

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

RENAN ARTUR GABARDO

**INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO C:N:P NO DESEMPENHO DE
REATORES TIPO UASB**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2016

RENAN ARTUR GABARDO

**INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO C:N:P NO DESEMPENHO DE
REATORES TIPO UASB**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Área de Concentração: Meio Ambiente.
Linha de Pesquisa: Saneamento e Recursos Hídricos.

Orientador: Prof^o Dr. Flavio Bentes Freire.
Co-orientador: Prof^o Dr. Fernando Hermes Passig.

CURITIBA

2016



TERMO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO N.º 088

INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO C:N:P NO DESEMPENHO DE REATOR TIPO UASB

POR

RENAN ARTUR GABARDO

Esta dissertação foi apresentada às 14:00 do dia 04 de abril de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL**, área de Meio Ambiente, Linha de pesquisa Saneamento e Recursos Hídricos, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

(aprovado / reprovado)

Prof. Dr. Flávio Bentes Freire
(Orientador - UTFPR)

Prof. Dra. Regina Mambeli Barros
(UNIFEI)

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
(Coorientador - UTFPR)

Prof. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig
(UTFPR)

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Ronaldo Luís dos Santos Izzo
Coordenador do PPGEC

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e familiares pelo apoio em todos os sentidos.

À minha esposa Gabriela por escutar todas as histórias e pelos ótimos conselhos.

A ME Engenharia por me liberar para as atividades do mestrado.

Ao Prof.º Dr. Flavio Bentes Freire por sua orientação, pelo aprendizado, pela confiança em mim depositada e por crer no sucesso deste trabalho.

Aos professores Dr. Fernando Hermes Passig e Dra. Karina Querne de Carvalho pelos conhecimentos transferidos e por toda a ajuda nas atividades do laboratório.

Aos colegas que de alguma forma contribuíram.

RESUMO

GABARDO, R. A. (2016). Influência da Relação C:N:P no desempenho de reatores tipo UASB. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

O tratamento de esgoto por meio de reatores anaeróbios, entre eles o tipo “Up-flow Anaerobic Sludge Blanket” – UASB é realizado há vários anos em alguns estados do Brasil. Para o dimensionamento e o controle destes reatores é considerada uma série de fatores como temperatura, pH do meio, carga hidráulica e, o objeto deste estudo, relação de nutrientes do afluyente. As Estações de Tratamento de Esgoto recebem afluentes com variadas relações de nutrientes e não há na literatura consenso acerca de quais seriam os valores ótimos para funcionamento dos reatores. A fim de buscar maior entendimento sobre o assunto e assessorar o projeto, dimensionamento, e controle dos reatores anaeróbios, foi avaliada a influência da relação dos principais nutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo) no desempