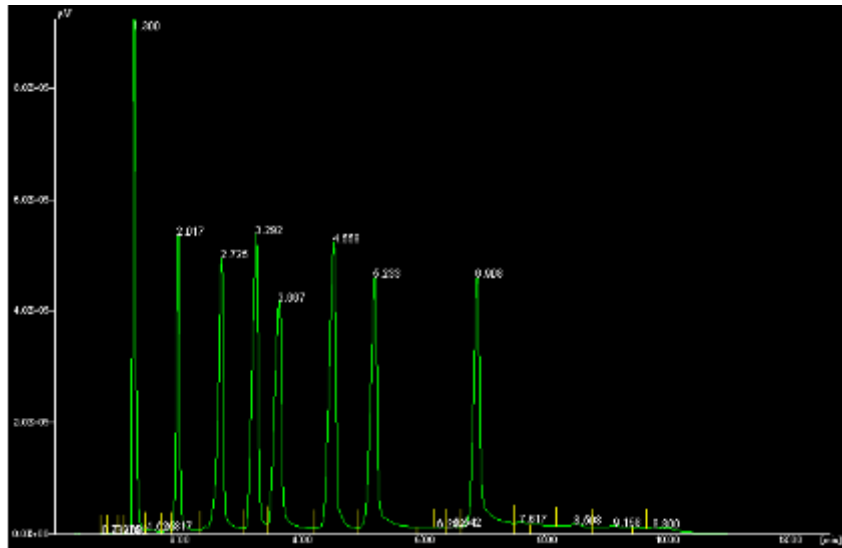


Figura 15- Exemplo de um cromatograma obtido na análise de uma amostra de AOV's.

A calibração do aparelho foi efetuada com padrões mistos de concentração conhecida, preparados por diluição a partir de uma solução única. A cada padrão foi adicionado ácido fórmico na proporção de 1:10 (v/v), de forma a permitir que a matriz dos padrões fosse idêntica à matriz das amostras. Assim foi determinada uma relação entre a área de cada pico do cromatograma e a concentração de AOV's correspondente, permitindo desta forma a identificação e quantificação de cada AOV nas amostras analisadas.

5.4.6 Composição do Biogás

A composição do biogás foi determinada por cromatografia gasosa num cromatógrafo gasoso marca SRI, modelo 8610 C, que continha um detetor de condutividade térmica (TCD) (figura 16). Após injeção de 1 ml de amostra, retirada da linha de gás, o cromatógrafo facultou os valores relativamente à percentagem (v/v) de metano (CH_4), de dióxido de carbono (CO_2) e de outros componentes gasosos (N_2 , H_2 , H_2S , etc.). As condições de operação do cromatógrafo encontram-se na tabela 7.



Figura 16- Cromatógrafo utilizado na análise da composição do biogás

Tabela 7- Condições de operação do cromatógrafo gasoso.

| | |
|----------------------------------|--|
| Tipo e Caudal de gases | Hélio (gás de arraste); $Q=10 \text{ ml min}^{-1}$ |
| Características da coluna | Stainless Steel Packed Column, Haysep Q, 2,5mx2,1mm ID |
| Temperatura de corrida | 60°C |
| Software de integração | PeaK Simple (2004), versão 3.29 |
| Volume de amostra | 1 ml |
| Tempo de corrida | 5 min |

A conversão da área de cada pico do cromatógrama em % de composição do biogás foi efetuada através de retas de calibração obtidas a partir de padrões gasosos de composição conhecida (100% CO_2 e 100% CH_4) e validada usando um padrão misto com uma mistura gasosa de 70% CH_4 e 30% CO_2 .

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios realizados ao longo deste trabalho tiveram como finalidade estudar a acidificação anaeróbia em reatores descontínuos (batch) de efluentes produzidos numa cabine de pintura e envernizamento de uma indústria de mobiliário, mediante a aplicação de condições operatórias específicas. No decorrer do trabalho foi avaliada a influência de variáveis como a alcalinidade (no mesmo ensaio) e a razão F/M (entre ensaios) na distribuição dos produtos resultantes da acidificação. Ao longo de cada ensaio foi também possível avaliar o comportamento dos reatores ao longo do tempo.

6.1 1º ENSAIO

Este ensaio teve como objetivo avaliar a influência da alcalinidade em reatores operados à mesma razão F/M. As condições operacionais apresentam-se na matriz experimental deste ensaio (tabela 8).

Tabela 8- Matriz experimental do 1º ensaio

| | | Alk (g CaCO ₃ /L) | | |
|-----|-----|-------------------------------|----|----|
| | | 0 | 2 | 4 |
| F/M | 1.4 | R1 | R2 | R3 |

Como já foi referido anteriormente, para este ensaio foi utilizado um volume de biomassa adequado para que a concentração se aproxime do valor desejado, 1 g SSV/L. As características das lamas biológicas e do substrato utilizado neste ensaio são apresentadas na tabela 9. O pH inicial no R1 sofreu um ajuste para 5,5, através da adição de ácido clorídrico (HCl) concentrado a 9% (v/v), de modo a quantificar e a equiparar a influência deste parâmetro na produção de AOV's. O ensaio foi operado a uma temperatura de 37°C e o conteúdo inicial dos reatores está apresentado na tabela 10.

Tabela 9- Características do substrato e das lamas biológicas utilizadas no 1º ensaio (valores médios)

| Substrato | | | | | Lamas Biológicas | |
|-----------|-----------------------|-------------------------|--------------|--------------|------------------|--------------|
| Ensaio | CQOtotal (g CQO/L) | CQOsolúvel (g CQO/L) | SST (g/L) | SSV (g/L) | SST (g/L) | SSV (g/L) |
| 1º | 1,67 | 1,403 | 2,08 | 1,87 | 12,00 | 16,00 |

Tabela 10- Conteúdo inicial dos reatores

| | Conteúdo inicial dos reatores | | |
|---------------------------|-------------------------------|--------|--------|
| | R1 | R2 | R3 |
| Lamas Biológicas (mL) | 425.0 | 425.0 | 425.0 |
| Substrato (mL) | 4288.3 | 4288.3 | 4288.3 |
| Nutrientes (mL) | 15,3 | 15,3 | 15,3 |
| Solução alcalinidade (mL) | 0.0 | 171.4 | 342.7 |
| H ₂ O (mL) | 371.4 | 200.0 | 28.7 |

O 1º ensaio teve a duração de 23 dias (552 horas). Ao longo do tempo de operação foi registado o comportamento de cada reator. Os resultados são apresentados de seguida, começando pela exposição dos valores reais de alcalinidade e razão F/M presentes no reator e seguidamente é feita uma análise gráfica da evolução do CQO solúvel, do CQO total, do pH, da produção de metano e da concentração de AOV's.

6.1.1 Alcalinidade e razão F/M

Para que os valores de alcalinidade e F/M se aproximem do valor objetivo foi necessário colocar no reator um determinado volume de cada componente (tabela 10). De forma a verificar se os valores de alcalinidade e F/M se aproximavam dos valores objetivo, estes foram calculados durante o ensaio.

A alcalinidade presente nos reatores foi calculada no início e no fim, para verificar se existia alguma diferença significativa em relação ao valor objetivo (tabela 11).

Tabela 11- Alcalinidade presente nos reatores para o 1º ensaio

| | Alcalinidade g CaCO ₃ /L | | |
|-----------------|-------------------------------------|------|------|
| | R1 | R2 | R3 |
| Objetivo | 0,0 | 2,0 | 4,0 |
| Início | 0,27 | 1,48 | 2,34 |
| Fim | 0,52 | 1,73 | 2,85 |

Como se pode verificar pela tabela anterior, os valores da alcalinidade calculada no início e no fim do ensaio não são os valores desejados, porém só no reator R3 é que o valor não é tão próximo do desejado. No reator R1 a alcalinidade não poderia ser exatamente zero, pois a alcalinidade do substrato é aproximadamente 1,8 (tabela 1). Podemos ainda constatar que o valor de alcalinidade no fim é em todos os reatores superior ao valor inicialmente calculado.

O valor para a razão F/M também foi calculado para todos os reatores, de modo a verificar quão próximo era do valor desejado. Na tabela seguinte estão expostos os valores obtidos para o F/M.

Tabela 12- Valores da razão F/M nos reatores para o 1º ensaio

| | F/M (g CQO/g SSV) | | |
|-----------------|-------------------|------|------|
| | R1 | R2 | R3 |
| Objetivo | 1,4 | | |
| Real | 1,71 | 1,76 | 1,63 |

Pela tabela 12 pode-se verificar que o valor da razão F/M foi para os três reatores superior ao valor objetivo, no entanto próximos entre si.

6.1.2 CQO solúvel e CQO total

Na figura seguinte, pode-se observar os valores médios de CQO solúvel dos três reatores ao longo deste ensaio.

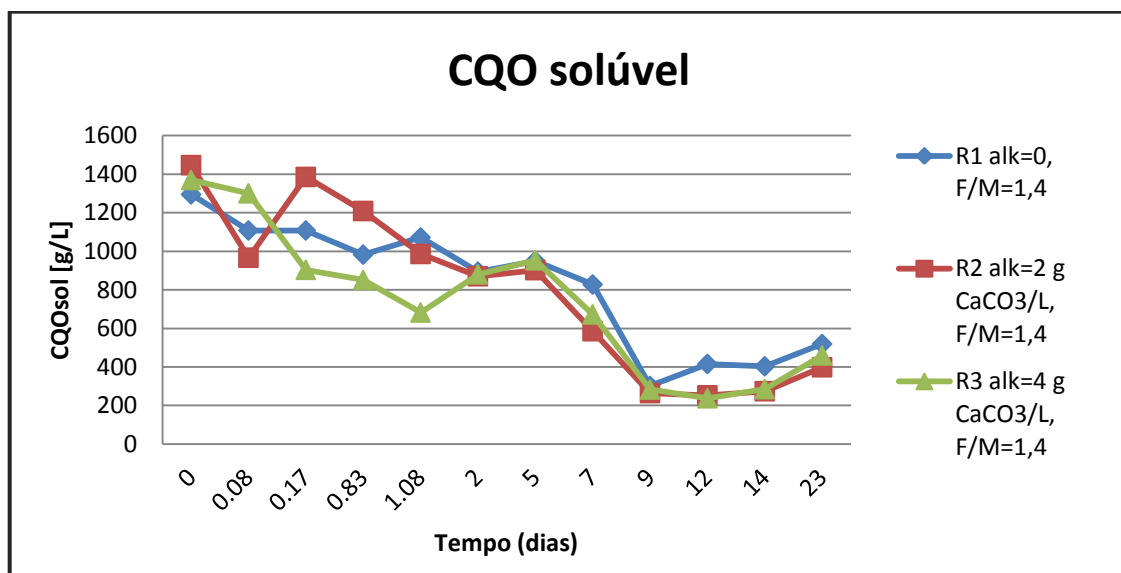


Figura 17- Valores de CQO solúvel ao longo do tempo de operação do 1º ensaio

Ao observar a figura 17 verifica-se que os três reatores apresentam um comportamento idêntico ao longo do tempo, assim como uma concentração semelhante. Inicialmente a concentração dos reatores encontrava-se entre 1290 mg/L e 1450 mg/L, sendo que no final a concentração diminuiu para mais de metade situando-se entre os 400 mg/L e os 520 mg/L. Relativamente à concentração de CQO total acontece o mesmo, ou seja, esta também diminuiu. No início os reatores apresentavam um CQO total entre 3570 mg/L e os 3850 mg/L e no final esta concentração baixou para cerca de 2200 mg/L nos três reatores (figura18). Assim, podemos concluir que o efluente é biodegradável e que ao fim de 23 dias atingiu uma biodegradabilidade de 44% para o reator R1 (alk=0, F/M=1,4), de 39% para o reator R2 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=1,4) e de 38% para o reator R3 (alk=4 gCaCO₃/L, F/M=1,4).

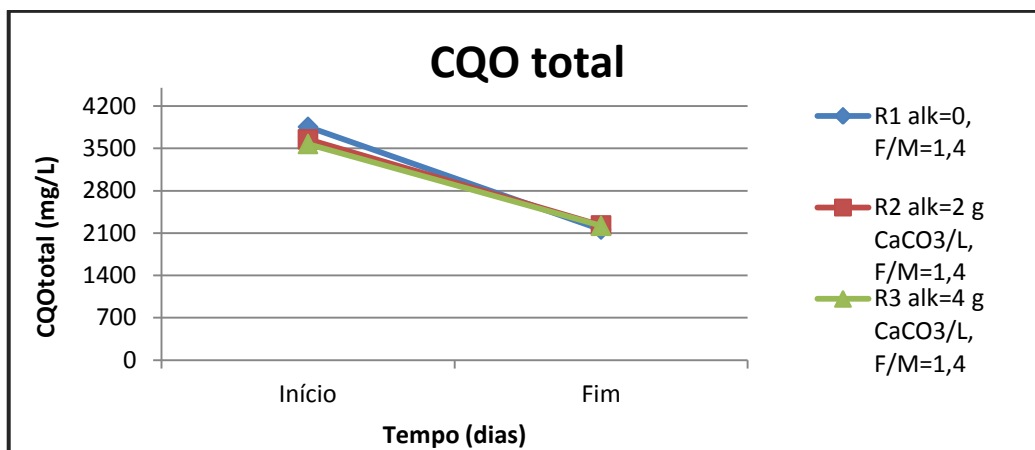


Figura 18- Valores de CQO total no início e no fim do 1º ensaio

6.1.3 pH

Como foi referido anteriormente as bactérias produtoras de AOV's têm um crescimento ótimo entre o pH de 5 e 6 e a metanogénese do ácido propiónico é mais lenta que a do ácido acético e do ácido butírico, pelo que é preferível fazer um controlo da influência da fase acidogénica a um pH de 5,5 (Yu., et al 2002). Por este motivo, neste

ensaio no reator R1 o pH inicial sofreu um ajustamento para 5,5, contudo nos outros dois reatores não sofreu qualquer acerto sendo o pH inicial o pH às 0 horas. Na figura seguinte pode-se observar a variação do pH ao longo dos 23 dias de operação deste ensaio.

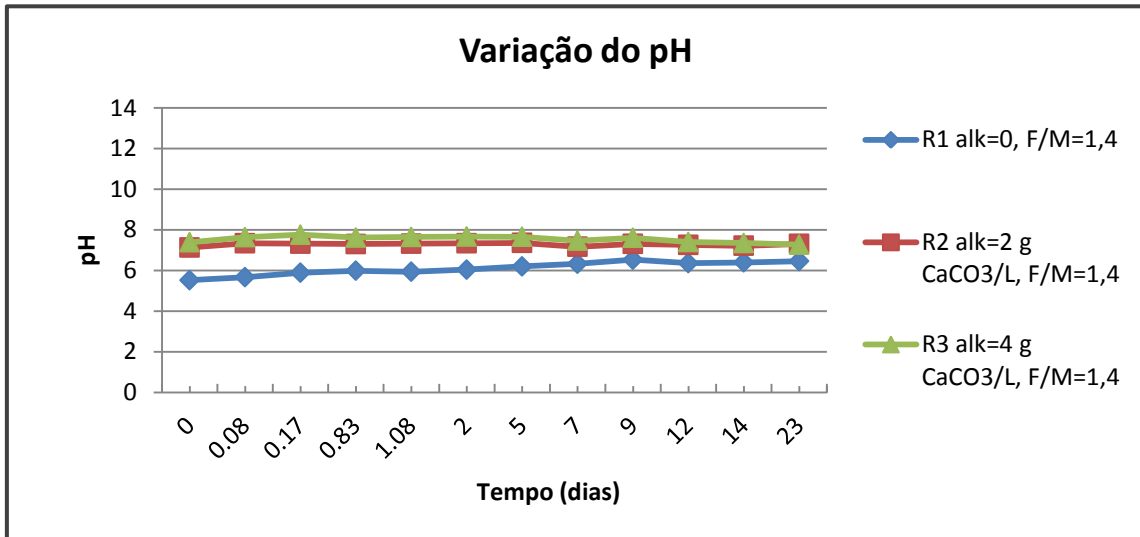


Figura 19- Variação do pH ao longo do tempo de operação do 1º ensaio

Ao observar a figura 19 pode-se verificar que o pH não sofreu grandes oscilações nos R2 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=1,4) e R3 (alk=4 gCaCO₃/L, F/M=1,4), mantendo-se praticamente constante ao longo do ensaio. O pH no R1 (alk=0, F/M=1,4) foi aumentando ligeiramente, sendo que no fim o seu valor era de 6,46 em vez do valor estabelecido inicialmente, 5,5.

6.1.4 Produção de metano

A quantidade de biogás produzida é apresentada em mL, em que o volume produzido foi contabilizado através do sistema já descrito anteriormente onde a água contida numa ampola era deslocada pelo gás produzido após a passagem deste por um

borbulhador. A quantidade de metano (CH_4) produzida nos três reatores está apresentada na figura seguinte.

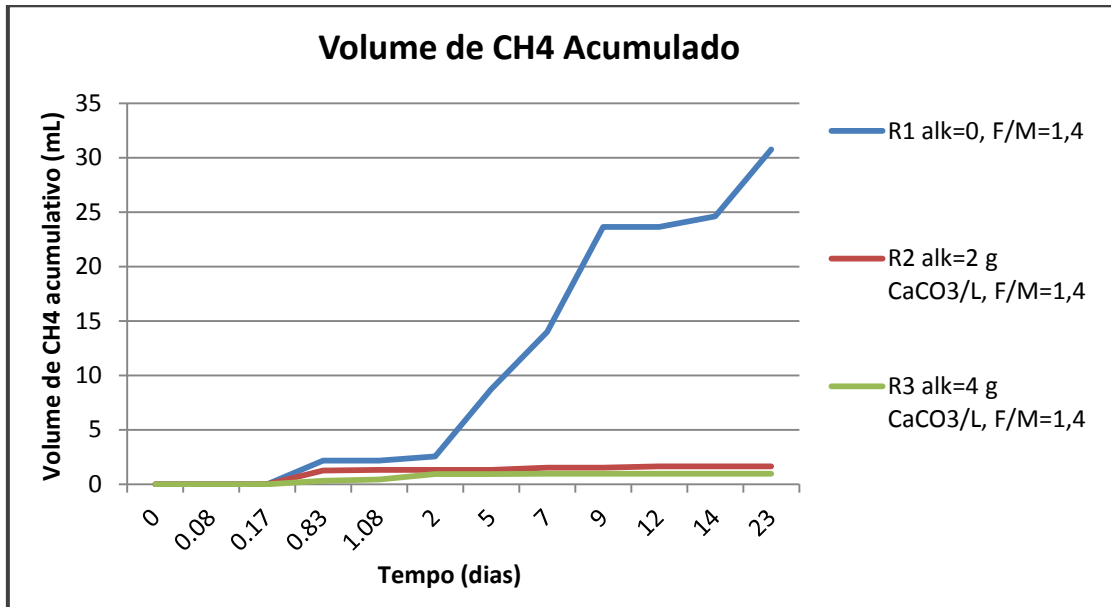


Figura 20- Produção acumulativa de metano para os reatores R1 (alk=0, F/M=1,4), R2 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=1,4) e R3 (alk=4 gCaCO₃/L, F/M=1,4)

Pela análise da figura 20 verifica-se que os reatores R2 (alk=0, F/M=1,4) e R3 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=1,4) praticamente não produzem metano ao longo de todo o ensaio. Tal facto pode ser explicado por ter ocorrido um erro experimental, nomeadamente a existência de uma fuga na instalação de medição deste parâmetro. O reator R1 (alk=0, F/M=1,4) apresenta produção de metano, evidenciando-se a partir do segundo dia. No fim do ensaio o reator R1 apresentou uma produção de 30,8 mL de metano.

6.1.5 Evolução temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV's)

De seguida é apresentada a evolução temporal das concentrações de AOV's, expressa em mg de ácido acético por litro, nos três reatores incluídos neste ensaio.

Na figura 21 está representada a evolução temporal da concentração de AOV's correspondente ao reator R1 (alk=0, F/M=1,4).

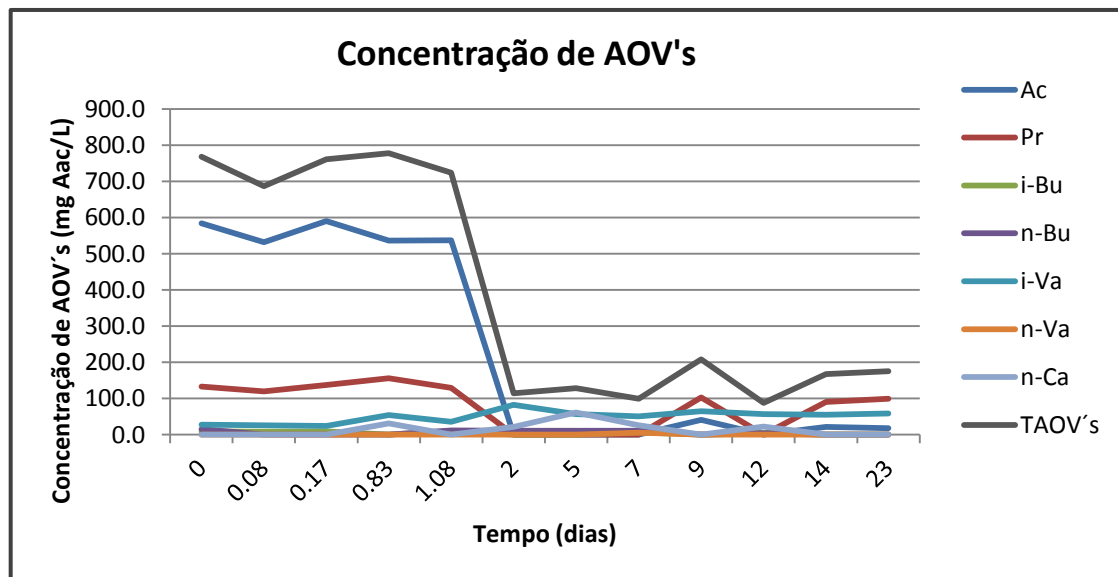


Figura 21- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R1 (alk=0, F/M=1,4, pH inicial=5,5)

Através da observação da figura 21 verifica-se que no reator R1 (alk=0, F/M=1,4, pH inicial=5,5) o ácido que apresenta uma maior concentração é o ácido acético. Contudo a sua produção a partir do segundo dia horas passa a ser nula, acontecendo o mesmo com o ácido propiônico. Até ao segundo dia são estes dois ácidos que contribuem claramente para o perfil da evolução da concentração total de AOV's, sendo que após o segundo dia o perfil da concentração total de AOV's é definido pela concentração do ácido i-valérico e do n-capróico. A concentração total de AOV's produzidos atinge o seu máximo de 778 mgAac/L no primeiro dia às 20 horas.

Na figura 22 está representada a evolução temporal da concentração de AOV's relativa ao R2 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=1,4).

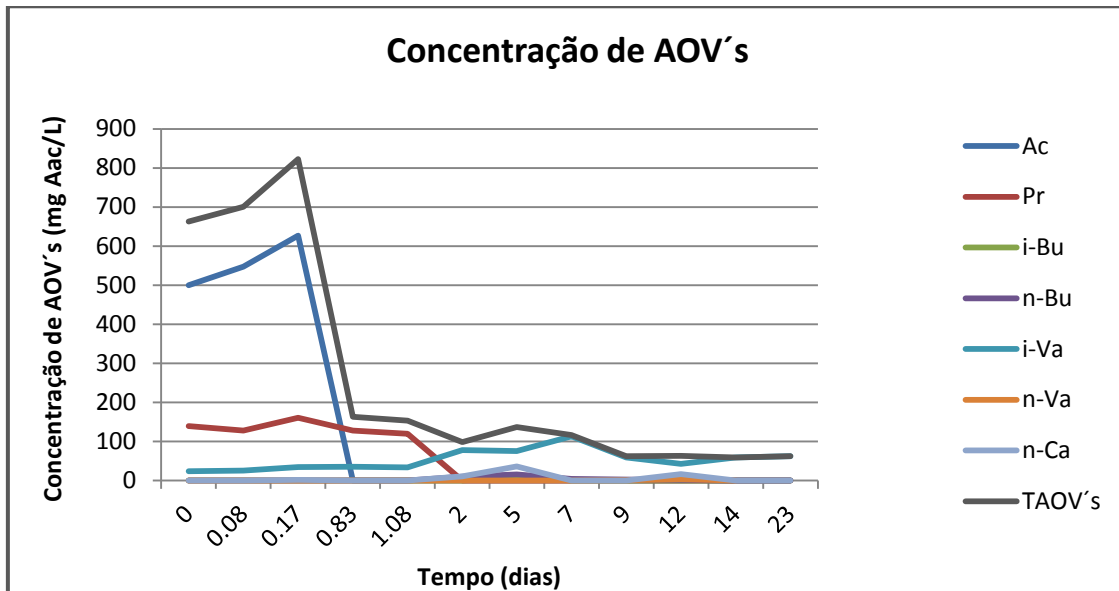


Figura 22- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R2 (alk=2 gCaCO₃/L e F/M=1,4)

Ao analisar a figura 22 verifica-se que no reator R2 (alk= 2 gCaCO₃/L e F/M=1,4) foram detetados alguns AOV's que se destacam, tais como o ácido acético, o ácido propiónico e o ácido i-valérico. Dentro destes destaca-se o ácido acético com uma concentração máxima de 626 mgAac/L. A concentração total de AOV's atinge o seu máximo de 823 mgAac/L no dia zero às 4 horas.

Na figura 23 está representada a evolução temporal da concentração de AOV's correspondente ao R3 (alk=4 gCaCO₃/L, F/M=1,4).

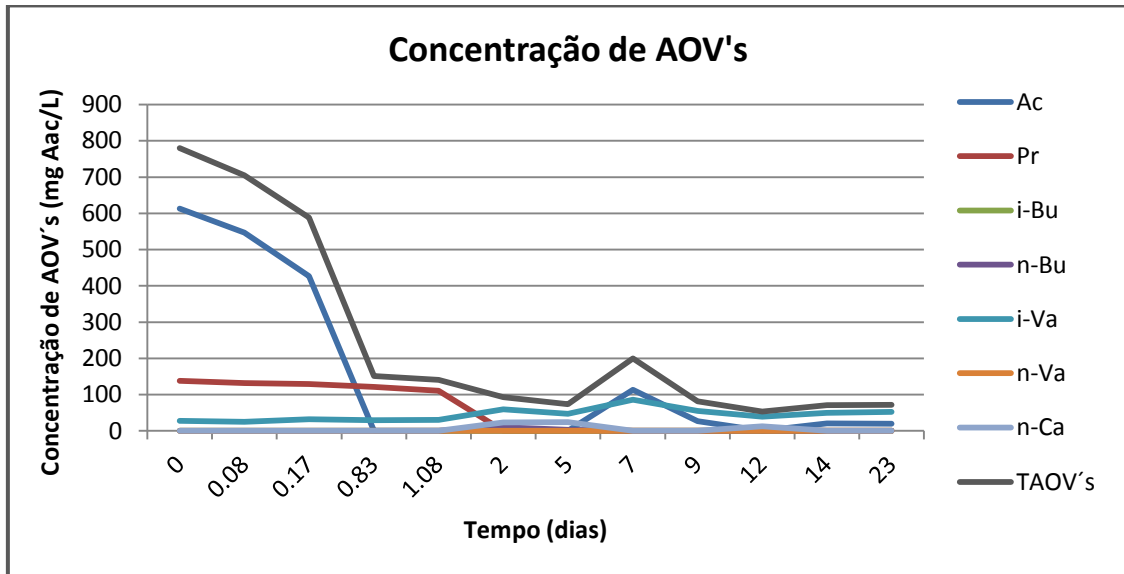


Figura 23- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R3 (alk=4 gCaCO₃/L e F/M=1,4)

Através da análise da figura 23 verifica-se que no R3 (alk=4 gCaCO₃/L e F/M=1,4) existe uma superioridade na formação do ácido acético, apresentando uma concentração máxima de 614 mgAac/L. O ácido propiónico nunca apresenta uma concentração superior a 140 mgAac/L ao longo de todo o ensaio. A concentração total de AOV's atinge o seu máximo de 780 mgAac/L no dia zero às 0 horas.

6.1.6 Relação entre CQO solúvel, pH e total de AOV's

Na figura 24 está representada a evolução temporal da concentração de CQO solúvel, juntamente com a concentração total de AOV's e com o pH no R1 (alk=0, F/M=1,4 e pHinicial=5,5).

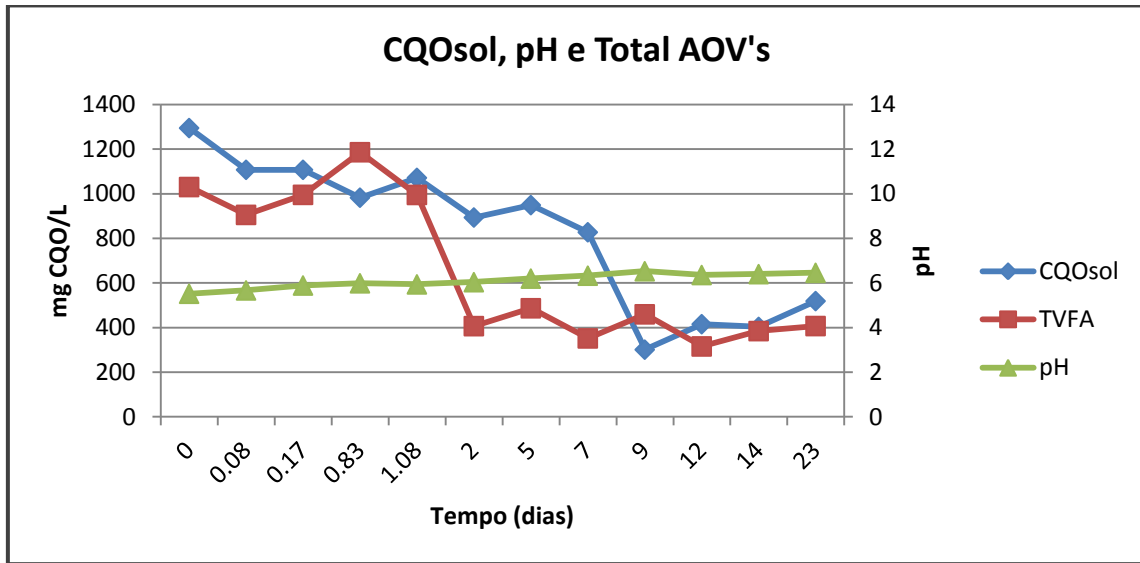


Figura 24- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R1 (alk=0, F/M=1,4 e pHInicial=5,5)

Como já referido anteriormente o pH mais baixo favorece o crescimento de bactérias produtoras de AOV's, então uma descida do pH deveria traduzir numa maior concentração de AOV's formados. Observando a figura 24, nada se pode dizer relativamente a este facto, visto que o pH é constante ao longo do tempo.

Ao observar as curvas da concentração total de AOV'S e da concentração de CQO solúvel, verifica-se que em alguns momentos a concentração total de AOV's é superior à concentração de CQO solúvel. Uma das explicações possíveis está relacionada com o facto da coluna do cromatógrafo de determinação de AOV's se encontrar suja, possivelmente devido ao número de amostras analisadas.

Na figura 25 está representada a evolução temporal da concentração de CQO solúvel, juntamente com a concentração total de AOV's e com o pH no R2 (alk=2 g CaCO₃/L, F/M=1,4).

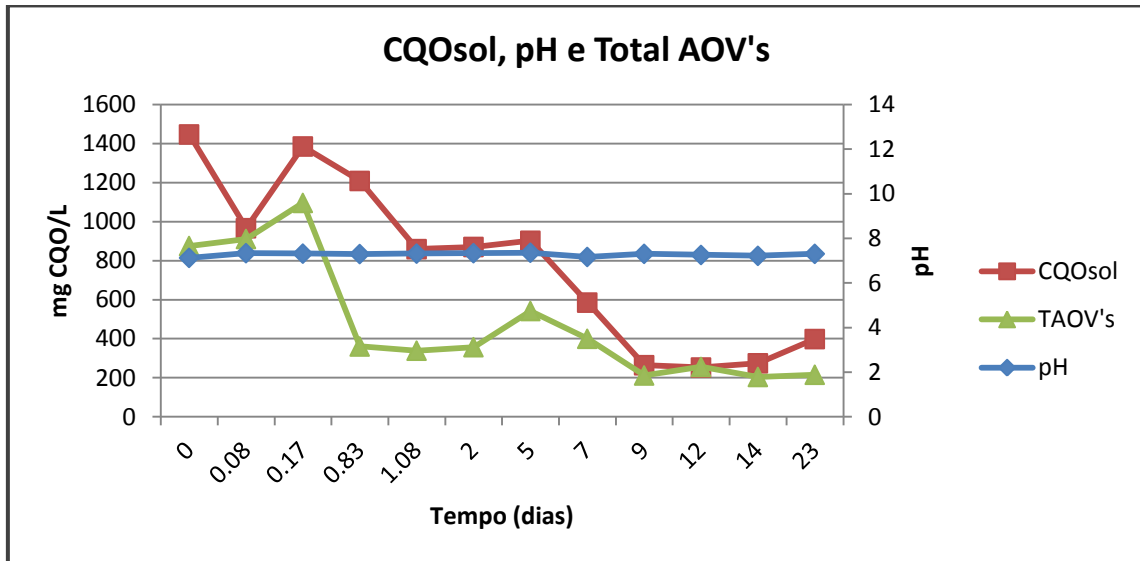


Figura 25- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R2 (alk=2 gCaCO₃/L e F/M=1,4)

Observando a figura 25 verifica-se que apesar de a concentração total de AOV's nunca ser superior à concentração do CQO solúvel, existem pontos que estão muito próximos e tal facto pode ser explicado mais uma vez pela coluna do cromatógrafo estar suja. Podemos ainda verificar que o perfil de ambas as concentrações é semelhante, como seria de prever. Em relação ao pH e à sua relação com a concentração total de AOV's, não podemos concluir nada pois o pH é constante ao longo do tempo.

Na figura 26 está representada a evolução temporal da concentração de CQO solúvel, juntamente com a concentração total de AOV's e com o pH no R3 (alk=4 g CaCO₃/L, F/M=1,4).

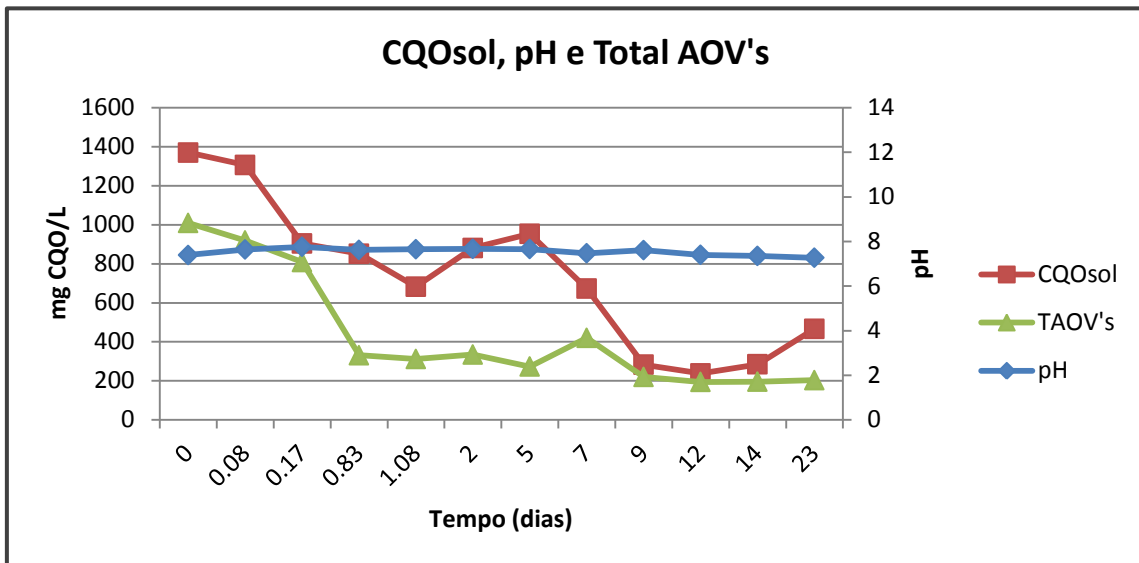


Figura 26- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R3 (alk=4 gCaCO₃/L e F/M=1,4)

Analisando a figura 26 observa-se que a concentração total de AOV's nunca é superior à concentração do CQO solúvel e os seus perfis são semelhantes. Quanto ao pH e à sua relação com a concentração total de AOV's, podemos verificar que o pH é constante e assim nada podemos concluir.

6.1.7 Composição do total de AOV's

Para verificar qual dos ácidos contribuiu maioritariamente para o total de AOV's e ainda para analisar a formação de cada ácido ao longo do tempo de operação do ensaio, apresenta-se nas figuras 27, 28 e 29 a composição do total de AOV's em percentagem nos três reatores utilizados neste ensaio.

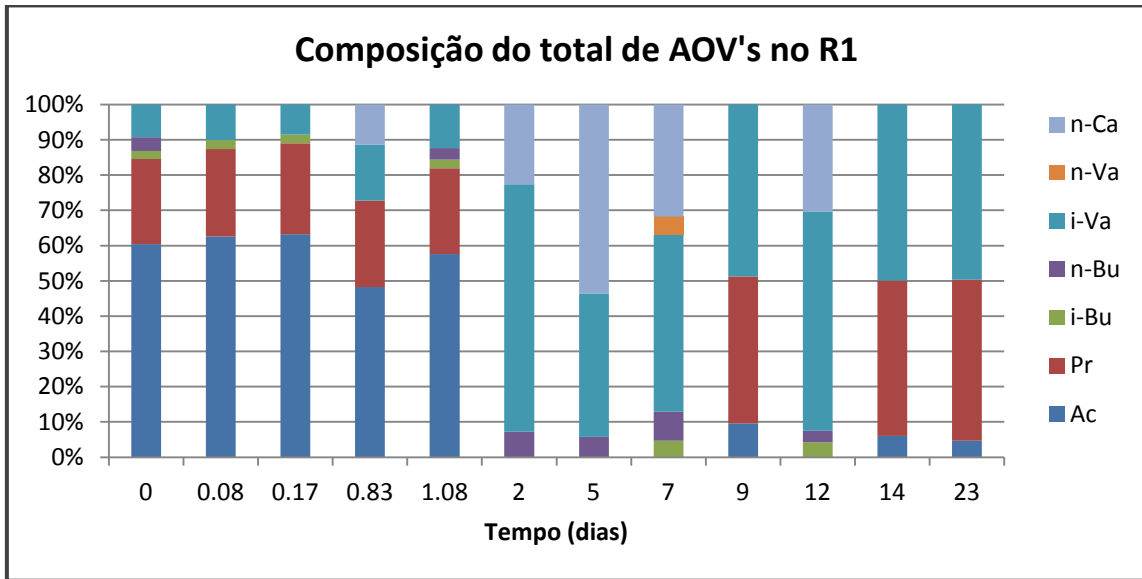


Figura 27- Composição do total de AOV's para o R1 (alk=0, F/M=1,4)

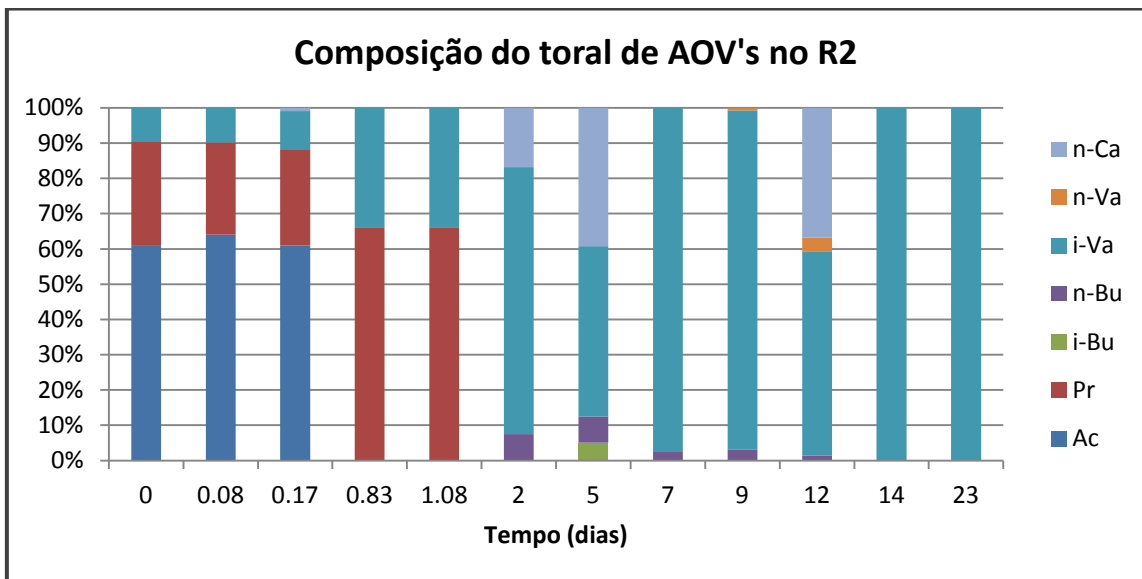


Figura 28- Composição do total de AOV's para o R2 (alk=2 g CaCO₃/L, F/M=1,4)

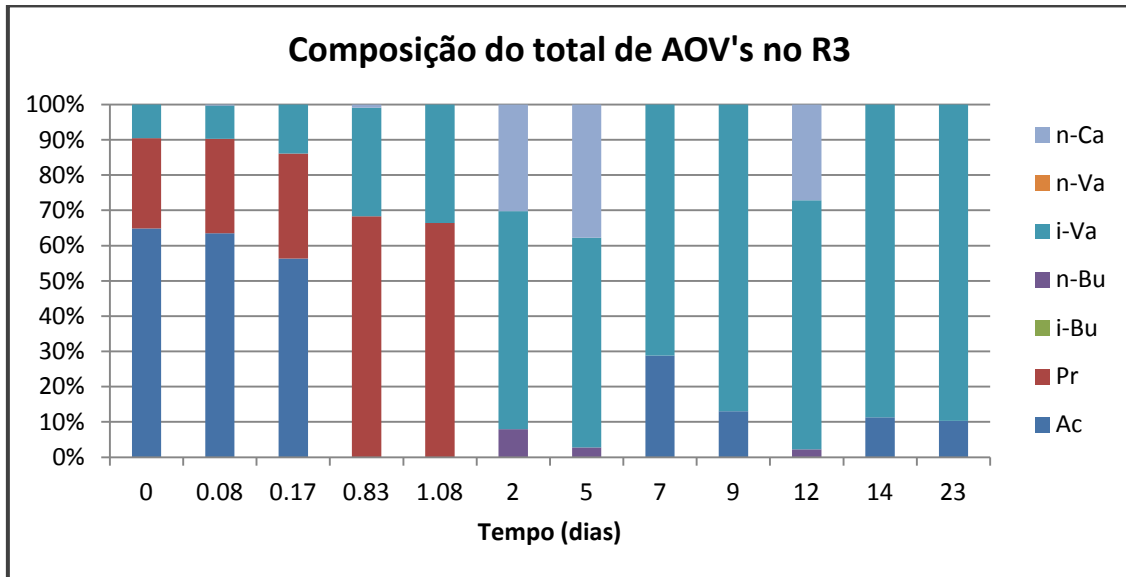


Figura 29- Composição do total de AOV's para o R3 (alk=4 g CaCO₃/L, F/M=1,4)

A composição do total de AOV's e a formação de cada ácido é semelhante nos três reatores. Inicialmente o ácido que apresenta uma maior percentagem é o ácido acético (cerca de 60 %), seguindo-se o propiónico (cerca de 25 %) e o i- valérico (cerca de 10 %). Nos reatores R2 (alk= 2 gCaCO₃/L, F/M=1,4) e R3 (alk= 4 gCaCO₃/L, F/M=1,4) o ácido propiónico apresenta uma percentagem superior ao ácido acético no primeiro dia, às 20 e 26 horas. Depois do primeiro dia o ácido acético deixa de se formar ou então forma-se em pequenas quantidades, passando a ser o ácido i-valérico e o ácido n-capróico aqueles que apresentam uma percentagem superior na composição do total de AOV's. O ácido propiónico nos reatores R2 (alk= 2 gCaCO₃/L, F/M=1,4) e R3 (alk= 4 gCaCO₃/L, F/M=1,4) também deixa de se formar a partir do primeiro dia, no entanto no reator R1 (alk=0, F/M=1,4) no final do ensaio volta a formar-se. De salientar que nos reatores R2 (alk= 2 gCaCO₃/L, F/M=1,4) e R3 (alk= 4 gCaCO₃/L, F/M=1,4), no final do ensaio o ácido i- valérico atinge percentagens de 100 % ou próximas deste valor.

Como foi referido anteriormente, a composição da mistura de AOV's adequada para a produção de biopolímeros com boas características termosplásticas é cerca de 70% de ácido acético e 30% de ácido propiónico (Silva, 2012). Analisando as figuras 27, 28 e 29 verifica-se que para os três reatores, no início do ensaio, são atingidas percentagens

próximas da composição da mistura de AOV's adequada para a produção de biopolímeros (cerca de 60% de ácido acético e 25 % de ácido propiónico).

Em suma, pela tabela 13 e pelas figuras 21,22 e 23, comparando os três reatores verifica-se que foi no reator R2 (alk=2 gCaCO₃/L e F/M=1,4) que o valor máximo do total de AOV's foi superior. O ácido obtido com maior concentração, aquele que mais contribui para o perfil do total de AOV's é em todos os reatores o ácido acético. Importante referir que o valor máximo do total de AOV's acontece no início do ensaio para os três reatores, sendo que quanto maior a alcalinidade mais cedo se atinge o máximo da concentração total de AOV's.

Relativamente à produção de metano esta é maior no reator R1, ou seja, no reator sem alcalinidade.

Tabela 13- Resumo dos resultados obtidos no 1º ensaio

| Reator | CH ₄ Acumulado (mL) | Máximo do total de AOV's (mgAac/L) | Ácido com maior concentração (mgAac/L) | Tempo do máximo de AOV's (horas) |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|
| R1 | 30.8 | 778 | Acético-590 | 20 |
| R2 | 1,7 | 823 | Acético-626 | 4 |
| R3 | 1 | 780 | Acético-614 | 0 |

6.2 2º ENSAIO

Tal como o 1º, o 2º ensaio teve como objetivo avaliar a influência da alcalinidade em reatores operados à mesma razão F/M. No entanto, como já foi mencionado previamente, a variável que se pretendia comparar entre ensaios era a razão F/M, então para este ensaio decidiu-se elevar o valor deste parâmetro. A alcalinidade também sofreu alterações, passando o valor máximo de 4 g CaCO₃/L para 5 g CaCO₃/l. As condições operacionais apresentam-se matriz experimental deste ensaio (tabela 14).

Tabela 14- Matriz experimental do 2º ensaio

| | | Alk (g CaCO ₃ /L) | | |
|-----|------|-------------------------------|----|----|
| | | 0 | 2 | 5 |
| F/M | 2.19 | R1 | R2 | R3 |

Para este ensaio foi utilizado um volume de biomassa adequado para que a concentração se aproxime do valor desejado, 0,8 g SSV/L. Este valor foi alterado do 1º para o 2º ensaio com o único intuito de poder maximizar a razão F/M. Para este ensaio foi colhida nova biomassa da ETAR da SIMRIA. Quanto ao substrato apesar de ser o mesmo foi efetuada uma nova caracterização. Os valores da caracterização da biomassa e do substrato utilizados neste ensaio são apresentados na tabela 15.

O ensaio foi operado a uma temperatura de 37°C e o conteúdo inicial dos reatores está representado na tabela 16.

Tabela 15- Características do substrato e das lamas biológicas utilizadas no 2º ensaio (valores médios)

| Ensaio | Substrato | | | | Lamas Biológicas | |
|--------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|--------------|------------------|--------------|
| | CQO _{total} (g CQO/L) | CQO _{solúvel} (g CQO/L) | SST (g/L) | SSV (g/L) | SST (g/L) | SSV (g/L) |
| 1º | 1,86 | 1,33 | 2,22 | 1,95 | 20,02 | 14,40 |

Tabela 16- Conteúdo inicial dos reatores

| | Conteúdo inicial dos reatores | | |
|---------------------------------|-------------------------------|--------|--------|
| | R1 | R2 | R3 |
| Lamas Biológicas (mL) | 283,3 | 283,3 | 283,3 |
| Substrato (mL) | 4795,8 | 4795,8 | 4795,8 |
| Nutrientes (mL) | 15,3 | 15,3 | 15,3 |
| Solução alcalinidade (g) | 0.0 | 8,57 | 21,42 |
| H₂O (mL) | 5,6 | 5,6 | 5,6 |

É importante relembrar que para este ensaio a alcalinidade foi adicionada aos reatores na forma sólida, para se alterar o volume reacional.

O 2º ensaio teve a duração de 17 dias (412 horas). Assim como para o 1º ensaio, neste ensaio ao longo do seu tempo de operação foi registado o comportamento de cada reator. Os resultados são apresentados de seguida analisando graficamente a evolução do CQO solúvel, do CQO total, do pH, da produção de metano e da concentração de AOV's.

6.2.1 Alcalinidade e razão F/M

Como se procedeu para o 1º ensaio, também para este foram calculados os valores da alcalinidade e da razão F/M presentes nos reatores, de igual modo para conferir se estes se encontravam próximos do valor desejado.

A alcalinidade presente nos reatores para o 2º ensaio apresenta-se na tabela seguinte.

Tabela 17- Alcalinidade presente nos reatores para o 2º ensaio

| | Alcalinidade g CaCO ₃ /L | | |
|-----------------|-------------------------------------|------|------|
| | R1 | R2 | R3 |
| Objetivo | 0,0 | 2,0 | 5,0 |
| Início | 0,78 | 2,13 | 3,42 |
| Fim | 0,80 | 1,88 | 3,20 |

Pela tabela anterior, observando os valores para o reator R1 podemos constatar que estes se distanciam um pouco do valor tido como objetivo. Apesar de não ser adicionada alcalinidade esta nunca pode ser exatamente zero, pois a alcalinidade no efluente não é zero (tabela 1). No reator R2 verificamos que a alcalinidade se aproxima do valor objetivo, já para o reator R3 os valores calculados são inferiores ao valor objetivo. Neste ensaio, exceto o reator R1, a alcalinidade final é menor que a inicial.

Seguidamente vão ser referidos os valores referentes á razão F/M nos reatores para este ensaio.

Tabela 18- Valores da razão F/M nos reatores para o 2º ensaio

| | F/M (g CQO/g SSV) | | |
|-----------------|-------------------|------|------|
| | R1 | R2 | R3 |
| Objetivo | 2,19 | | |
| Real | 1,47 | 1,44 | 1,86 |

Ao contrário do que sucedeu no 1º ensaio, para este ensaio o valor para a razão F/M foi inferior ao valor objetivo, aproximando-se mais no reator R3.

6.2.2 CQO solúvel e CQO total

Na figura seguinte, pode-se observar os valores médios de CQO solúvel dos três reatores ao longo deste ensaio.

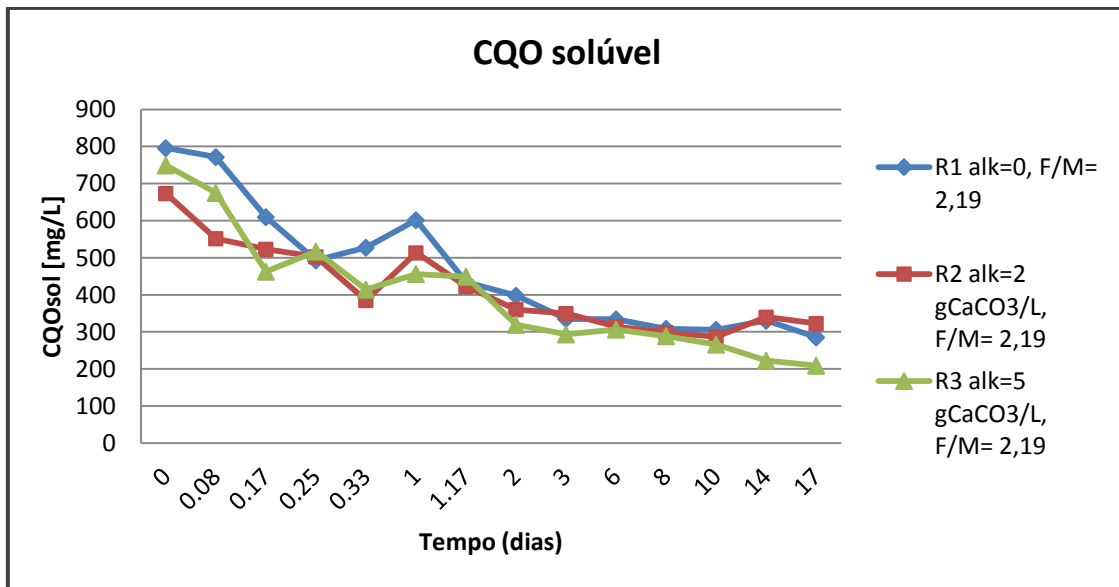


Figura 30- Valores de CQO solúvel ao longo do tempo de operação do 2º ensaio

Ao observar a figura 30 verifica-se que os três reatores apresentam um comportamento idêntico ao longo do tempo, assim como uma concentração semelhante. Inicialmente a concentração dos reatores encontrava-se entre 670 mg/L e 800 mg/L, sendo que no final a concentração diminuiu para mais de metade situando-se entre os 210 mg/L e os 320 mg/L. Relativamente à concentração de CQO total acontece o mesmo, ou seja, esta também diminuiu ao longo do ensaio (figura 31). Podemos concluir mais uma vez que o efluente é biodegradável e que ao fim de 17 dias atingiu uma biodegradabilidade de 16 % no reator R1 (alk=0, F/M=2,19), 23% no reator R2 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=2,19) e de 22 % no reator R3 (alk=5 gCaCO₃/L, F/M=2,19).

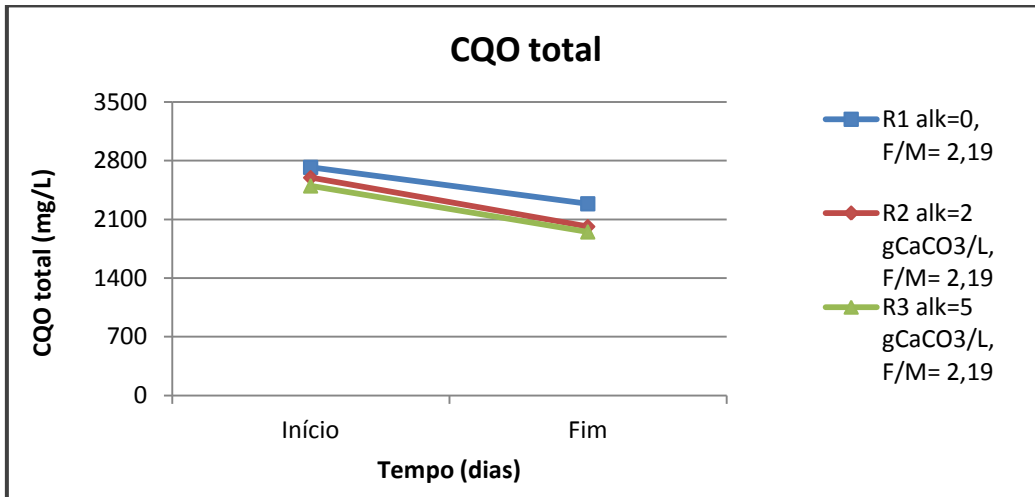


Figura 31- Valores de CQO total no início e no fim do 2º ensaio

6.2.3 pH

Neste ensaio o pH não sofreu qualquer tipo de ajustamento, sendo o valor de pH inicial referente à amostra retirada logo após o conteúdo dos reatores ser borbulhado com azoto (0 horas). Na figura seguinte pode-se observar a variação do pH ao longo dos 17 dias de operação deste ensaio.

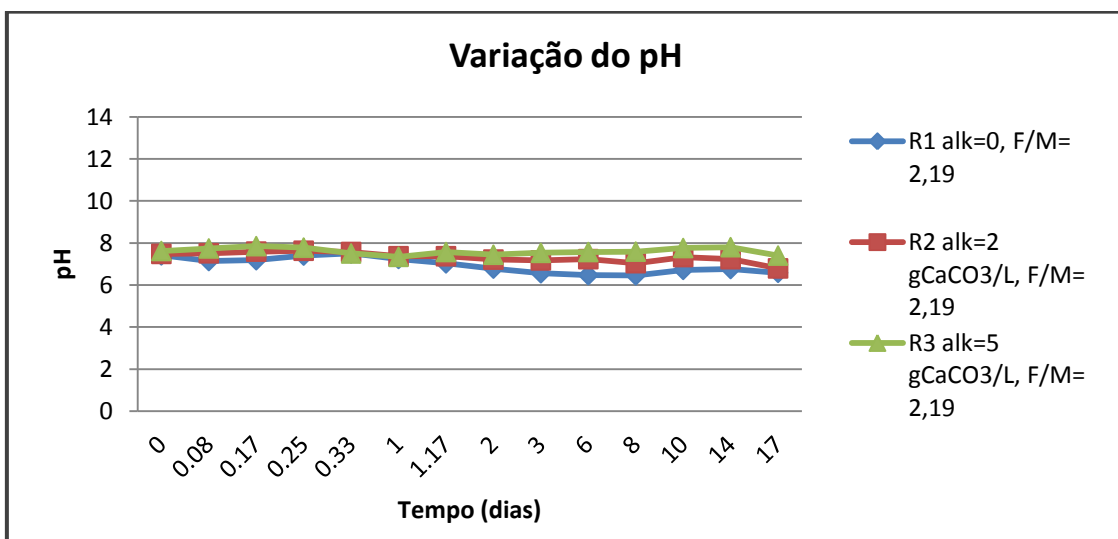


Figura 32- Variação do pH ao longo do tempo de operação do 2º ensaio.

Ao observar a figura 32 pode-se verificar que o pH não sofreu variações significativas ao longo do tempo. No reator R1 (alk=0, F/M=2,19) é onde se verifica uma variação de pH mais acentuada, apresentando uma descida maior ao longo do ensaio de 7,41 para 6,58.

6.2.4 Produção de metano

A quantidade de metano (CH₄) produzida nos três reatores está apresentada na figura seguinte.

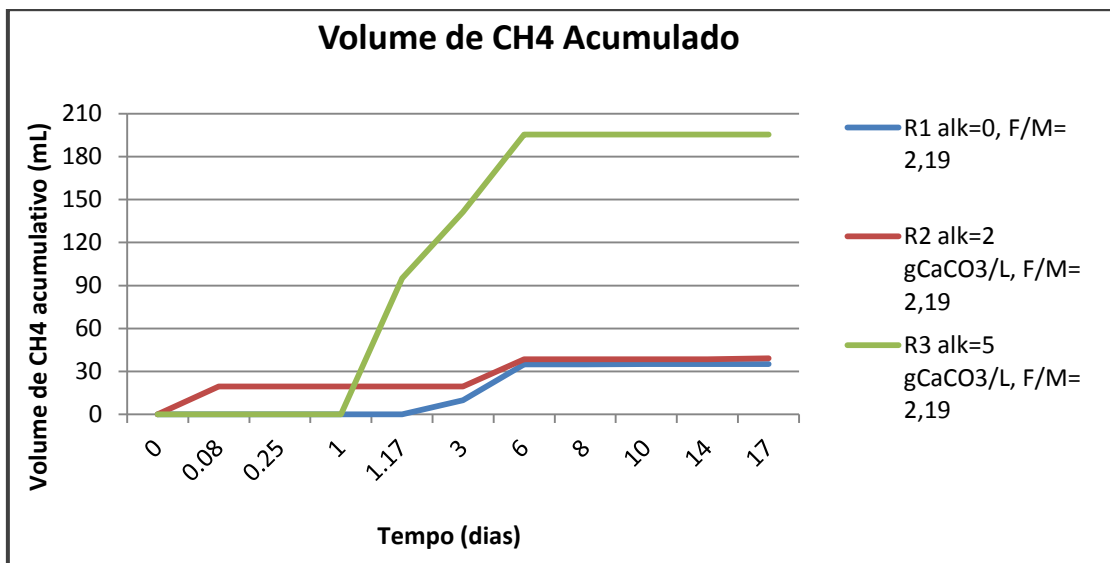


Figura 33- Produção acumulativa de metano para os reatores R1 (alk=0, F/M=2,19), R2 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=2,19) e R3 (alk=5 gCaCO₃/L, F/M=2,19)

Pela análise da figura 33 pode-se constatar que o reator R3 (alk=5 gCaCO₃, F/M=2,19) é aquele que apresenta um volume de CH₄ acumulado superior. No fim do ensaio o reator R3 apresenta uma produção de 195 mL de CH₄ e os reatores R1 (alk=0,

F/M=2,19) e R2 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=2,19) uma produção de 35 mL e 39 mL de CH₄, respectivamente.

6.2.5 Evolução temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV's)

Na figura 34 está representada a evolução temporal da concentração de AOV's correspondente ao reator R1 (alk=0, F/M=2,19).

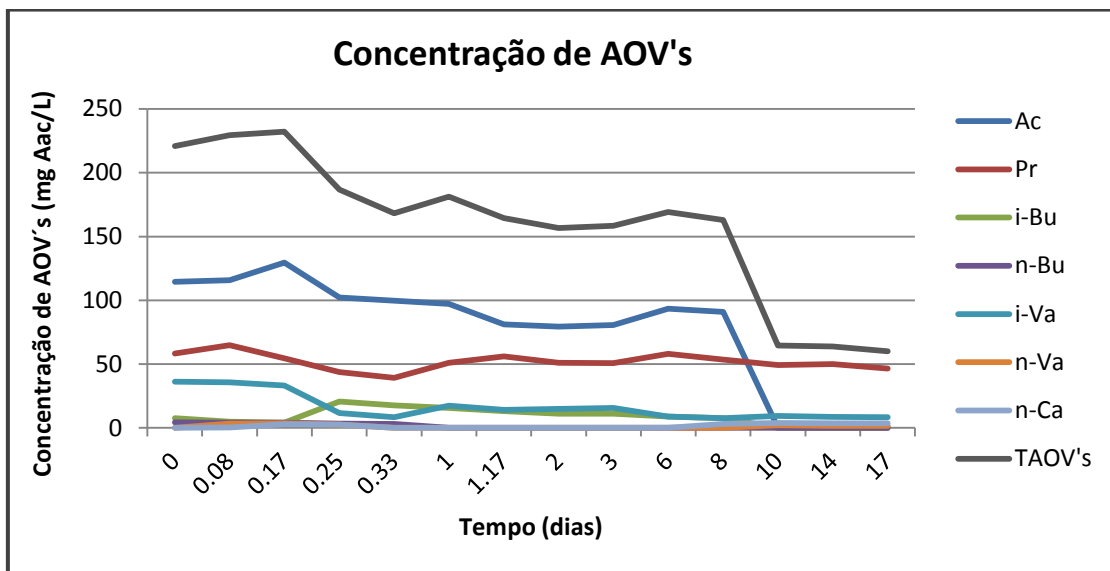


Figura 34- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R1 (alk=0 e F/M=2,19)

Ao analisar a figura 34 verifica-se que no reator R1 (alk= 0 e F/M=2,19) apenas foram detetados alguns AOV's, entre eles o ácido acético, o ácido propiônico e o ácido i-valérico. O ácido i-valérico é identificado em pequenas concentrações, sempre inferiores a 40 mgAac/L. O ácido acético e o ácido propiônico são aqueles que apresentam uma concentração maior, 130 mgAac/L e 65 mgAac/L, respectivamente. A concentração total de AOV's atinge o seu máximo de 232 mgAac/L no dia zero, às 4 horas.

Na figura 35 está representada a evolução temporal da concentração de AOV's relativa ao R2 ($\text{alk}=2 \text{ gCaCO}_3/\text{L}$, $\text{F/M}=2,19$).

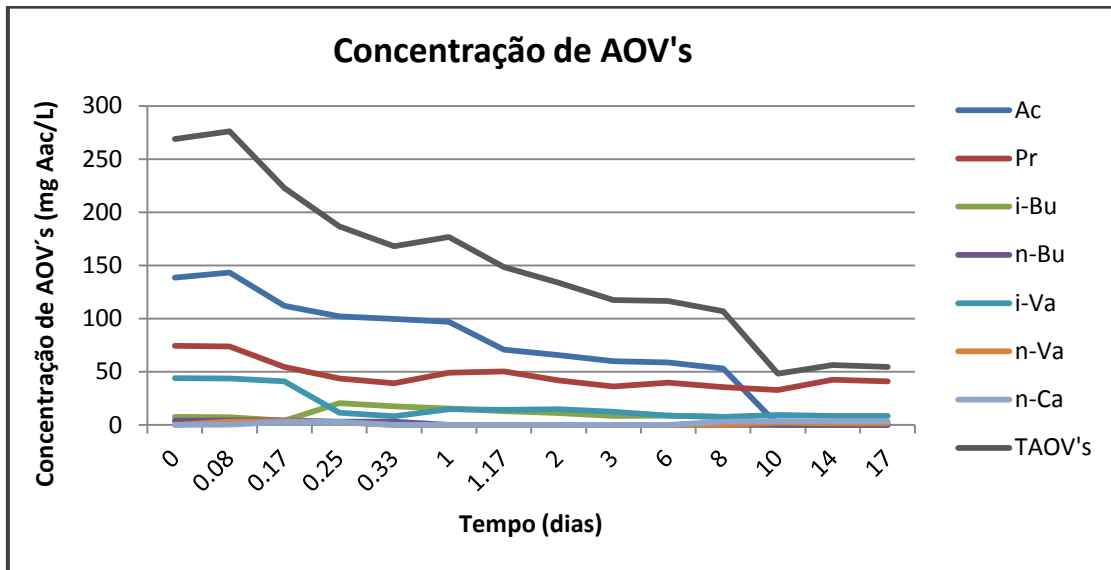


Figura 35- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R2 ($\text{alk}=2 \text{ gCaCO}_3/\text{L}$ e $\text{F/M}=2,19$)

Através da observação da figura 35 verifica-se que no reator R2 ($\text{alk}=2 \text{ gCaCO}_3/\text{L}$, $\text{F/M}=2,19$) os ácidos que se destacam são o ácido acético, o ácido propiónico e o ácido i-valérico. Entre estes, aqueles que apresentam uma concentração superior são o ácido propiónico com uma concentração máxima de 75 mgAac/L e o ácido acético com uma concentração máxima de 143 mgAac/L . A concentração total de AOV's produzidos atinge o seu máximo de 276 mgAac/L no dia zero, às 2 horas.

Na figura 36 está representada a evolução temporal da concentração de AOV's correspondente ao R3 ($\text{alk}=5 \text{ gCaCO}_3/\text{L}$, $\text{F/M}=2,19$).

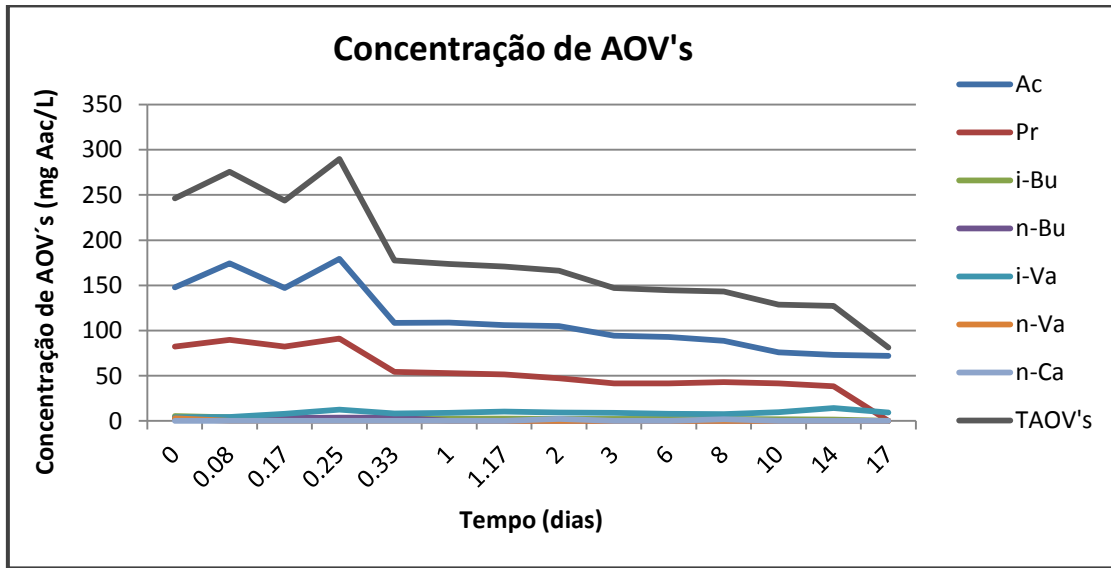


Figura 36- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R3 (alk=5 gCaCO₃/L e F/M=2,19)

Através da análise da figura 36 verifica-se que no R3 (alk=5 gCaCO₃/L e F/M=2,19) existe uma superioridade na formação do ácido acético e do ácido propiônico. O ácido propiônico é identificado em menores concentrações, sempre inferiores a 100 mgAac/L. O ácido acético destaca-se como sendo o AOV presente em maior quantidade ao longo de todo o ensaio. A concentração total de AOV's produzidos atingiu o máximo de 290 mgAac/L no dia zero, às 6 horas, coincidindo igualmente, com as concentrações máximas dos ácidos acético e propiônico, com 179 mgAac/L e 91 mgAac/L, respetivamente.

6.2.6 Relação entre CQO solúvel, pH e total de AOV's

Na figura 37 está representada a evolução temporal da concentração de CQO solúvel, juntamente com a concentração total de AOV's e com o pH no R1 (alk=0, F/M=2,19).

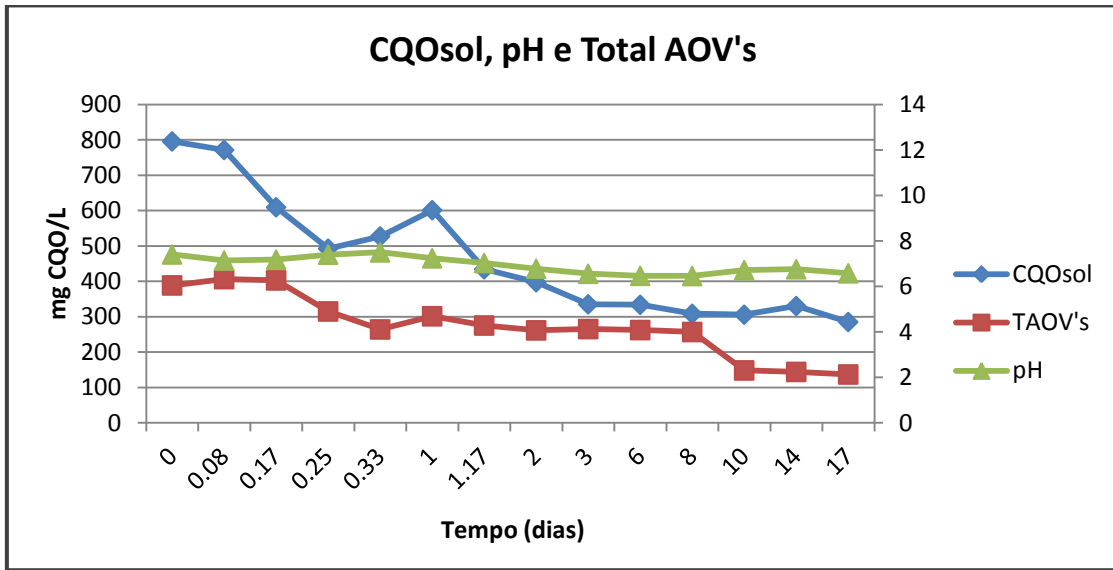


Figura 37- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R1 (alk=0, F/M=2,19)

Observando a figura 37 verifica-se que o perfil da concentração total de AOV's e o perfil da concentração de CQO solúvel são semelhantes. Quanto ao pH e à sua relação com a concentração total de AOV's, como a sua variação ao longo do tempo é constante nada se pode concluir.

Na figura 38 está representada a evolução temporal da concentração de CQO solúvel, juntamente com a concentração total de AOV's e com o pH no R2 (alk=2 g CaCO₃/L, F/M=2,19).

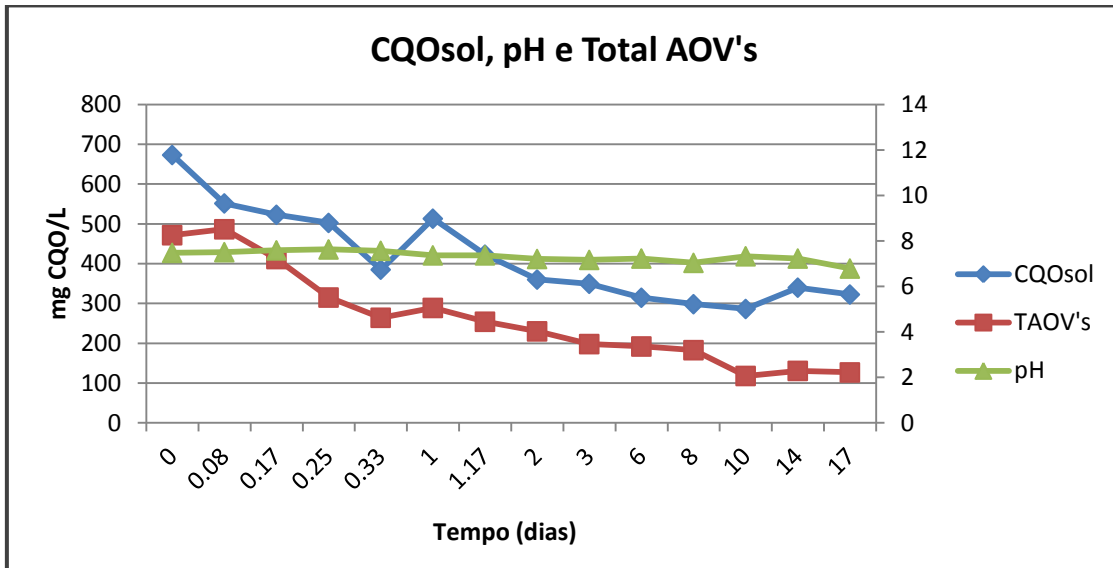


Figura 38- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R2 (alk=2 g CaCO₃/L, F/M=2,19)

Tal como no gráfico da figura 37, também na figura 38 se verifica que no reator R2 (alk=2 g CaCO₃/L, F/M=2,19) o perfil da concentração de CQO solúvel e da concentração total de AOV's são semelhantes. De igual modo quando ao pH é à sua relação com a formação de AOV's nada se pode concluir pois o perfil do pH é constante ao longo do tempo.

Na figura 39 está representada a evolução temporal da concentração de CQO solúvel, juntamente com a concentração total de AOV's e com o pH no R3 (alk=5 g CaCO₃/L, F/M=2,19).

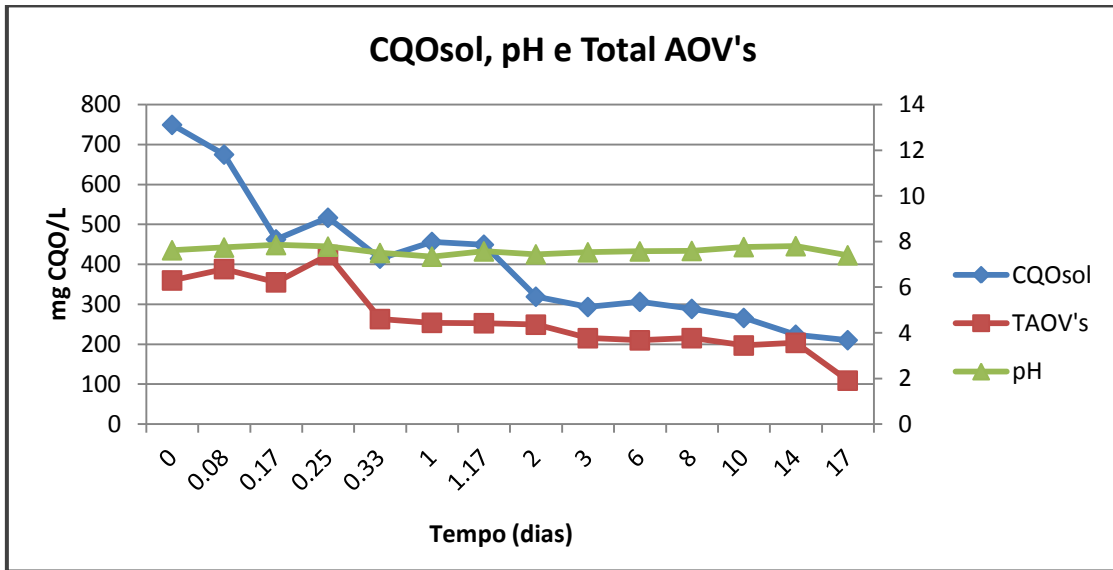


Figura 39- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R3 (alk=5 g CaCO₃/L, F/M=2,19)

Também para a evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total de AOV's no reator R3 (alk=5 g CaCO₃/L, F/M=2,19) verifica-se que o perfil da concentração de CQO solúvel e da concentração total de AOV's são idênticos. Relativamente ao pH este não sofre grandes variações ao longo do tempo de operação e assim não é possível concluir nada no que diz respeito à sua relação com a formação de AOV's.

6.2.7 Composição do total de AOV's

Para verificar qual dos ácidos contribuiu maioritariamente para o total de AOV's e ainda para analisar a formação de cada ácido ao longo do tempo de operação do ensaio, apresenta-se nas figuras 40, 41 e 42 a composição do total de AOV's em percentagem nos três reatores utilizados neste ensaio.

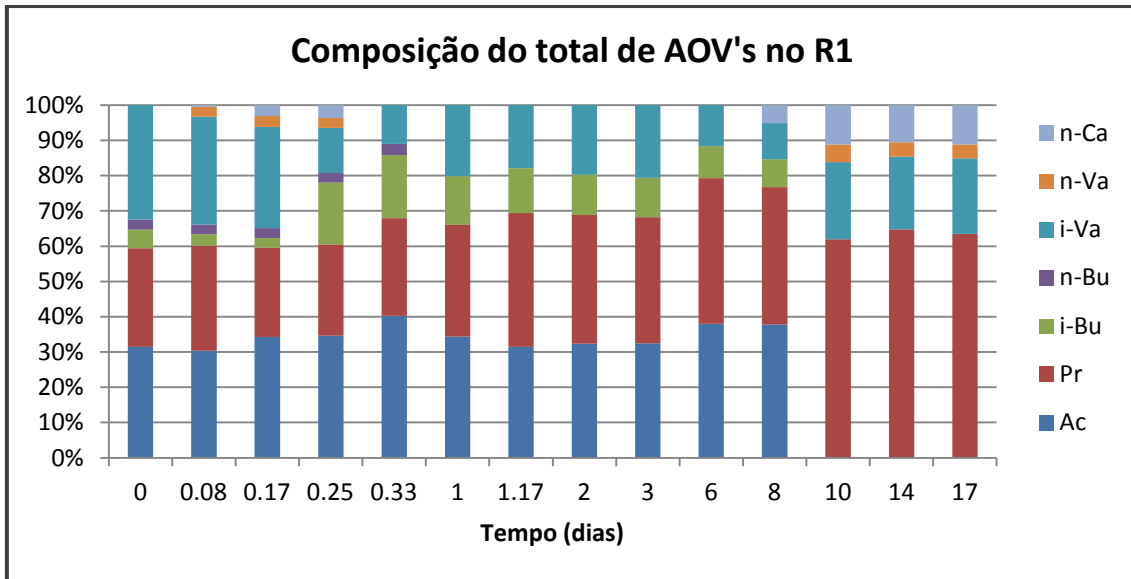


Figura 40- Composição do total de AOV's para o R1 (alk=0, F/M=2,19)

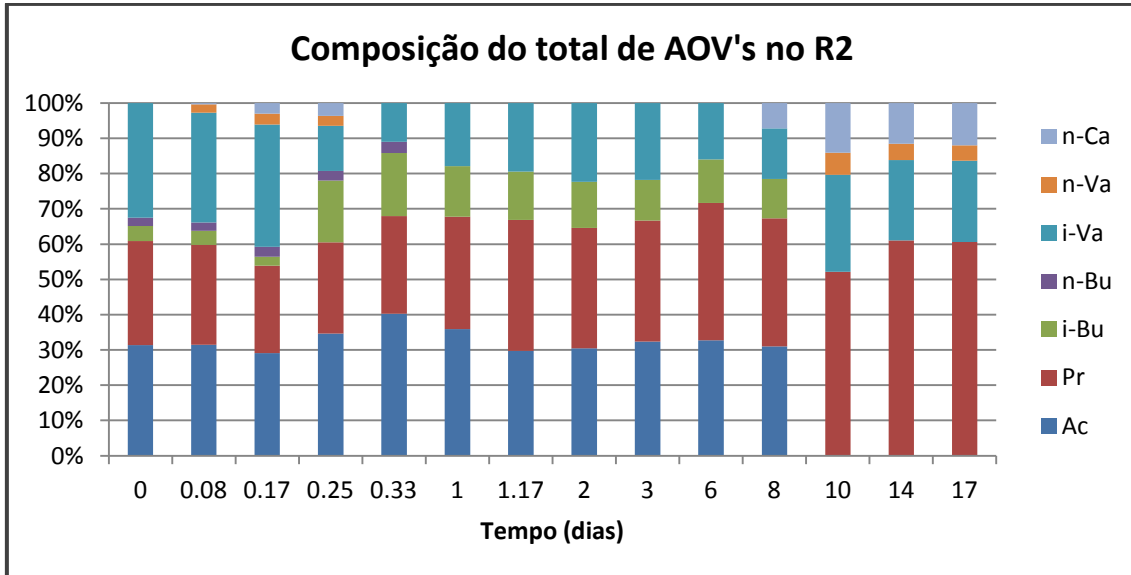


Figura 41- Composição do total de AOV's para o R2 (alk=2 g CaCO₃/L, F/M=2,19)

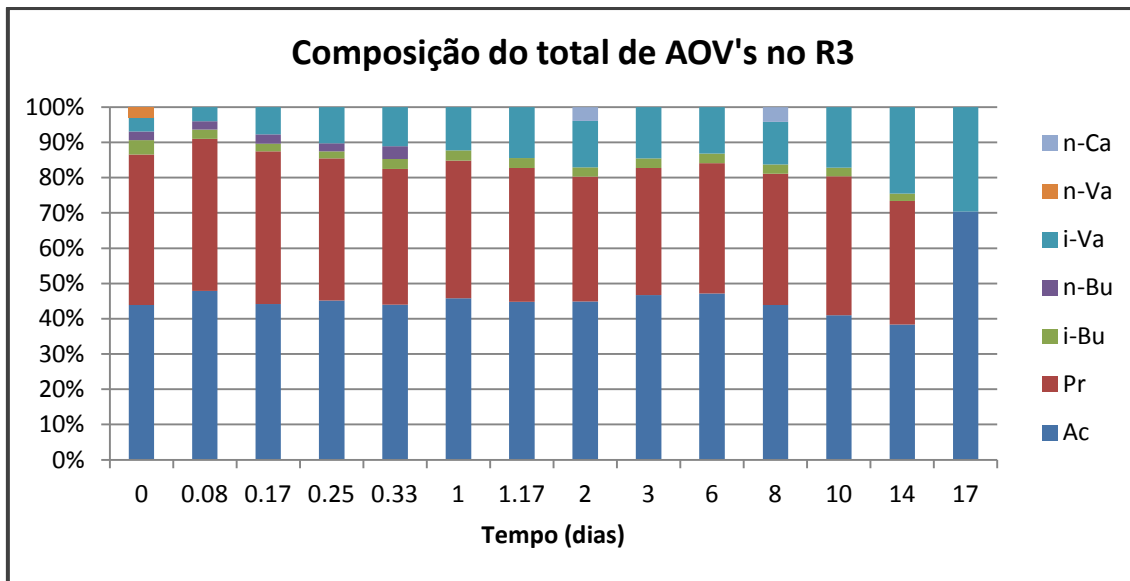


Figura 42- Composição do total de AOV's para o R3 (alk=5 g CaCO₃/L, F/M=2,19)

A composição do total de AOV's e a formação de cada ácido é semelhante nos três reatores. Ao longo do tempo de operação os ácidos que apresentam uma maior percentagem são o ácido acético, o ácido propiônico e o ácido i- valérico. Nos reatores R1 (alk=0, F/M=2,19) e R2 (alk=2 g CaCO₃/L, F/M=2,19) a partir do 8º dia o ácido acético deixa de se formar, passando a composição do total de AOV's a ser constituída maioritariamente pelo ácido propiônico, pelo i- valérico e pelo n-capróico. No reator R3 (alk=5 g CaCO₃/L, F/M=2,19) o ácido acético nunca deixa de se formar sendo que no final do ensaio é quando apresenta uma percentagem superior na composição do total de AOV's.

Relativamente à composição da mistura de AOV's adequada para a produção de biopolímeros com boas características termosplásticas (cerca de 70% de ácido acético e 30% de ácido propiônico), observando as figuras 40, 41 e 42 verifica-se que neste ensaio não são atingidas percentagens que se aproximem da composição adequada. No reator R3 (alk=5 gCaCO₃/L e F/M=2,19) é onde se obtêm valores mais próximos da composição da mistura de AOV's adequada para a produção de biopolímeros com boas características termosplásticas (cerca de 45% de ácido acético e 40% de ácido propiônico).

Em suma, pela tabela 19 e pelas figuras 34, 35 e 36, comparando os três reatores verifica-se que a alcalinidade favorece a formação de AOV's, pois o valor máximo do total de AOV's é proporcional ao aumento de alcalinidade nos reatores. Assim sendo o R3 (alk=5 gCaCO₃/L e F/M=2,19) é aquele que apresenta um valor máximo de total de AOV's superior. Conforme o 1º ensaio o ácido obtido com o valor mais alto de concentração é em todos os reatores o ácido acético. Também neste ensaio o valor máximo do total de AOV's é alcançado no início do ensaio para os três reatores.

Relativamente à produção de metano, neste ensaio também é igualmente proporcional ao aumento de alcalinidade.

Tabela 19- Resumo dos resultados obtidos no 2º ensaio

| Reator | CH ₄ Acumulado (mL) | Máximo do total de AOV's (mgAac/L) | Ácido com maior concentração (mgAac/L) | Tempo do máximo de AOV's (horas) |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|
| R1 | 35 | 232 | Acético-130 | 4 |
| R2 | 39 | 276 | Acético-143 | 2 |
| R3 | 195 | 290 | Acético- 179 | 6 |

6.3 3º ENSAIO

Neste ensaio a razão F/M foi a mais elevada, 4,7. A alcalinidade não sofreu alterações relativamente aos valores do ensaio anterior. As condições operacionais estão expostas na tabela seguinte, que traduz a matriz experimental deste ensaio.

Tabela 20- Matriz experimental do 3º ensaio

| | | Alk (g CaCO ₃ /L) | | |
|-----|-----|-------------------------------|----|----|
| | | 0 | 2 | 5 |
| F/M | 4,7 | R1 | R2 | R3 |

Como foi realizado para os outros ensaios, também para este ensaio foi utilizado um volume de biomassa adequado para que a concentração se aproxime do valor desejado, 0,8 g SSV/L. A biomassa utilizada para este ensaio é da mesma recolha que a do 2º ensaio. O substrato utilizado neste ensaio tinha características diferentes do utilizado no 1º e 2º ensaio pois pertencia a uma colheita diferente. Os valores da caracterização da biomassa e do substrato utilizados neste ensaio são apresentados na tabela 21.

O ensaio foi operado a uma temperatura de 37°C e o conteúdo inicial dos reatores está apresentado na tabela 22.

Tabela 21- Características do substrato e das lamas biológicas utilizadas no 3º ensaio (valores médios)

| Ensaio | Substrato | | | | Lamas Biológicas | |
|--------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|--------------|------------------|--------------|
| | CQO _{total} (g CQO/L) | CQO _{solúvel} (g CQO/L) | SST (g/L) | SSV (g/L) | SST (g/L) | SSV (g/L) |
| 1º | 4,01 | 2,73 | 0,88 | 0,77 | 20,02 | 14,40 |

Tabela 22- Conteúdo inicial dos reatores

| | Conteúdo inicial dos reatores | | |
|---------------------------------|-------------------------------|--------|--------|
| | R1 | R2 | R3 |
| Lamas Biológicas (mL) | 283,3 | 283,3 | 283,3 |
| Substrato (mL) | 4781,7 | 4781,7 | 4781,7 |
| Nutrientes (mL) | 15,3 | 15,3 | 15,3 |
| Solução alcalinidade (g) | 0,0 | 8,57 | 21,42 |
| H₂O (mL) | 19,7 | 19,7 | 19,7 |

Tal como foi efetuado para o 2º ensaio, neste 3º ensaio a alcalinidade também foi adicionada aos reatores na forma sólida, para não se alterar o volume reacional.

O 3º ensaio teve a durabilidade de 9 dias (216 horas). Analogamente aos outros dois ensaios, também para este foi registado o comportamento de cada reator ao longo do seu tempo de operação. Os resultados são apresentados de seguida analisando graficamente a evolução do CQO solúvel, do CQO total, do pH, da produção de metano e da concentração de AOV's.

6.3.1 Alcalinidade e razão F/M

A alcalinidade presente nos reatores para o 3º ensaio está exposta na tabela seguinte.

Tabela 23- Alcalinidade presente nos reatores para o 3º ensaio

| | Alcalinidade g CaCO ₃ /L | | |
|-----------------|-------------------------------------|------|------|
| | R1 | R2 | R3 |
| Objetivo | 0,0 | 2,0 | 5,0 |
| Início | 0,85 | 1,83 | 3,38 |
| Fim | 0,78 | 1,74 | 3,26 |

Analisando a tabela 23, verificamos que os valores para os reatores R1 ($\text{alk}=0$, $\text{F/M}=4,7$) e R3 ($\text{alk}=5 \text{ gCaCO}_3/\text{L}$, $\text{F/M}=4,7$) se afastam um pouco do valor objetivo. No reator R1 ($\text{alk}=5 \text{ gCaCO}_3/\text{L}$, $\text{F/M}=4,7$) deve-se igualmente ao facto enumerado nos anteriores ensaios, ou seja, o valor da alcalinidade não pode ser exatamente zero pois o substrato apresenta um valor de alcalinidade próximo de $2,6 \text{ g CaCO}_3/\text{L}$ (tabela 1). No reator R2 ($\text{alk}=2 \text{ gCaCO}_3/\text{L}$, $\text{F/M}=4,7$) é onde a alcalinidade se aproxima mais do valor objetivo. A alcalinidade final é para todos os reatores inferior à alcalinidade inicial.

Os valores referentes à razão F/M nos reatores para este ensaio vão ser apresentados na tabela 24.

Tabela 24- Valores da razão F/M nos reatores para o 3º ensaio

| | F/M (g CQO/g SSV) | | |
|-----------------|--------------------------|-----------|-----------|
| | R1 | R2 | R3 |
| Objetivo | 4,7 | | |
| Real | 3,19 | 2,97 | 2,96 |

Para este ensaio o valor da razão F/M foi inferior ao valor objetivo nos três reatores, sendo que é no R1 onde o F/M se aproxima mais do valor desejado.

6.3.2 CQO solúvel e CQO total

Na figura seguinte, pode-se observar os valores médios de CQO solúvel dos três reatores ao longo deste ensaio.

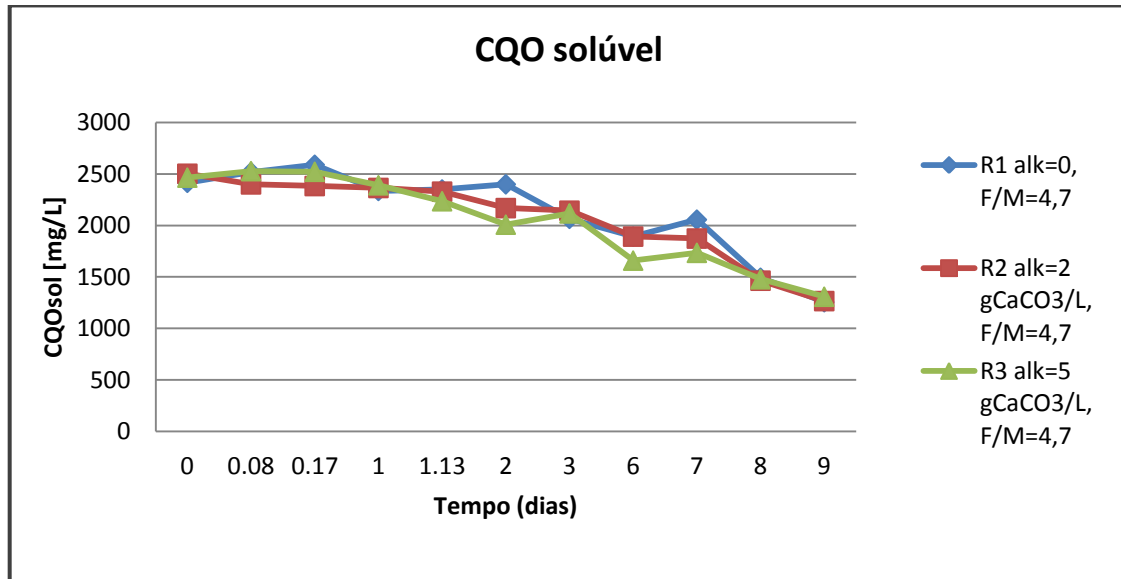


Figura 43- Valores de CQO solúvel ao longo do tempo de operação do 3º ensaio

Ao observar a figura 43 verifica-se que os três reatores apresentam um comportamento idêntico ao longo do tempo, assim como uma concentração semelhante. Inicialmente a concentração de CQO nos reatores encontrava-se entre 2400 mg/L e 2500 mg/L, sendo que no final a concentração diminuiu para cerca de 1300 mg/L nos três reatores. Relativamente à concentração de CQO total acontece o mesmo, ou seja, esta também diminuiu (figura 44). No início os reatores apresentavam um CQO total entre 4220 mg/L e os 4360 mg/L e no final esta concentração baixou para cerca de 3000 mg/L nos três reatores (figura 44). Apesar de o substrato pertencer a outra colheita, o comportamento do CQO é idêntico ao dos outros ensaios e por isso é igualmente biodegradável, apresentando uma biodegradabilidade ao fim de 9 dias de 30 % nos reatores R2 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=4,7) e R1 (alk=0 gCaCO₃/L, F/M=4,7) e de 29% no reator R3 (alk=5 gCaCO₃/L, F/M=4,7).

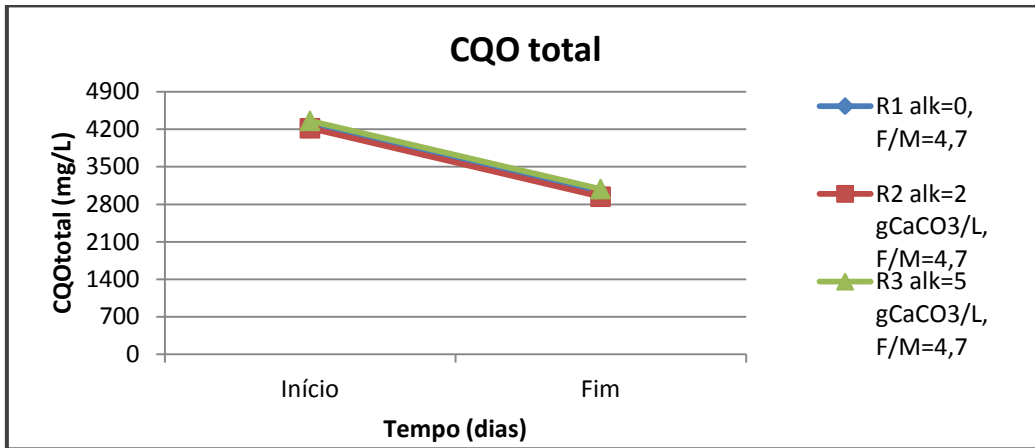


Figura 44- Valores de CQO total no início e no fim do 3º ensaio

6.3.3 pH

O pH inicial não sofreu nenhum tipo de ajustamento. O seu valor corresponde à amostra retirada logo após o conteúdo dos reatores ser borbulhado com azoto (0 horas). Na figura seguinte pode-se observar a variação do pH ao longo dos 9 dias de operação deste ensaio.

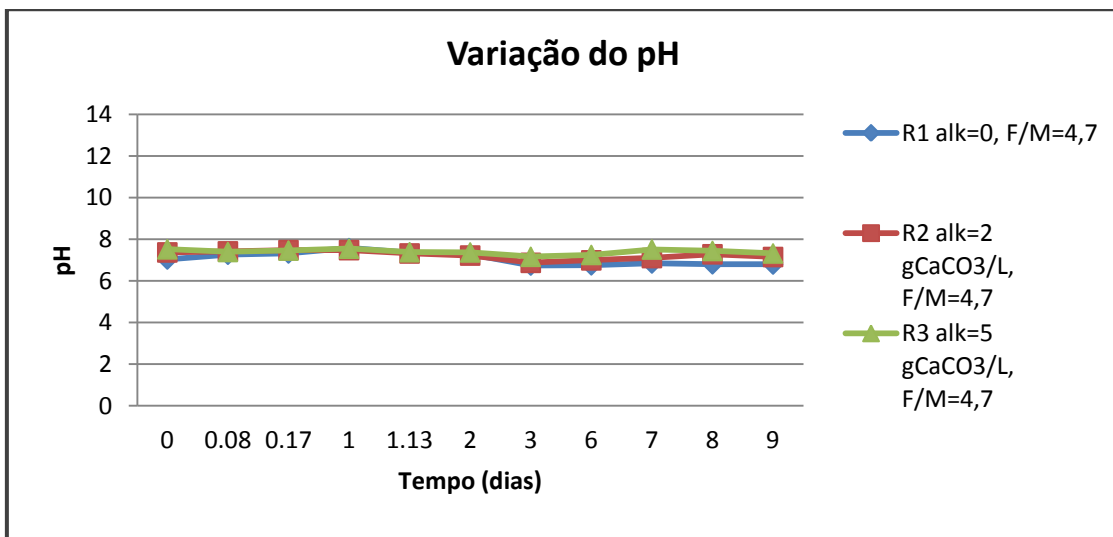


Figura 45- Variação do pH ao longo do tempo de operação do 3º ensaio.

Ao observar a figura 45 pode-se verificar que o pH não sofreu grandes oscilações, no entanto em todos os reatores o seu valor final é inferior ao valor inicial. É no R1 (alk=0, F/M=4,7) que o valor de pH apresenta uma descida maior (7,03 para 6,79), por outro lado o R3 (alk=5 gCaCO₃/L, F/M=4,7) é aquele que apresenta uma descida menos acentuada (7,52 para 7,32). No 3º dia de operação foi quando o pH, nos três reatores, apresentou o valor mais baixo.

6.3.4 Produção de metano

A quantidade de metano (CH₄) produzida nos três reatores está apresentada no gráfico da figura seguinte.

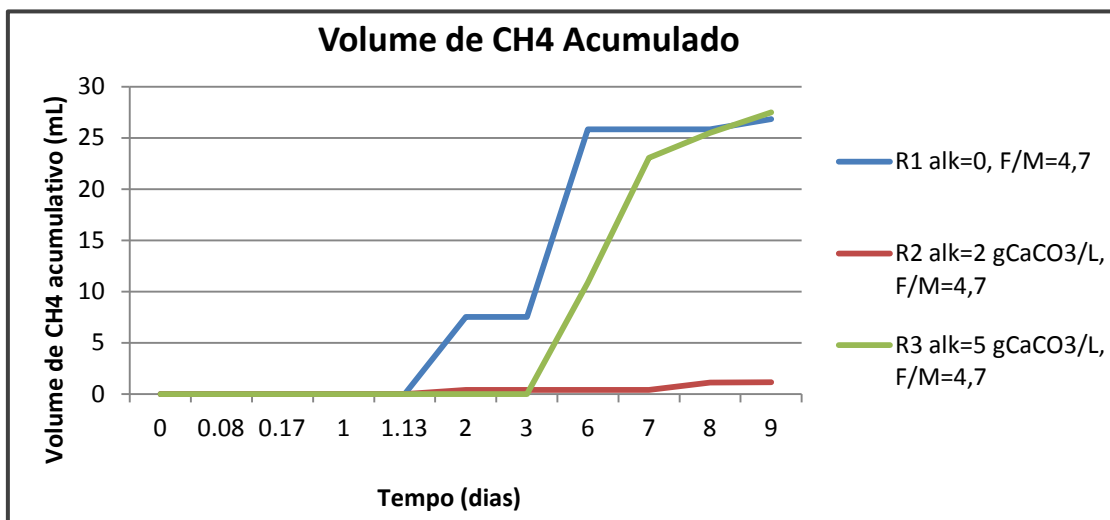


Figura 46- Produção acumulativa de metano para os reatores R1 (alk=0, F/M=4,7), R2 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=4,7) e R3 (alk=5 gCaCO₃/L, F/M=4,7)

Pela análise da figura 46 verifica-se que o reator R2 (alk=2 gCaCO₃, F/M=4,7) praticamente não produz metano ao longo de todo o ensaio. O reator R1 (alk=0, F/M=4,7) até ao 1º dia (27 horas) não apresenta produção de metano, no entanto a partir desse dia começou a produzir e no fim do ensaio apresentava um volume de 26,8 mL de CH₄

acumulado. A produção de CH₄ no R3 (alk=5 gCaCO₃, F/M=4,7) começou no 6º dia e no final apresentava um volume de 27,5 mL de CH₄ acumulado. Analisando os resultados deste parâmetro, mais concretamente o valor obtido para o R2 (alk=2 gCaCO₃, F/M=4,7), podemos supor que existiu um erro experimental, que pode ser explicado pela existência de uma fuga na instalação de medição deste parâmetro.

6.3.5 Evolução temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV's)

Na figura 47 está representada a evolução temporal da concentração de AOV's correspondente ao reator R1 (alk=0, F/M=4,7).

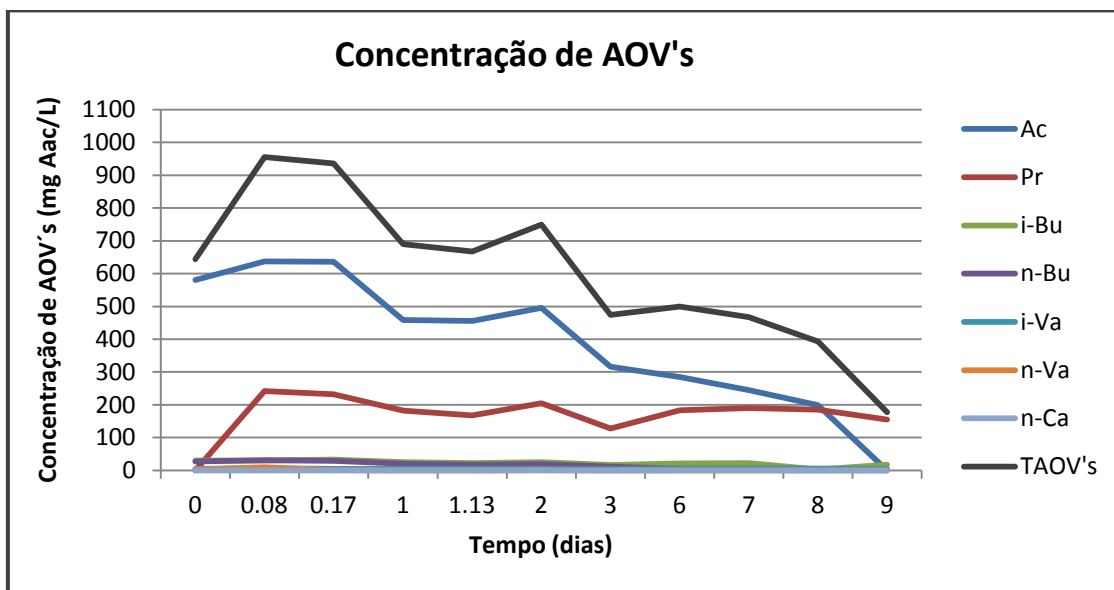


Figura 47- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R1 (alk=0 e F/M=4,7)

Através da observação da figura 47 verifica-se que no reator R1 (alk=0, F/M=4,7) se destacam claramente o ácido acético e o ácido propiônico. O ácido acético é aquele que apresenta uma concentração superior atingindo a concentração máxima de 637 mgAac/L. A concentração total de AOV's produzidos atinge o seu máximo de 955 mgAac/L no dia zero, às 2 horas.

Na figura 48 está representada a evolução temporal da concentração de AOV's relativa ao R2 (alk=2 gCaCO₃/L, F/M=4,7).

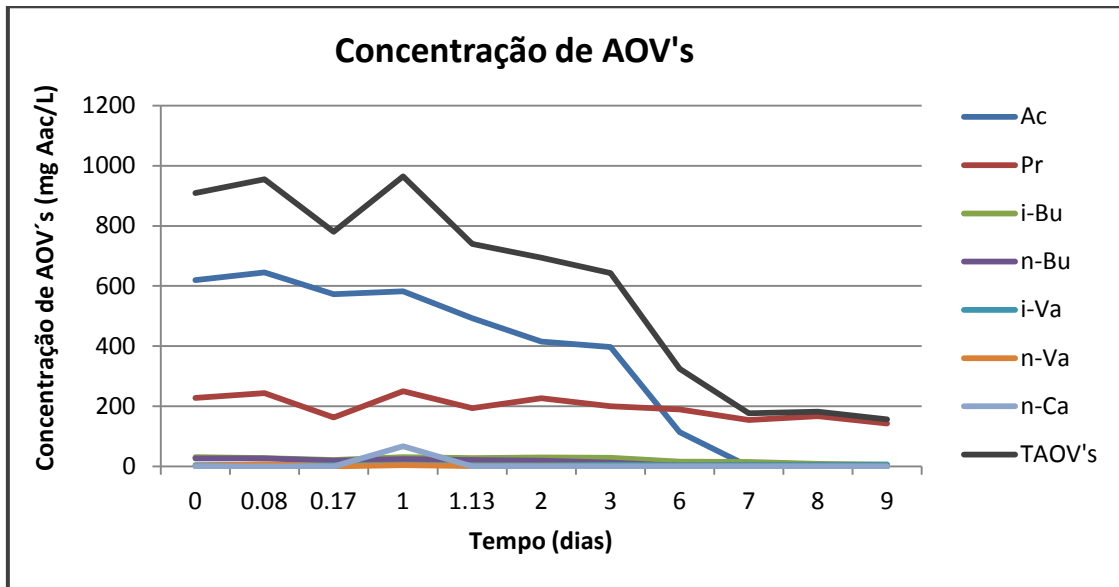


Figura 48- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R2 (alk=2 gCaCO₃/L e F/M=4,7)

Ao analisar a figura 48 verifica-se que no reator R2 (alk= 2 gCaCO₃/L e F/M=1,4) foram detetados alguns AOV's onde se destacam o ácido acético e o ácido propiónico com concentrações máximas de 582 mgAac/L e 250 mgAac/L respetivamente. A concentração total de AOV's atinge o seu máximo de 965 mgAac/L no 1º dia, às 24 horas.

Na figura 49 está representada a evolução temporal da concentração de AOV's correspondente ao R3 (alk=5 gCaCO₃/L, F/M=4,7).

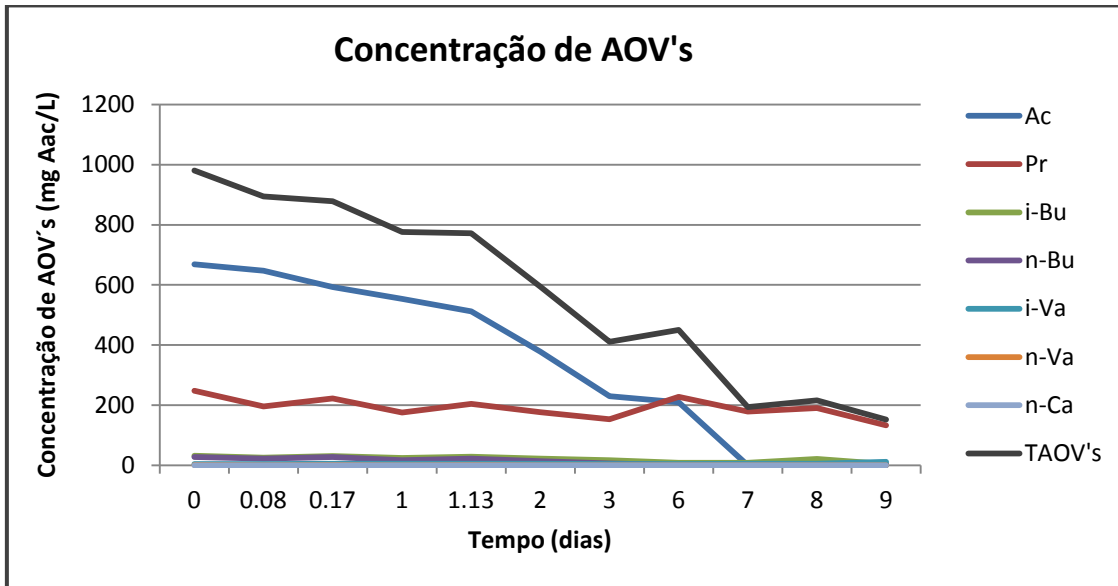


Figura 49- Evolução temporal da concentração de AOV's no reator R3 (alk=5 gCaCO₃/L e F/M=4,7)

Através da análise da figura 49 verifica-se que no R3 (alk=5 gCaCO₃/L e F/M=4,7) existe uma superioridade na formação de dois ácidos: o ácido acético e o ácido propiônico. O ácido acético apresenta uma concentração máxima de 668 mgAac/L e o ácido propiônico 248 mgAac/L. A concentração total de AOV's atinge o seu máximo de 980 mgAac/L no dia zero, às 0 horas.

6.3.6 Relação entre CQO solúvel, pH e total de AOV's

Na figura 50 está representada a evolução temporal da concentração de CQO solúvel, juntamente com a concentração total de AOV's e com o pH no R1 (alk=0, F/M=4,7).

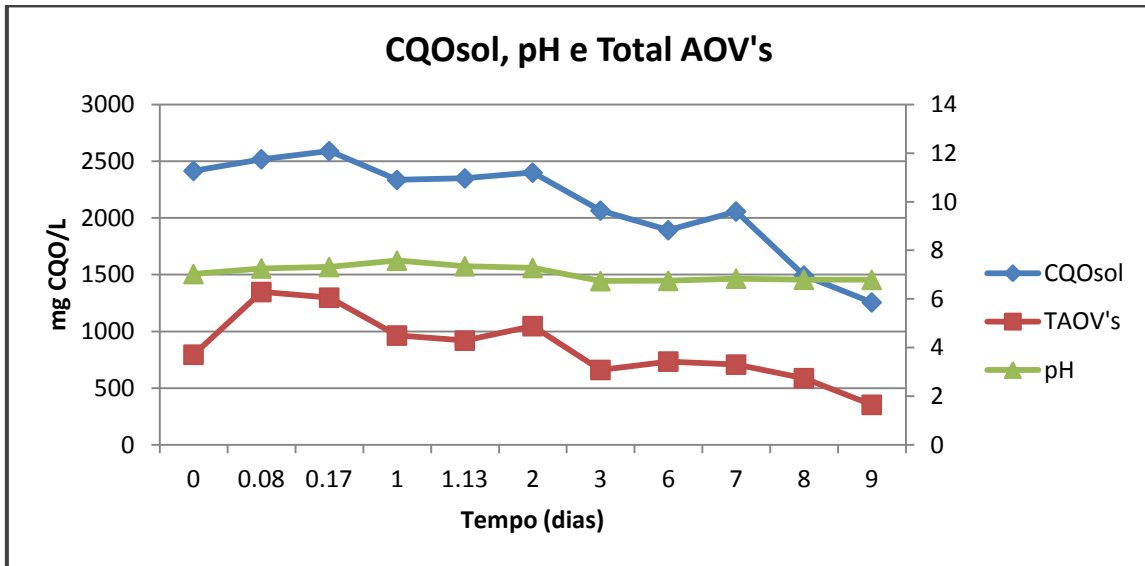


Figura 50- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R1 (alk=0, F/M=4,7)

Observando a figura 50 verifica-se que o perfil da concentração total de AOV's e o perfil da concentração de CQO solúvel são semelhantes. Quanto ao pH e à sua relação com a concentração total de AOV's, não se pode concluir nada pois o pH é constante ao longo do tempo.

Na figura 51 está representada a evolução temporal da concentração de CQO solúvel, juntamente com a concentração total de AOV's e com o pH no R2 (alk=2 g CaCO₃/L, F/M=4,7).

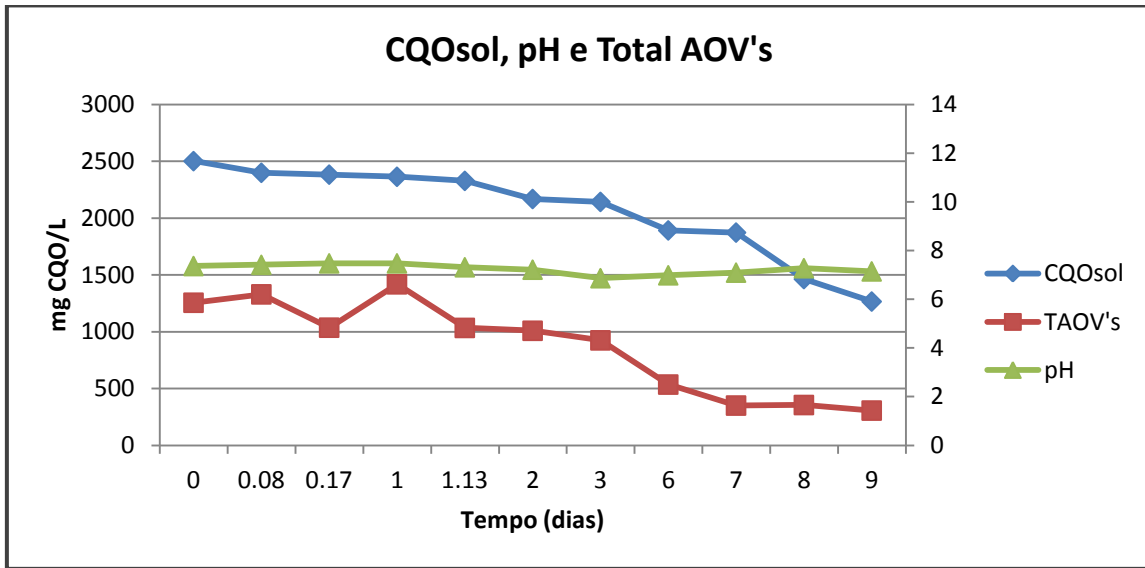


Figura 51- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R2 (alk=2 g CaCO₃/L, F/M=4,7)

Ao analisar a figura 51 verifica-se que o pH se mantém constante ao longo do tempo. Sendo assim, nada se pode concluir sobre a relação deste parâmetro com a formação de AOV's.

Na figura 52 está representada a evolução temporal da concentração de CQO solúvel, juntamente com a concentração total de AOV's e com o pH no R3 (alk=5 g CaCO₃/L, F/M=4,7).

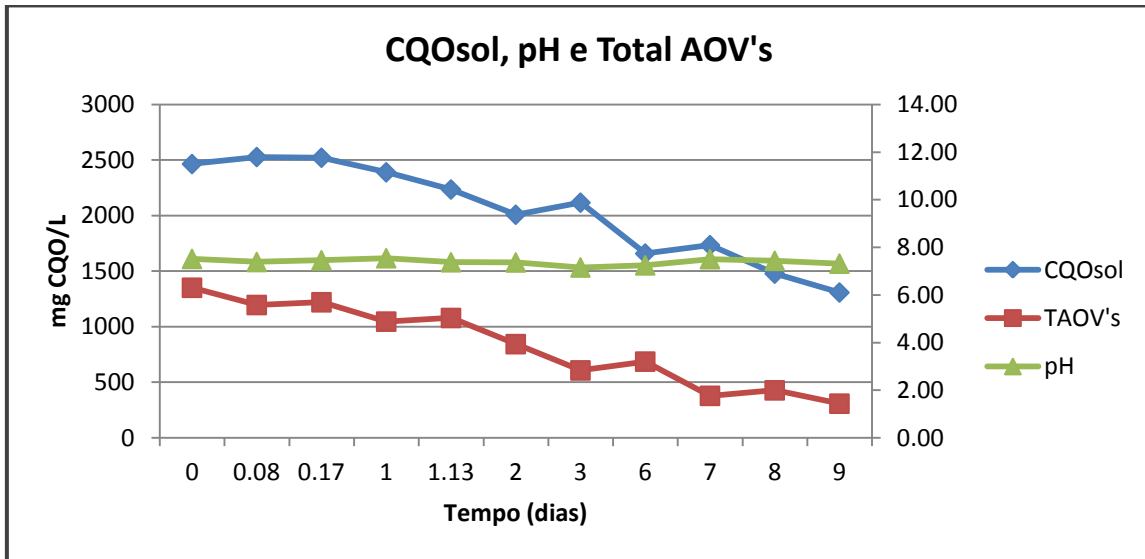


Figura 52- Evolução temporal da concentração de CQO solúvel, do pH e da concentração total AOV's no reator R3 (alk=5 g CaCO₃/L, F/M=4,7)

Ao analisar a figura 52 verifica-se que o perfil da concentração total de AOV's vai descendo ao longo do tempo de operação do ensaio. Quanto à relação do pH com a formação de AOV's não se pode concluir nada pois o pH é constante ao longo do tempo.

6.3.7 Composição do total de AOV's

Para verificar qual dos ácidos contribuiu maioritariamente para o total de AOV's e ainda para analisar a formação de cada ácido ao longo do tempo de operação do ensaio, apresenta-se nas figuras 53, 54 e 55 a composição do total de AOV's em percentagem nos três reatores utilizados neste ensaio.

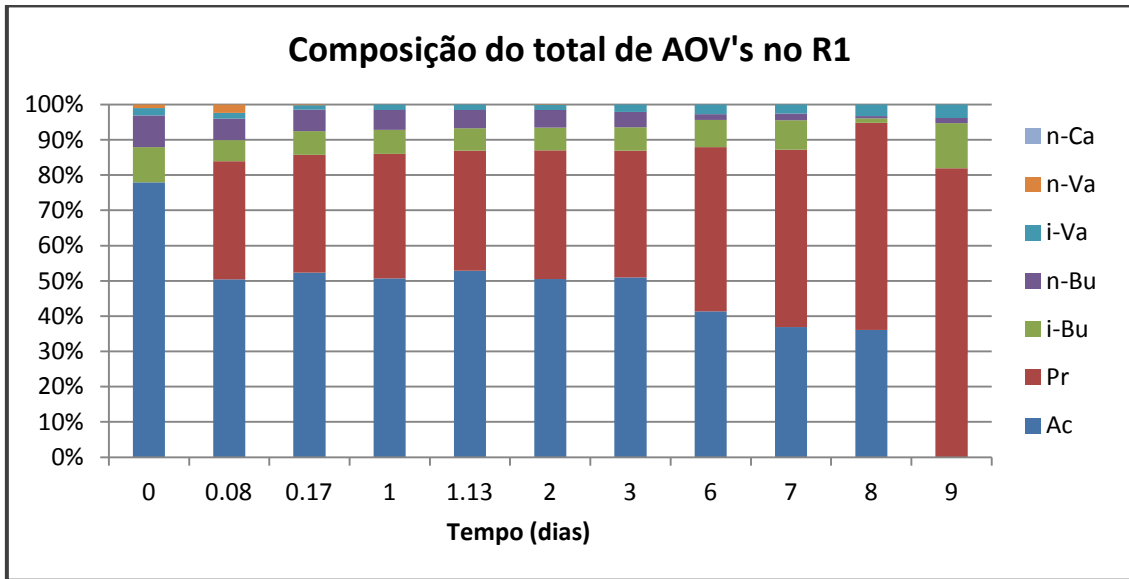


Figura 53- Composição do total de AOV's para o R1 (alk=0, F/M=4,7)

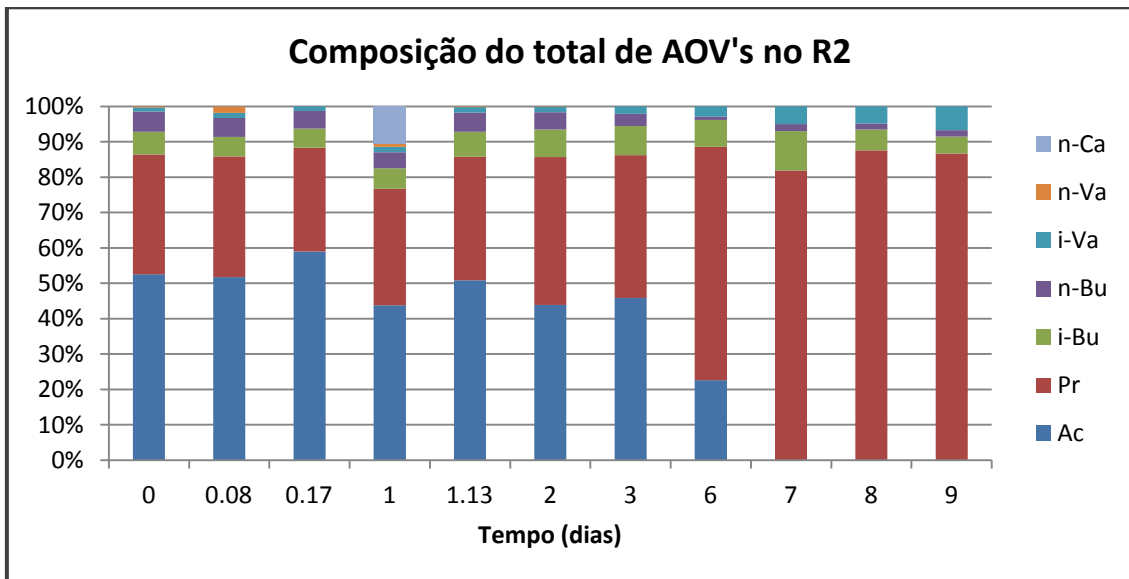


Figura 54- Composição do total de AOV's para o R2 (alk=2 g CaCO₃/L, F/M=4,7)

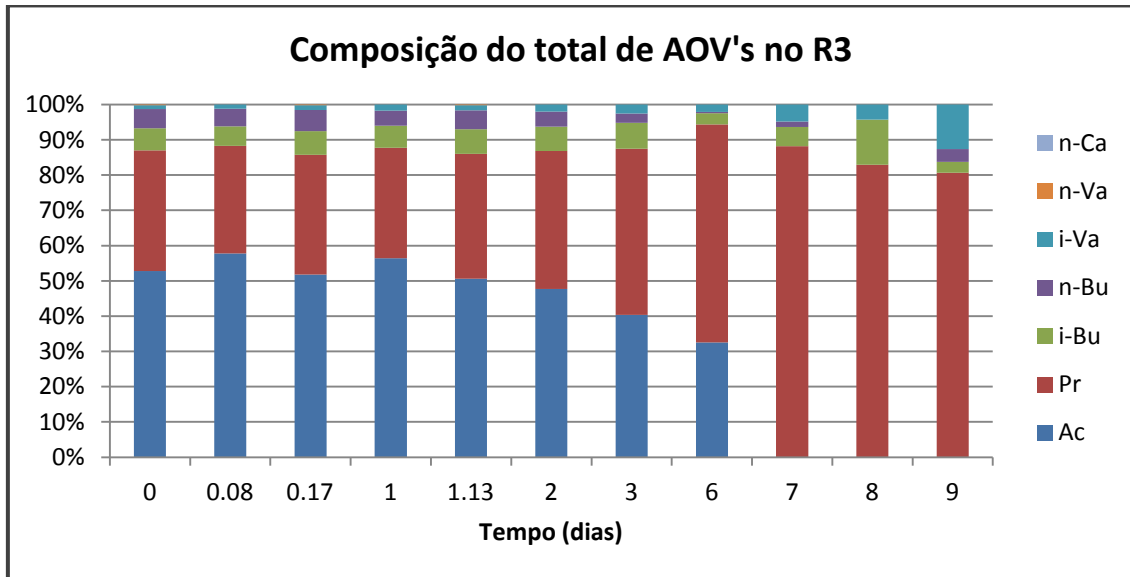


Figura 55- Composição do total de AOV's para o R3 (alk=5 g CaCO₃/L, F/M=4,7)

A composição do total de AOV's e o comportamento da formação de cada ácido é idêntica nos três reatores. Ao longo do tempo de operação o ácido acético e o ácido propiônico são aqueles que apresentam uma maior percentagem na composição do total de AOV's. Ao longo do tempo de operação o valor da percentagem do ácido acético vai diminuindo enquanto que a do ácido propiônico vai aumentando. No fim do ensaio o ácido acético deixa de se formar, sendo que o ácido propiônico passa a atingir valores de concentração na composição do total de AOV's na ordem dos 80 %.

Analisando as figuras 53, 54 e 55 verifica-se, para os três reatores, que é no início do ensaio que são atingidas percentagens mais próximas da composição da mistura de AOV's adequada para a produção de biopolímeros com boas características termosplásticas. Foram obtidas percentagens de ácido acético de cerca de 50 % e de aproximadamente 30% para o ácido propiônico.

Em suma, pela tabela 25 e pelas figuras 47, 48 e 49 comparando os três reatores constata-se que o seu comportamento é semelhante ao que aconteceu no anterior ensaio, ou seja, a alcalinidade favorece a formação de AOV's, pois o valor máximo do total de AOV's é proporcional ao aumento de alcalinidade nos reatores. Então o R3 (alk=5 gCaCO₃/L e F/M=4,7) é aquele que exhibe um valor máximo de total de AOV's superior. Também neste ensaio o ácido acético foi o ácido que apresentou uma concentração superior em todos os reatores. Tal como aconteceu nos outros dois ensaios o máximo da concentração de AOV's foi alcançada no início do ensaio.

Relativamente à produção de metano, esta é superior no reator que possui a alcalinidade mais alta (R3, alk=5 gCaCO₃/L).

Tabela 25- Resumo dos resultados obtidos no 3º ensaio

| Reator | CH ₄ Acumulado (mL) | Máximo do total de AOV's (mgAac/L) | Ácido com maior concentração (mgAac/L) | Tempo do máximo de AOV's (horas) |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|
| R1 | 26,8 | 955 | Acético-637 | 2 |
| R2 | 1,2 | 965 | Acético-582 | 24 |
| R3 | 27,5 | 980 | Acético-668 | 0 |

6.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na figura 56 apresenta-se a produção total de metano para ambos os reatores, em função da razão F/M aplicada em cada ensaio.

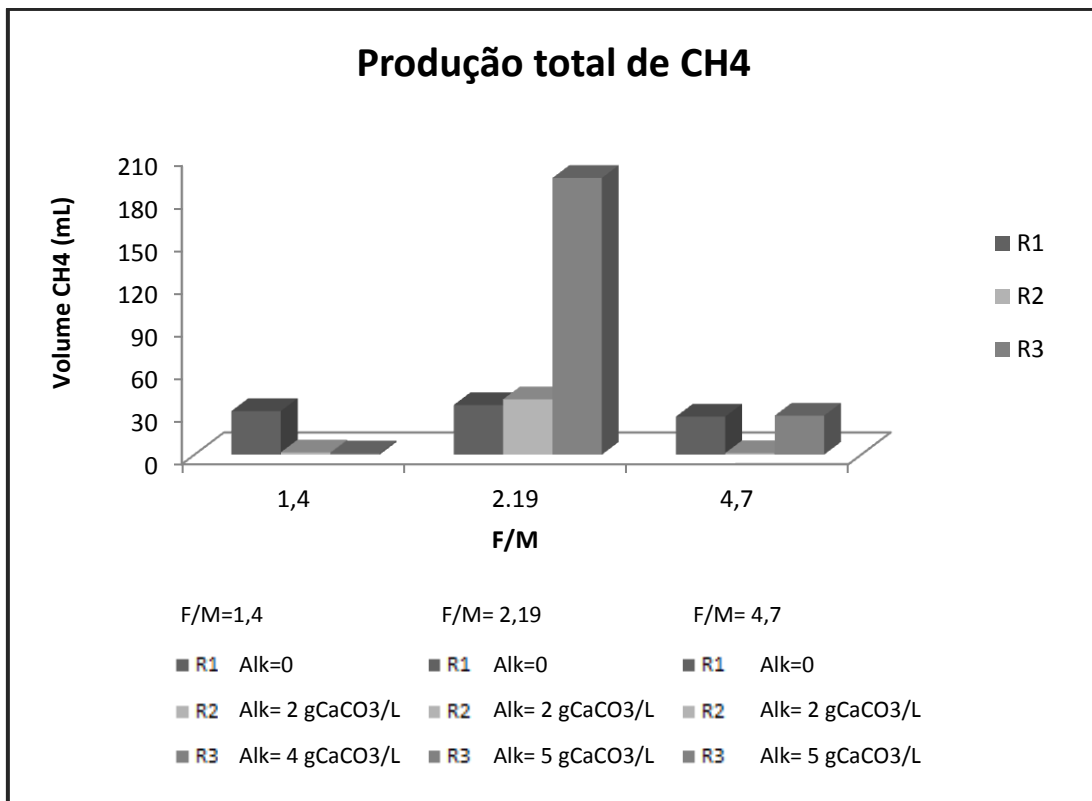


Figura 56- Produção total de metano nos reatores R1, R2 e R3 em função da razão F/M aplicada em cada ensaio

Como já foi referido anteriormente, ao analisar os resultados da produção total de metano, podemos supor que existiu um problema relacionado com a medição deste parâmetro. Este problema está relacionado com um erro experimental, nomeadamente com uma possível existência de uma fuga na instalação que servia de medição deste parâmetro. Contudo, analisando os dados da figura 56 verificamos que o volume de CH₄

produzido pelos reatores foi baixo. O volume máximo de CH₄ produzido verificou-se no 2º ensaio, no reator R3 com uma razão F/M de 2,19 e uma alcalinidade de 4 g CaCO₃/L, com aproximadamente 200 mL.

Relativamente à influência da alcalinidade na produção de CH₄, e observando apenas os valores do 2º ensaio, verifica-se que a produção de CH₄ é proporcional ao aumento de alcalinidade.

Na figura 57 são apresentados os valores da conversão de CQO adicionado a CH₄, também para todos os reatores, em função da razão F/M aplicada em casa ensaio.

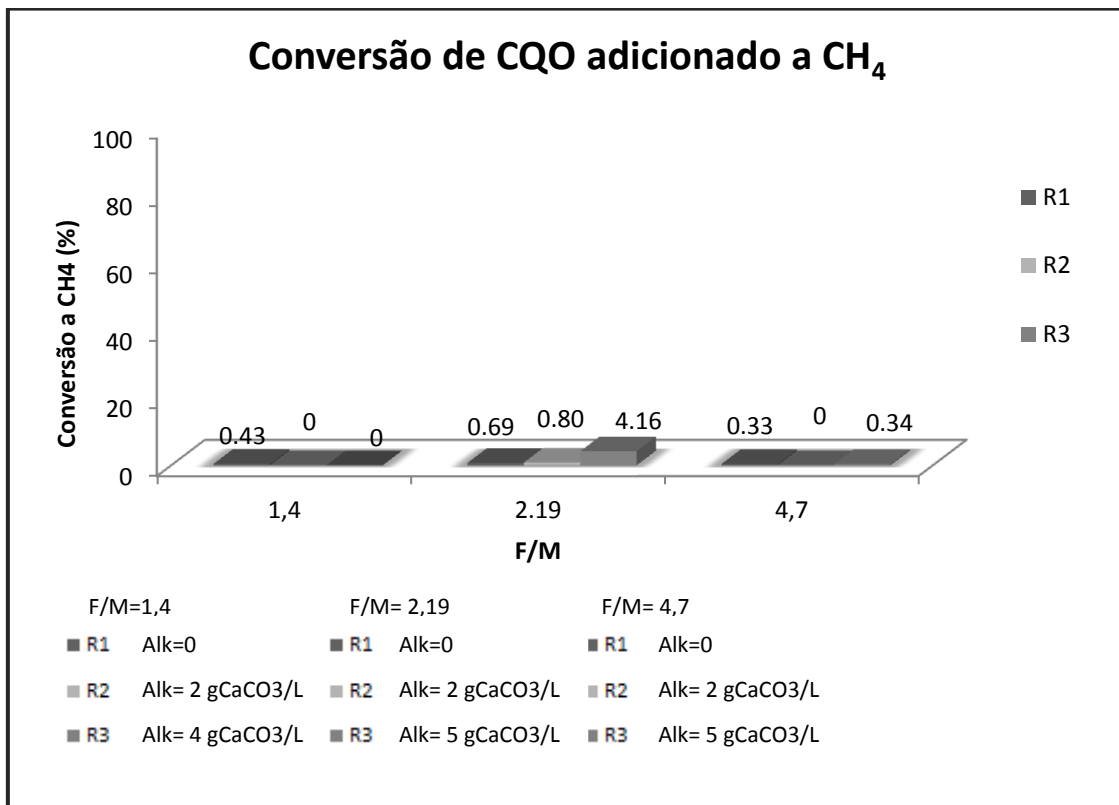


Figura 57- Conversão de CQO adicionado a CH₄ nos reatores R1, R2 e R3 em função da razão F/M aplicada em cada ensaio

Analisando a figura 57 verifica-se que a conversão de CQO adicionado a CH_4 é muito baixa para todos os reatores. Tal facto está diretamente relacionado com o problema referido anteriormente relativo com a medição deste parâmetro. Destaca-se a conversão obtida no 2º ensaio, no reator R3 com uma razão F/M de 2,19 e uma alcalinidade de 4 g CaCO_3/L , com uma conversão de cerca 4%.

Na figura 58 são apresentados os valores da conversão de CQO removido a CH_4 , também para todos os reatores, em função da razão F/M aplicada em casa ensaio.

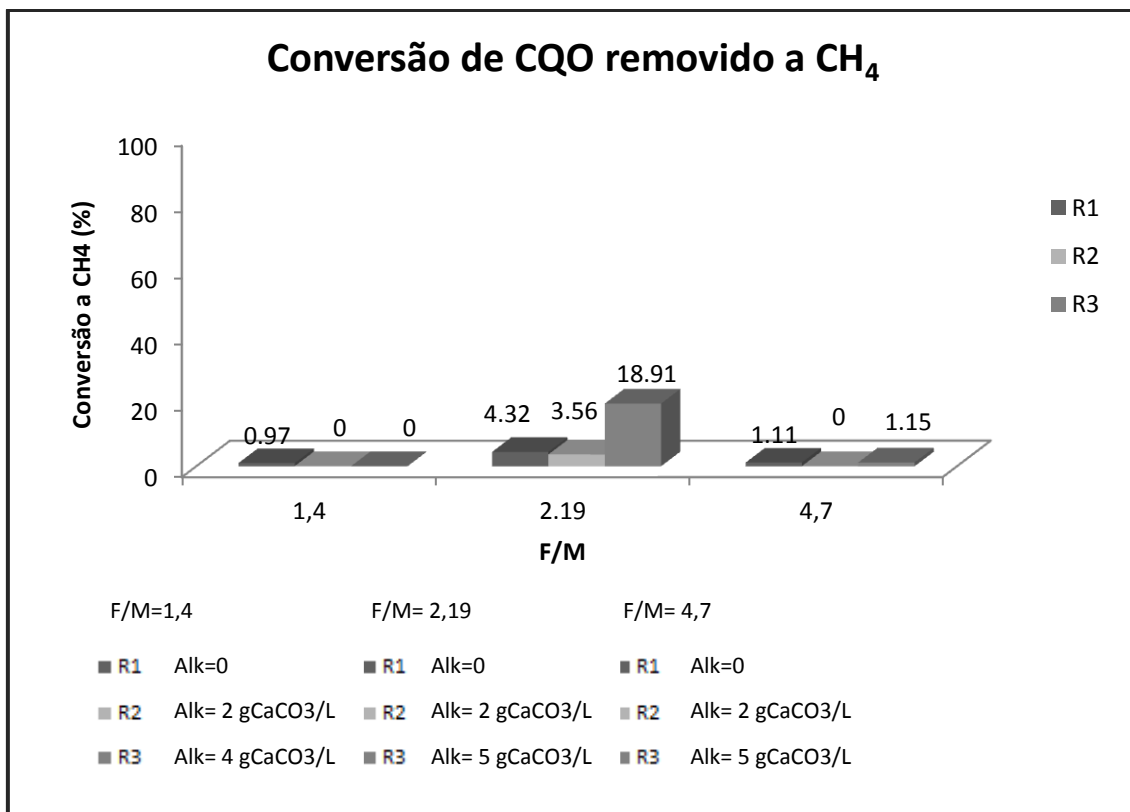


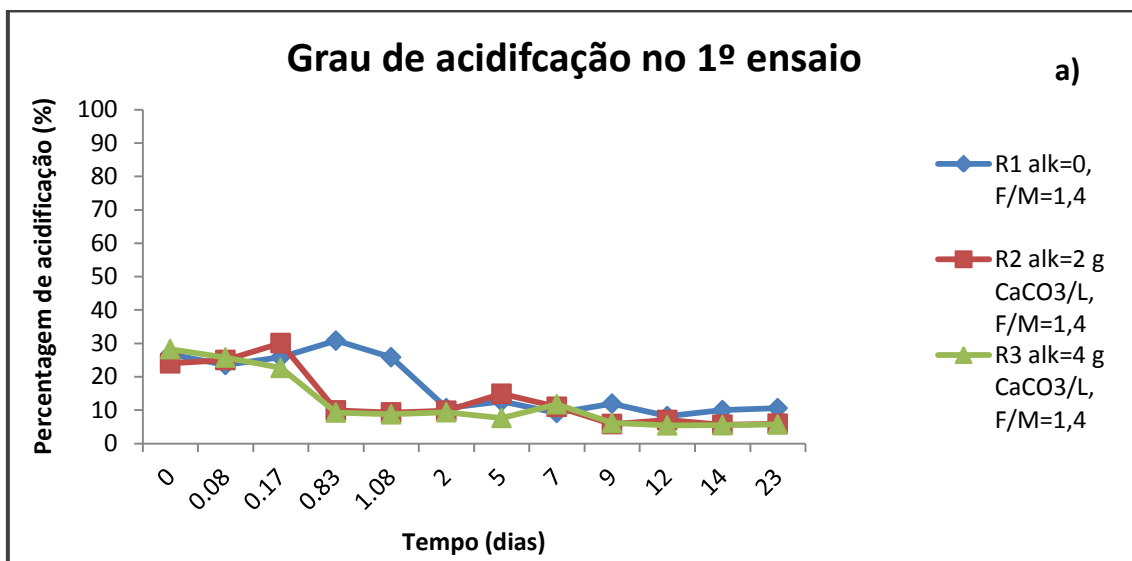
Figura 58- Conversão de CQO removido a CH_4 nos reatores R1, R2 e R3 em função da razão F/M aplicada em cada ensaio

Analisando a figura 58, verifica-se que para a razão F/M de 1,4 e 4,7, a conversão de CQO removido a CH_4 é baixa, pois como foi referido anteriormente, ocorreu um erro na medição do CH_4 . No entanto, no 2º ensaio para a razão F/M de 2,19, verifica-se que a

conversão de CQO removido a CH_4 é mais elevada do que para os restantes ensaios, destacando-se o reator R3 ($\text{alk} = 4 \text{ g CaCO}_3/\text{L}$) com uma percentagem de conversão de aproximadamente 19 %.

6.4.1 Grau de acidificação

Nos gráficos da figura 59 apresentam-se os valores do grau de acidificação, ou seja os valores de conversão de CQO a AOV's (%) ao longo de cada ensaio, para os três reatores. O grau de acidificação foi calculado através da conversão de cada ácido a unidades de CQO e dividindo pelo CQO total inicial presente em cada reator.



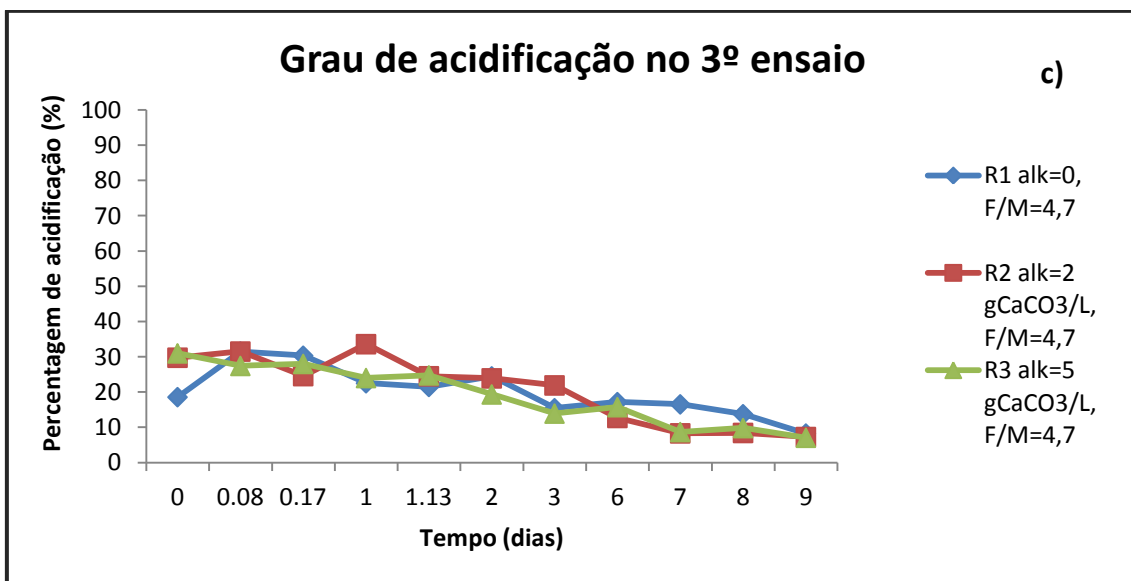
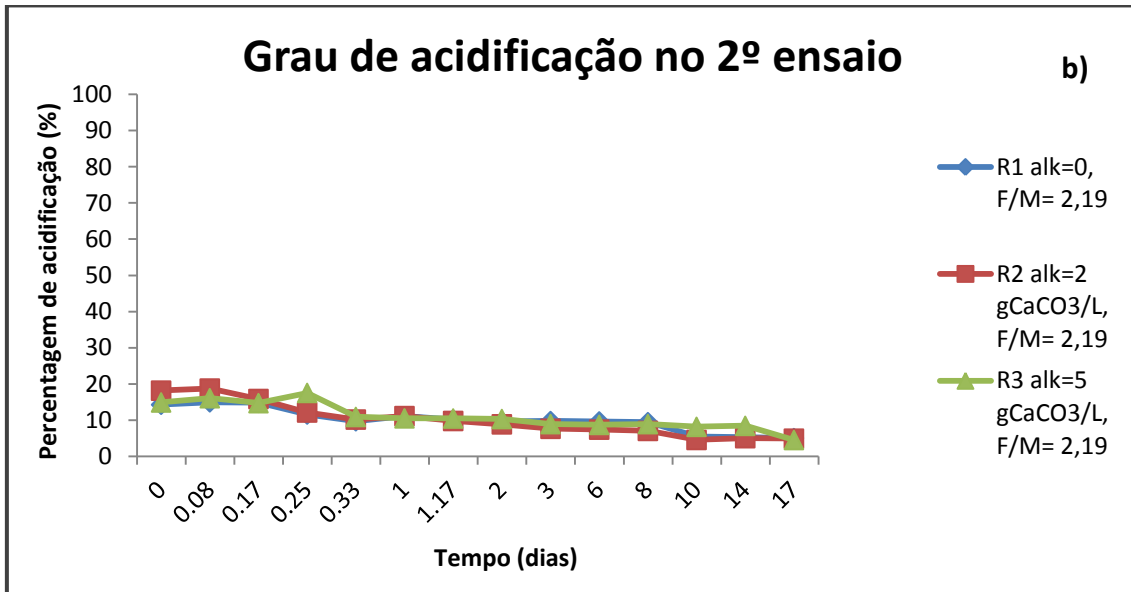


Figura 59- Grau de acidificação ao longo de cada ensaio para os três reatores. Legenda: **a)** 1º ensaio F/M= 1,4, R1 alk=0 e pHinicial= 5,5, R2 alk= 2 gCaCO₃/L, R3 alk= 4 gCaCO₃/L; **b)** 2º ensaio F/M= 2,19, R1 alk=0, R2 alk= 2 gCaCO₃/L, R3 alk= 5 gCaCO₃/L; **c)** 3º ensaio F/M= 4,7, R1 alk=0, R2 alk= 2 gCaCO₃/L, R3 alk= 5 gCaCO₃/L.

Analisando a figura 59 verificamos que o grau de acidificação é relativamente baixo para todos os ensaios, ou seja, para todas as razões F/M aplicadas. No entanto, verificou-se que o grau de acidificação apresentando para a razão F/M de 4,7 (3º ensaio)

era superior em relação ao grau de acidificação apresentado para as outras razões F/M. Assim, para a razão F/M de 4,7, 3º ensaio, o grau de acidificação apresentado era de cerca de 33% (gráfico c)). Para a razão F/M de 1,4 aplicada ao 1º ensaio, também se verificou um grau de acidificação na ordem dos 30% (gráfico a)). No entanto o grau de acidificação para a razão F/M de 4,7 apresenta-se mais constante ao longo do ensaio do que o grau de acidificação para a razão F/M de 1,4. Para a razão F/M de 2,19 aplicada ao 2º ensaio, verifica-se um grau de acidificação inferior, na ordem dos 18% (gráfico b)). Para todas as razões F/M aplicadas, verifica-se que o grau de acidificação inicial é superior no início e que diminui no final do ensaio.

Analisando os valores da tabela 26 relativos a estudos já realizados para a produção de AOV's e/ou a sua utilização para produzir produtos de valor, utilizando diferentes substratos, verifica-se o que o grau de acidificação obtido neste trabalho é inferior aos graus de acidificação apresentados na tabela 26.

Tabela 26- Estudos da produção de AOV's, e/ou a sua utilização para produzir produtos de valor

| Substrato | Grau de acidificação (%) | Referência |
|--|---------------------------------|--------------------------------|
| Efluente indústria de laticínios | 67 | Bengtsson <i>et al.</i> , 2008 |
| Efluente indústria de pasta e papel 1 | 66 | Bengtsson <i>et al.</i> , 2008 |
| Efluente indústria de pasta e papel 2 | 56 | Bengtsson <i>et al.</i> , 2008 |
| Efluente indústria de pasta e papel 3 | 55 | Bengtsson <i>et al.</i> , 2008 |

6.4.2 Conversão global a AOV's (%)

Na figura 60 apresentam-se os valores de conversão global de CQO adicionado a AOV's, em percentagem, no fim de cada ensaio para todos os reatores operados em função da razão F/M aplicada. Esta conversão global de CQO a AOV's no final de cada ensaio é constituída pela percentagem total de AOV's existentes no reator nesse momento e pela percentagem de CH₄ formado.

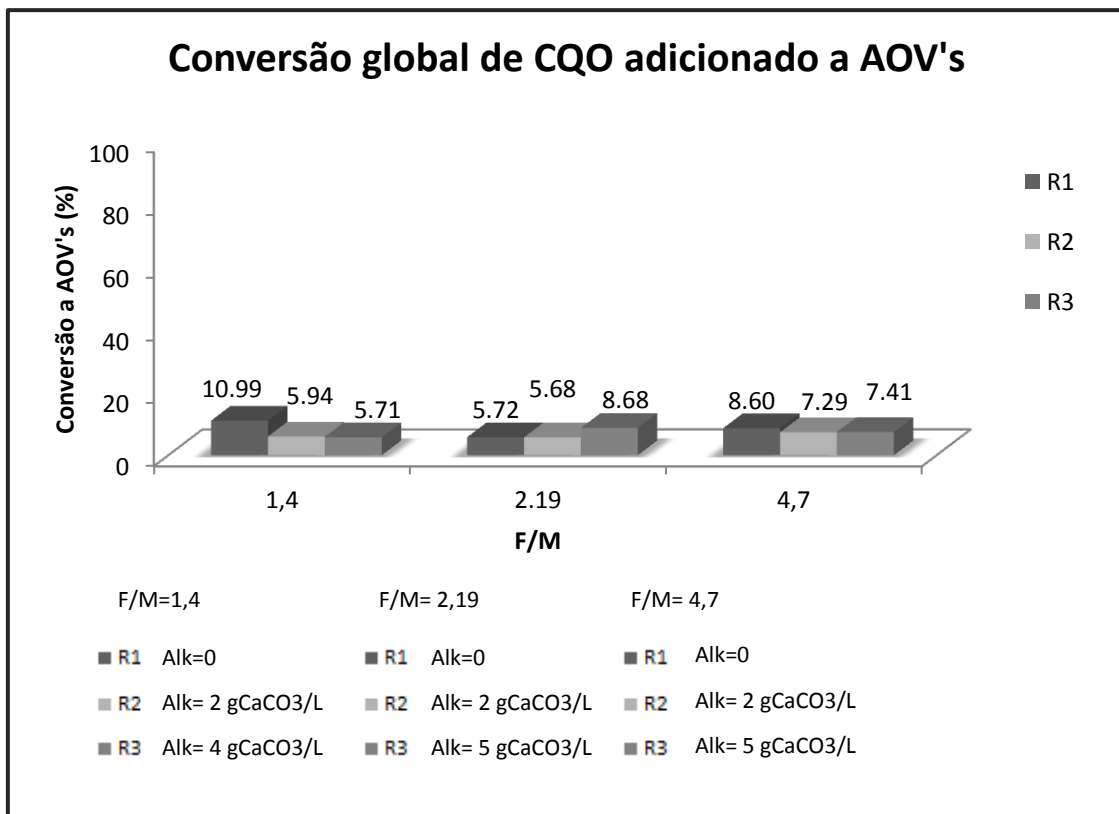


Figura 60- Conversão global de CQO adicionado a AOV's (%) no fim de cada ensaio, para os reatores em função da razão F/M aplicada

Na figura 60 observa-se que a conversão global de CQO adicionado a AOV's é baixa, sendo sempre inferior a 12%. Tal facto está relacionado com o erro ocorrido na medição do CH₄, referido anteriormente. Assim não é possível concluir nada no que diz respeito à influência da alcalinidade e da razão F/M na conversão global de AOV's.

Na figura 61 apresentam-se os valores de conversão global de CQO removido a AOV's em percentagem, no fim de cada ensaio para todos os reatores operados em função da razão F/M aplicada.

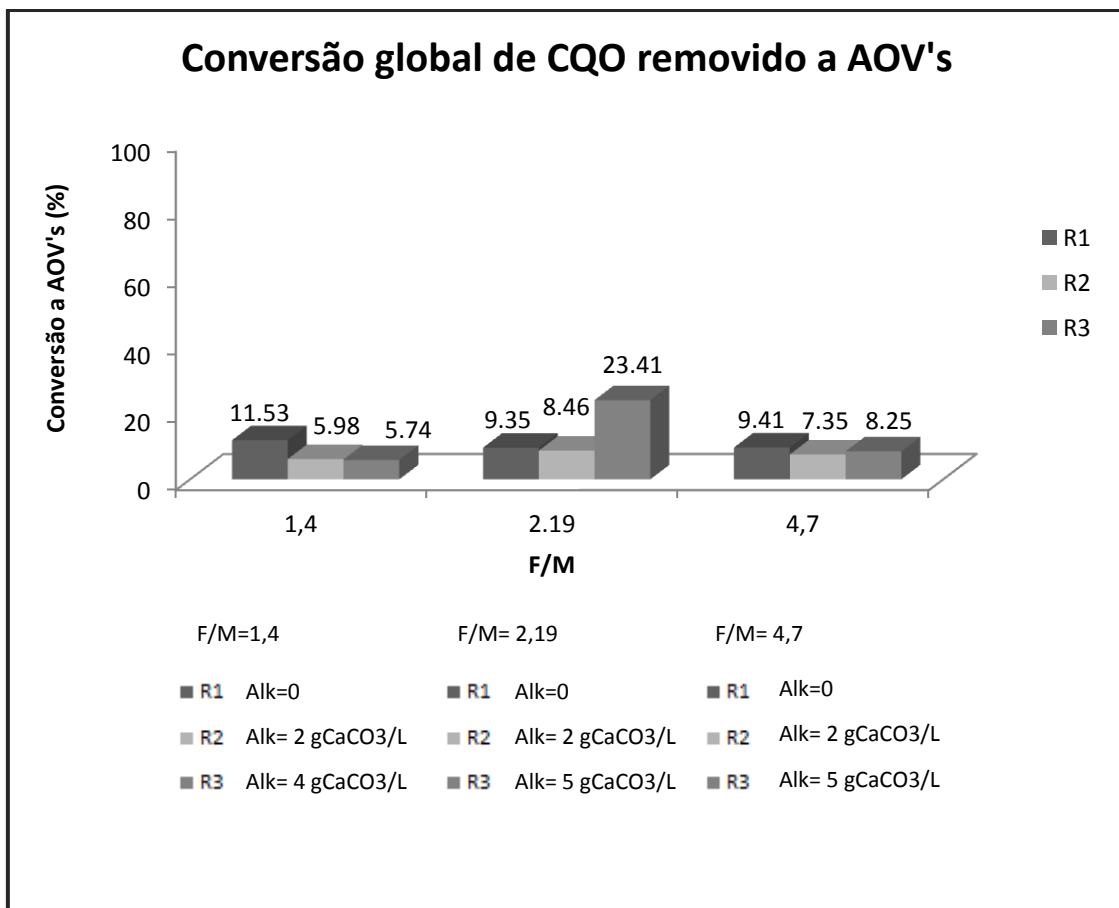


Figura 61- Conversão global de CQO removido a AOV's (%) no fim de cada ensaio, para os reatores em função da razão F/M aplicada

Analisando a figura 61, verifica-se que a conversão global de CQO removido a AOV's é baixa, apresentando valores inferiores a 12% exceto no 2º ensaio para a razão F/M de 2,19, no reator R3 (alk= 5 g CaCO₃/L) que apresenta uma percentagem de conversão de 23%. Estes valores podem ser justificados, como foi referido anteriormente, por ter ocorrido um erro na medição de CH₄.

6.4.3 Biodegradabilidade

Na figura 62 apresentam-se os valores da biodegradabilidade obtidos nos diferentes ensaios para todos os reatores.

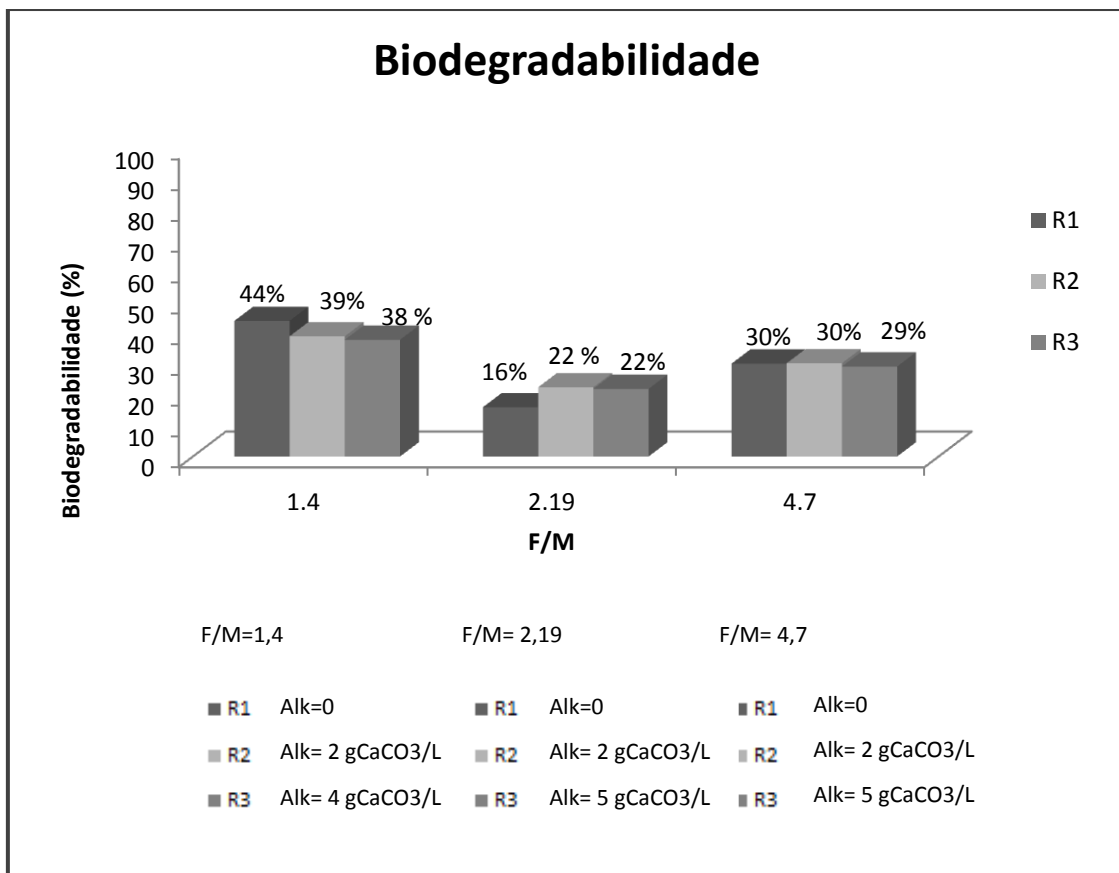
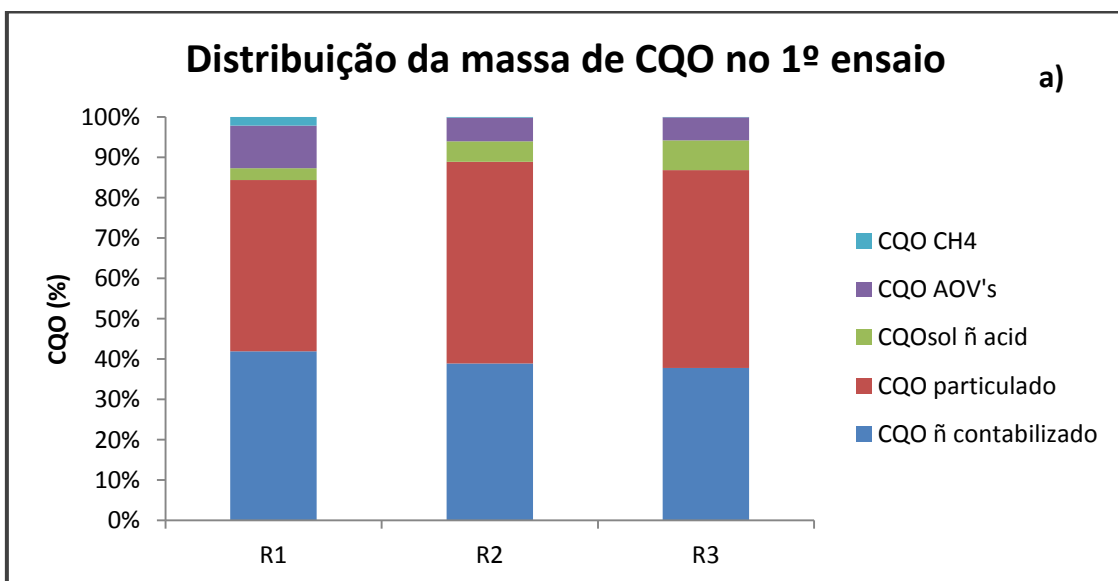


Figura 62- Biodegradabilidade obtida (%) nos três ensaios realizados para todos os reatores

Analisando a figura 62 verificamos que a biodegradabilidade é sempre inferior a 45%, atingindo o seu máximo no 1º ensaio ($F/M = 1.4$) no reator R1 ($alk=0$). Comparando o 1º e o 2º ensaio, de forma a analisar a influência da razão F/M na biodegradabilidade, verificamos que quanto maior a razão F/M menor a biodegradabilidade. Apesar do 1º e 2º ensaio não possuírem o mesmo tempo de operação (23 dias para o 1º ensaio e 17 dias para o 2º), pode-se verificar que o CQO solúvel no 1º ensaio a partir do 17º dia não varia significativamente, logo a biodegradabilidade pode ser comparada entre estes dois ensaios. Quanto ao 3º ensaio, a biodegradabilidade deste não pode ser comparada com os outros dois ensaios pois o efluente utilizado era de uma colheita diferente daquele utilizado nos outros ensaios, apresentando características diferentes. A biodegradabilidade neste ensaio atingiu valores de aproximadamente 30% para ambos os reatores.

6.4.4 Conversão global nos diferentes produtos da digestão (%)

Na figura seguinte apresentam-se os gráficos com a distribuição da massa de CQO alimentada pelos produtos da acidificação anaeróbia e pela incorporação da biomassa, no fim de cada ensaio para os todos os reatores em função da razão F/M aplicada.



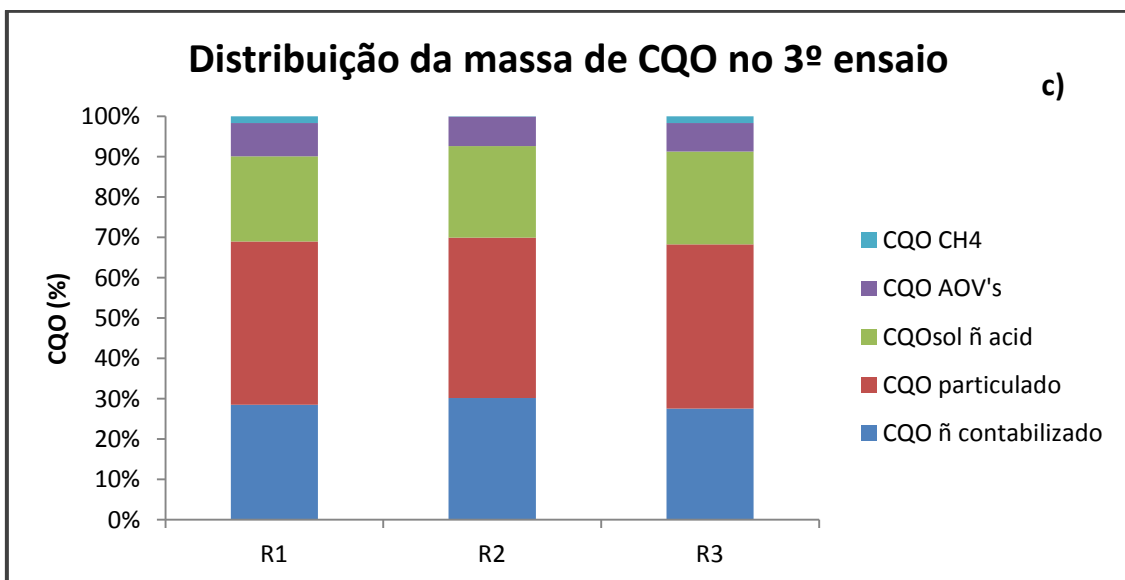
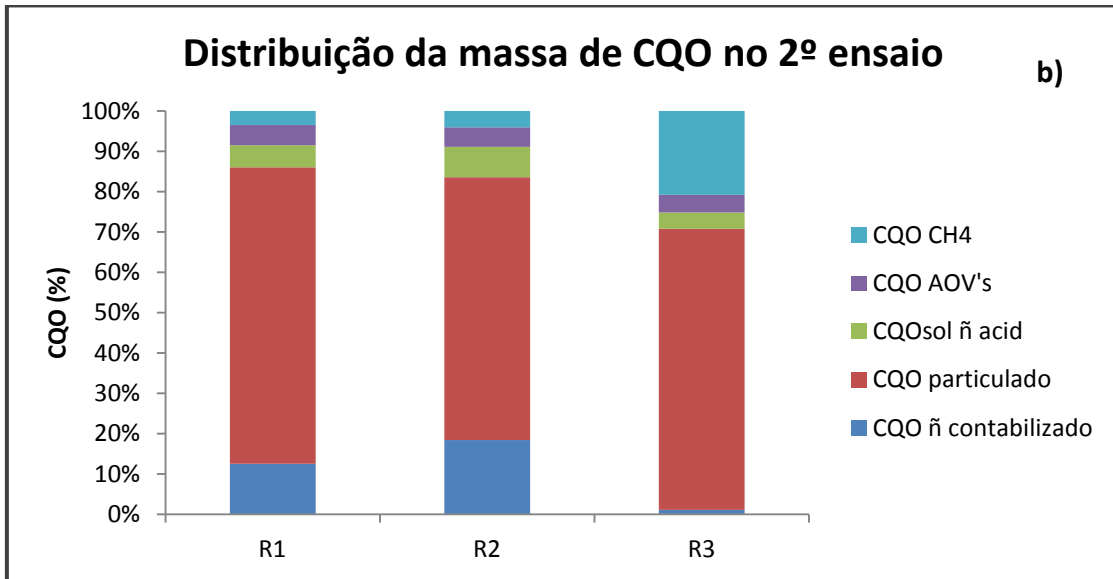


Figura 63- Distribuição da massa de CQO no fim de cada ensaio para os três reatores em função da razão F/M aplicada a cada ensaio. Legenda: **a)** 1º ensaio F/M= 1,4, R1 alk=0 e pHinicial= 5,5, R2 alk= 2 gCaCO₃/L, R3 alk= 4 gCaCO₃/L; **b)** 2º ensaio F/M= 2,19, R1 alk=0, R2 alk= 2 gCaCO₃/L, R3 alk= 5 gCaCO₃/L; **c)** 3º ensaio F/M= 4,7, R1 alk=0, R2 alk= 2 gCaCO₃/L, R3 alk= 5 gCaCO₃/L.

Na figura 63 verifica-se que no fim de cada ensaio, a massa inicialmente alimentada aos reatores, encontra-se distribuída pelos diferentes produtos da

acidificação anaeróbia, pela produção acumulada de metano no final de cada ensaio, sob a forma de material particulado e não contabilizado.

Analisando o gráfico a) da figura 63 verifica-se que no final do ensaio, grande parte da massa de CQO inicialmente alimentada se encontrava sob a forma de material particulado (cerca de 50%) e não contabilizado (cerca de 40%).

No gráfico b) da figura 63, observa-se que no final do ensaio a massa de CQO inicialmente alimentada também se encontrava sob a forma de material particulado, com percentagens nunca inferiores a 65 %.

No gráfico c) da figura 63, verifica-se que também como nos outros ensaios, no final do ensaio a massa de CQO inicialmente alimentada se encontrava sob a forma de material particulado, no entanto a percentagem é inferior comparativamente com os outros ensaios, nunca ultrapassando os 40 %. Verificou-se que em relação aos outros dois ensaios, o 3º ensaio apresentava uma percentagem da massa inicialmente alimentada que se encontrava associada a outros produtos de acidificação, isto é, à “CQO não acidificada”, correspondendo a uma percentagem de aproximadamente 21 %.

Pode-se concluir que como para todos os ensaios grande parte da massa de CQO inicialmente alimentada se encontra sob a forma de material particulado e não contabilizado, que o substrato é difícil de hidrolisar.

Observou-se ainda, para todos os ensaios, uma fração reduzida de massa inicialmente alimentada que foi transformada a AOV's. A fração transformada a AOV's apresentava valores dentro do intervalo 4% a 10 % da massa alimentada. A percentagem da fração de massa alimentada que foi transformada a AOV's apresentou o valor mais elevado no 1º ensaio, ou seja, para uma razão F/M de 1,4 no reator R1 (alk= 0).

Em relação à fração de massa alimentada que foi transformada a metano, esta apresentou valores baixos, pois como foi referido anteriormente ocorreu um erro na medição deste parâmetro.

No que diz respeito à influência da razão F/M e da alcalinidade na distribuição da massa de CQO inicialmente alimentada, verifica-se que não existe interligação entre os

diferentes ensaios (em relação à razão F/M) e entre os reatores (em relação à alcalinidade).

7. CONCLUSÕES e SUGESTÕES

Este trabalho teve como intuito o estudo da acidificação anaeróbia como tratamento de um efluente de uma indústria de mobiliário, mais precisamente de uma cabine de pintura e envernizamento com vista a produção de biopolímeros. O desenvolvimento deste trabalho deu principal importância à influência da alcalinidade e da razão F/M aplicada no processo de acidificação anaeróbia.

Como principais conclusões do trabalho desenvolvido destacam-se as seguintes:

- Para as condições testadas, a razão F/M apresenta pouca influência na produção de AOV's totais. O aumento da razão F/M imposta nos diferentes ensaios não é proporcional ao aumento da produção de AOV's totais, pois no 1º ensaio com uma razão F/M de 1,4 obtêm-se uma produção superior de AOV's totais comparativamente ao 2º ensaio com uma razão F/M de 2,19. Contudo, para as mesmas condições testadas, a alcalinidade tem influência na produção de AOV's totais, exceto para o 1º ensaio. Assim o aumento da alcalinidade favorece a concentração de AOV's totais. A produção máxima de AOV's totais é superior no 3º ensaio (F/M= 4,7), no reator R3 (alk= 5 gCaCO₃/L) com uma concentração aproximadamente 980 mgAac/L.
- Como o valor máximo do total de AOV's foi para todos os reatores alcançado nas primeiras horas de operação de cada ensaio, podemos dizer que o tempo de cada ensaio realizado foi excessivo. O tempo de operação de cada ensaio deveria ser apenas dois dias.
- O ácido acético e o ácido propiónico são os ácidos predominantes, respetivamente como primeiro e segundo AOV em maior quantidade, em todos os reatores dos três ensaios realizados. O facto de os ácidos predominantes serem o ácido acético e o ácido propiónico, pode estar relacionado com os valores de pH serem sempre constantes e próximos de 7, o que favorece a formação destes dois ácidos (Albuquerque et al., 2007). Segundo Dionisi et al. (2005) a formação do ácido acético e do ácido propiónico é favorável à formação de monómeros

hidroxibutirato (HB) e de monómeros hidroxivaletato (HV). Estes dois monómeros permitem a produção do co-polímero P(HB-HV), que possui propriedades termoplásticas semelhantes ao polipropileno.

- As percentagens do ácido acético e do ácido propiónico no início de cada ensaio eram próximas das percentagens consideradas adequadas para a formação de biopolímeros com boas características termoplásticas (70% de ácido acético e 30% de ácido propiónico).
- A variação de alcalinidade não altera o pH, pois este mantém-se constante ao longo do tempo, em todos os reatores.
- O efluente é biodegradável, apresentando uma biodegradabilidade superior no 1º ensaio, aproximadamente 40%.
- A produção de metano apresenta valores baixos, devido à existência de um problema relacionado com a contabilização deste parâmetro. Assim, não se pode concluir sobre a aplicabilidade da digestão anaeróbia no tratamento do efluente de uma indústria de mobiliário, para a produção de metano.
- O grau de acidificação é relativamente baixo para todos os ensaios, alcançando este o seu máximo no 3º ensaio (F/M=4,7) com um valor aproximadamente 33%.
- No fim de cada ensaio verifica-se que a massa de CQO inicialmente alimentada se distribui pelos diferentes produtos da acidificação anaeróbia, pela incorporação na biomassa, pela produção acumulada de metano no final de cada ensaio e sob a forma de material particulado.
- No fim de cada ensaio, verifica-se que a massa de CQO inicialmente alimentada se encontra maioritariamente sob a forma de material particulado, alcançando valores na ordem dos 40% para o 1º e 3º ensaio e de aproximadamente 70% no 2º

ensaio. A fração de CQO alimentada sob a forma de material não contabilizado também apresenta valores elevados no 1º e 3º ensaio, alcançando valores na ordem dos 40% e 30%, respectivamente. Estes valores indicam que houve inibição da primeira fase da digestão anaeróbia, a hidrólise.

Sugestões para trabalho futuro:

- Continuação dos estudos da acidificação, neste tipo de reatores biológicos (batch), utilizando o efluente de uma indústria de mobiliário, alterando as condições operatórias impostas.
- Estudar a influência da temperatura no processo de acidificação do efluente de uma indústria de mobiliário.
- Efetuar ajustes de pH de modo a quantificar e a equiparar a influência deste parâmetro na produção de AOV's.

8. BIBLIOGRAFIA

- Albuquerque, M.G.E., Eiroa, M., Torres, C., Nunes, B.R., Reis, M.A.M. (2007) Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses. *Journal of Biotechnology*, 130, p.411–421.
- Alexiou I. (1998). A study of pre-acidification reactor design for anaerobic treatment of high strength industrial wastewaters. Tese de Doutoramento. Universidade de Newcastle upon tyne, London England.
- Alexiou I., Anderson G. K. (2001) Acidification reactors for the pre-treatment for high strength agro-industrial wastewaters. 9th World Congress of Anaerobic Digestion, 2-6 Setembro, Antuérpia, Bélgica.
- Alves M., (1998). Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo. Tese de doutoramento em Engenharia Biológica e Química. Departamento de Engenharia Biológica – Universidade do Minho, Minho, Portugal.
- Annachatre A. (1996) Anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Resources, Conservation and Recycling*, 16, p.161-166.
- APHA (American Public Health Association) (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed, Washington DC, USA.
- Aquino, S.F., Chernicharo, C.A. (2005). Acúmulo de ácidos graxos voláteis em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle, *Engenharia Sanitária e Ambiental* 10(2), 52-161.
- AIMMP (Associação das Indústria de Madeira e Mobiliário de Portugal) Estudo Estratégico das Indústrias de Madeira e Mobiliário.

- Attal A., Ehlinger F., Audic J. M., Faup G. M. (1986) Anaerobic fermentation at low pH: glucose and intermediate products degradation kinetics. *Aquatech*. 86, 12, p.63-75.
- Averous, L. (2002) Etude de systèmes polymers multiphases: approche des relations matériaux-procédés-propriétés. Habilitation à diriger des recherches, Reims, Université de Reims, Champagne-Ardenne.
- Azbar, Nuri, Ursillo, Pepi, Speece, Richard E. (2001) *Effect of process configuration and substrate complexity on the performance of anaerobic processes*. *Water Research*, 35(3), 817-829.
- Belgacem, M. N. Gandini, A. (2008) *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Oxford: Elsevier.
- Bhattacharyya J., Kumar S., Devotta S. (2008). Studies on acidification in two-phase biomethanation process of municipal solid waste. *Waste Management*, 28, p. 164-169.
- Bengtsson, S., Werker, A., Christensson, M., Welander, T. (2007) Production of polyhydroxyalkanoates by activated sludge treating a paper mill wastewater. *Bioresource Technology*, 99, p.509–516.
- Bengtsson S., Hallquist J., Werker A., Welander T. (2008). Acidogenic fermentation of industrial wastewater: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production. *Biochemical Engineering Journal*, 40, p. 494-499.
- Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L. (2009) Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*. V. 34, n. 2.

- Brito G. F., Agrawal P., Araújo E. M., Mélo T. J. A. (2011). Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2, p 127-139.
- Canevarolo JR., S. V. (2002) *Ciência dos polímeros*. São Paulo: Artliber Editora.
- Chen Y., Cheng J., Creamer K. (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99, p.4044-4064.
- Choi, J. & Lee, S. Y. (1999) Factors affecting the economics of polyhydroxyalkanoate production by bacterial fermentation. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 51, p.13-21.
- Demirel B., Yenigun O., Onay. (2005) Anaerobic treatment of dairy wastewater: a review. *Process Biochemistry*, 40, p.2583-2595.
- Dionisi D., Carucci G., Papini M. P., Riccardi C., Majone M., Carrasco F. (2005) Olive oil mill effluents as a feedstock for production of biodegradable polymers. *Water Research*, 39, p.2076-2084.
- Esgalhardo, H. e Rocha, A. (2002) *Materiais plásticos para a construção civil Características e tipos de aplicações*. Lisboa, Laboratório Nacional de engenharia civil.
- Fuentes M., Scenna N., Aguirre P.; Mussati M. (2008) Application of two anaerobic digestion models to biofilm systems. *Biochemical Engineering Journal*, 38, p.259-269.

- Gerardi, M.H. (2003) *The microbiology of anaerobic digesters*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
- Grady, C.P.L., Daigger, G.T., Lim, H.C. (1999). *Biological wastewater treatment*, 2nd edition; Mareei Dekker, Inc., NewYork.
- Grobicki A. (1997) *Design manual for anaerobic treatment of industrial effluent*. WRc, Swindon.
- Guerrero L., Omil F., Mendez R., Lema J. (1999). Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewater from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Research*, 33, 15, p.3281-3290.
- Guilbert, S. (2000) *Potencial of the protein based biomateriais for the food industry*. Food Biopack conference, Copenhagen. Copenhagen, Dinmark, 81-83.
- Gujer, W., Zehnder, A.J.B. (1983) *Conversion processes in anaerobic digestion*, *Water Science and technology*., 15, p.127-167.
- Horiuchi J.-I., Shimizu T., Tada K., Kanno T., Kobayashi M. (2002) *Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control*. *Bioresource Technology*, 82, p.209-213.
- Hwu, C.-S. (1997). *Enhancing anaerobic treatment of wastewaters containing oleic acid*. Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

- INETI (Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial) (2000), Guia técnico sectorial- Indústria da madeira e do mobiliário.
- Isidoro, C., (2009). Fermentação acidogénica para produção de substratos de biopolímeros
- Jeris, J., McCarty, P.L. (1965) The Biochemistry of Methane Fermentation Using C14 Tracers, *J. Wat Poll. Control Fed.*, 37:2, 143-148
- Katz, D. A. (1998) Polymers. Chemist, Science Communicator, and Consultant. USA.
- Kim M., Ahn Y., Speece R. E. (2002) Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs. thermophilic. *Water Research*, 36, p.4369-4385.
- Lafferty, R.M., Korsatko, B., Korsatko, W. (1988). Microbial production of poly- β -hydroxybutyric acid. In: Rehm, H.J. and Reed, G. (Eds.), *Biotechnology*, 6B, Special Microbial Processes, Weinheim, UCH, pp. 136-176.
- Lee, J.W., Peterson, D.L., Stickney, A.R. (1989). Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewaters, *TAPPI Environmental Conference*, 473-496.
- Lee, S.Y. (1996) Bacterial polyhydroxyalkanoates, *Biotechnology and Bioengineering*, 49, p.1-14.
- Lema, J., Méndez, R., Iza, Garcia, P., Fernández-Polanco, F. (1991) Chemical reactor engineering concepts in design and operation of anaerobic treatment processes, *Water Science. Technology*, 24, 8, p.79-86.

- Lettinga, G. (2008). "Towards feasible and sustainable environmental protection for all". *Aquatic Ecosystem Health & Management*. 11(1): 116-124.
- Mah, R.A. e Sussman, C. (1968) Microbiology of anaerobic sludge fermentation. Enumeration of the non-methanogenic anaerobic bacteria. *Applied Microbiol.*, 16, 358.
- Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T.; Selke, S. E.; Harte, B. R.; Hinrichsen, G. (2005) *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton: Taylor & Francis.
- Nachaiyasit, S., Stuckey, D.C. (1995) Microbial response to environmental changes in an anaerobic baffled reactor (ABR). *Antonie van Leeuwenhoek*, 67, p.111-123.
- Nadais, M. Helena (2001). Tratamento de efluentes de indústrias de laticínios em reatores UASB com funcionamento intermitente. Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro.
- O'Flaherty V., Collins G., Mahony T. (2006) The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5, p.39-55.
- Ojumu, T.V., Yu, J. e Solomon, B.O. (2004) Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer. *African Journal of Biotechnology*, 3, p.18-24.
- Peña-Varon, M.R. (2002). Advanced primary treatment of domestic wastewater in tropical countries: development of high-rate anaerobic ponds, Ph.D thesis, School of Civil Engineering, University of Leeds, UK.

- Pohland F. (1992). Anaerobic treatment: fundamental concepts, applications and new horizons. In Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, Malina J., Pohland F. Pensilvânia; EUA. Volume 7, Cap 1.
- Rajeshwari K., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K., Kishore V. (2000) State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4, p.135-156.
- Ray, S. S. e Bousmina, M.(2005) Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. Progress in Materials Science. V. 50, n. 8.
- Reger, D., Goode, S., Mercer, E. (1997) Química: princípios e Aplicações, p.1106-1111.
- Rosa, D. S., Chui, Q. S. H., Filho, R. P., Agnelli, J. A. M. (2002) Avaliação da biodegradação de Poli- β -(HidroxiButirato), Poli- β -(HidroxiButirati – co-Valerato) e Poli- ϵ -CaproLactona) em solo compostado. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 12, 4, p.311-317.
- Santana, P. (2008) Indústrias transformadoras de madeira, Inspeção geral do ambiente e ordenamento do território.
- Santos, R. e Martins, J.G. (2004) 1.^a edição, Os plásticos na construção civil. Serie Materiais.
- Santos, A., Aquino, S., Carvalho, C., Vieira, L., Gontijo, E. (2010) Caraterização e tratabilidade biológica dos efluentes líquidos gerados em cabines de pintura de uma indústria moveleira. Engenharia Sanitária Ambiental, v.15 n.4, p. 357-366.
- Segura, D., Noguez, R. e Espìn, G. (2007) Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables. Biotecnología, 14, p.361-372.

- Silva, F. Gonzaga (2012) - Comunicação pessoal
- Smith, R. (2005) Biodegradable polymers for industrial applicatons. New York, Woodhead publishing limited.
- Smith, W. F. (1998) 3.ª edição, Princípios de ciência e engenharia dos materiais. Amadora, Mc Graw-Hill de Portugal, Lda.
- Steinbuchel, A. (2005) Non-biodegradable biopolymers from renewable resources: perspectives and impacts. *Current Opinion in Biotechnology*, 16, p.607–613.
- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D., (2003). *Wastewater engineering – treatment and reuse/ MetCalf and Eddy, Inc., 4ª edição, McGraw Hill.*
- Toerien, D.F., Thiele, P.G., Pretorius, W.A. (1970) Substrate flow in anaerobic digestion, 5th International Conference on Water Pollution Research. San Francisco, CA. USA.
- van Haandel, A.C., Lettinga, G. (1994) *Anaerobic Sewage Treatment – A practical guide for regions with a hot climate, John Wiley & Sons, UK.*
- van Lier, Jules B. (2008) High-rate anaerobic wastewater treatment: diversifying from end-of-the-pipe treatment to resource-oriented conversion techniques. *Water Science and Technology*, 57 (8), 1137-1148.
- Wang L., Zhou Q., Li F. T. (2006) Avoiding propionic acid accumulation in the anaerobic process for biohydrogen production. *Biomass & Bioenergy*, 30, p.177-182.

- Williams, S.F., Martin, D.P. (2002). Applications of PHAs in Medicine and Pharmacy. In: A. Steinbüchel, Y. Doi (Eds.), *Biopolymers Vol. 4: Polyesters III - Applications and Commercial Products*, Wiley-VCH, Weinheim, 91-128.
- Yu H. Q., Fang H. H. P. (2002) Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels. *Water Science and Technology*, 45, 10, p.201-206.
- Yu H. Q., Fang H. H. P. (2003) Acidogenesis of gelatine-rich wastewater an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Research*, 37, p.55-66.
- Yu H. Q., Fang H. H. P., Gu, G. (2002) Comparative performance of mesophilic and thermophilic acidogenic upflow reactors. *Process Biochemistry*, 38, p.447-454.
- Young, J.C., McCarty, P.L. (1967). The anaerobic filter for waste treatment. In: *Proc 22nd. Ind. Waste Conf.*, Purdue University, 559-575.
- 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.
- Zoetemeyer R. J, Van den Heuvel J. C., Cohen A. (1982) pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester. *Water Research*, 16, p.303-311.

9. ANEXOS

Anexo I – Diagrama do processo de fabrico de mobiliário de madeira

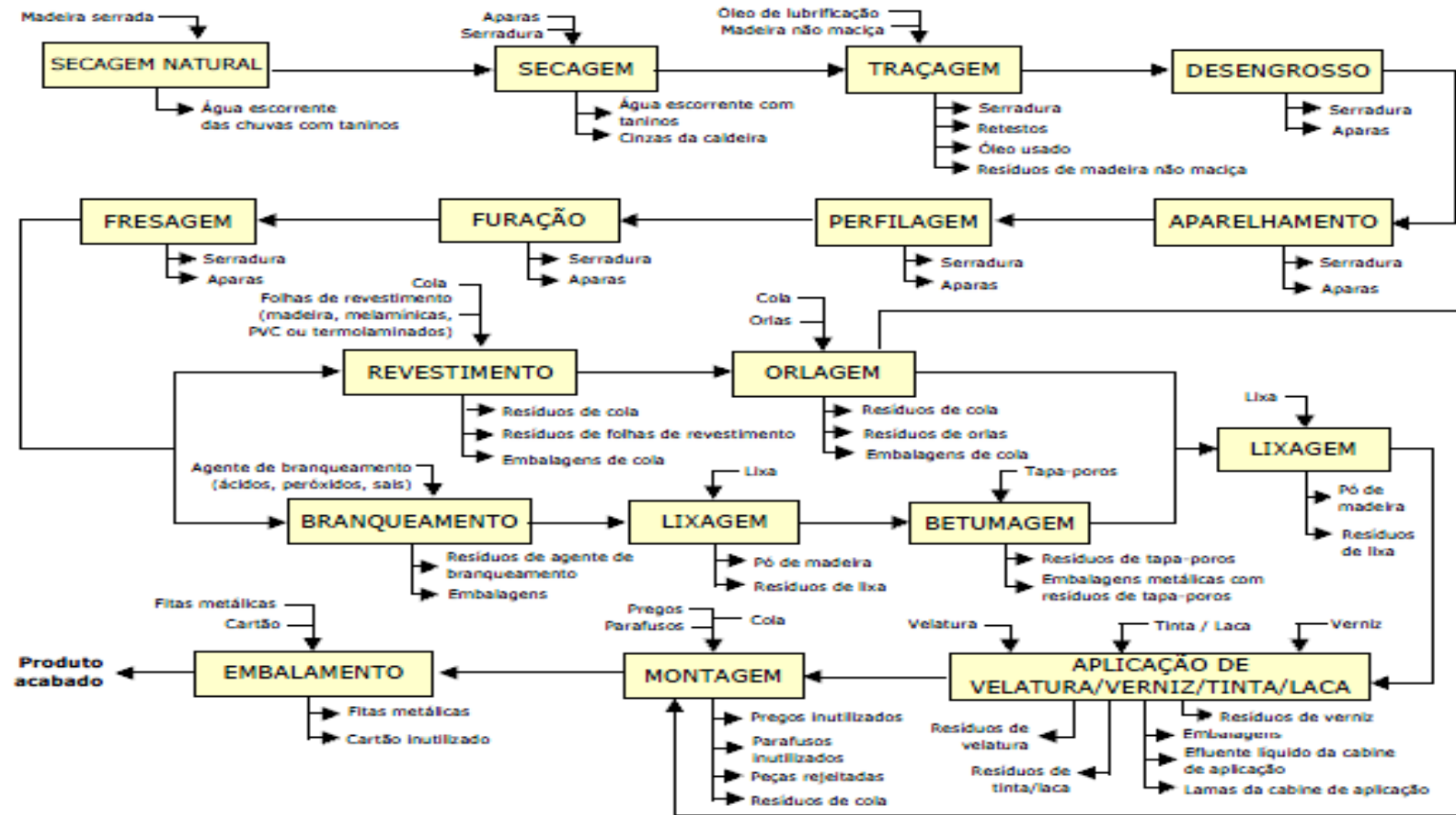


Figura 64- Diagrama do processo de fabrico de mobiliário de madeira (INETI, 2000)

Anexo II – Conversão de CH₄ em CQO

Para a conversão de CH₄ em CQO foi adotado o seguinte procedimento de cálculo.

Assumindo que o CH₄ se comporta como um gás perfeito no espaço por ele ocupado no reator e sem ter em consideração a pressão de vapor de água.

$$P \times V = n \times R \times T \quad (1)$$

Onde:

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$V = 1 \text{ L CH}_4$$

$$R = 0,082 \text{ L. atm/K.mol}$$

$$T = 20^\circ\text{C}$$

n = número de moles que ocupam um volume V , à pressão P e temperatura T .

Então pela equação (1) vem que $n = 0,041575$ moles de CH₄.

Tendo em conta a equação seguinte,



Sabe-se que 1 mol de CH₄ corresponde a um CQO de 64g.

Então 0,041575 moles de CH₄ correspondem a um CQO de 2,660795 g CQO/ L CH₄.

Ou expresso em L CH₄/g CQO $\rightarrow 0,375827 \text{ L CH}_4/\text{g CQO}$.

Anexo II – Fatores de conversão do CQO inicial a CQO AOV's

Os fatores de conversão que relacionam a concentração individual de cada AOV com o valor equivalente em termos de CQO (mg O₂ L⁻¹) e ácido acético (mg AAc L⁻¹) estão apresentados na tabela 24, que tem por base a estequiometria das equações que traduzem a oxidação dos AOV's.

Exemplo

Ácido acético



Da equação vem que 1 mol de ácido acético corresponde a um CQO de 64 g.

Tabela 27- Fatores de conversão para ácidos orgânicos voláteis (adaptado de Alexiou, 1998)

| AOV | Massa molar (g/mol) | g de CQO | CQO equivalente (CQO AOV) | Ácido acético equivalente AOV |
|------------------|---------------------|----------|---------------------------|-------------------------------|
| Ácido acético | 60 | 64 | 1,066 | 1,00 |
| Ácido propiónico | 74 | 112 | 1,512 | 1,23 |
| Ácido butírico | 88 | 160 | 1,816 | 1,47 |
| Ácido valérico | 102 | 208 | 2,036 | 1,70 |
| Ácido capróico | 114 | 240 | 2,204 | 1,93 |

A conversão da concentração total de ácidos orgânicos voláteis foi realizada de acordo com as expressões:

$$\text{CQOAOV} = 1,066 * [\text{Ácido acético}] + 1,512 * [\text{Ácido propiónico}] + 1,816 * [\text{Ácido butírico}] + 2,036 * [\text{Ácido valérico}] + 2,204 * [\text{Ácido valérico}]$$

Sendo:

- CQO AOV = concentração equivalente de ácidos orgânicos voláteis em termos de CQO (mg O₂ L⁻¹)
- [Ácido i] = concentração de ácido orgânico volátil i (i=acético,..., valérico) (mg L⁻¹)

$$\text{AOV} = \text{Ácido acético} /1,00 + \text{Ácido propiónico} /1,23 + [\text{Ácido butírico}]/1,47 + [\text{Ácido valérico}]/1,70 + [\text{Ácido valérico}]/1,93$$

Sendo:

- AOV = concentração equivalente de ácidos orgânicos voláteis em termos de ácido acético (mg AAc L⁻¹)
- [Ácido i] = concentração de ácido orgânico volátil i (i=acético,..., valérico) (mg L⁻¹)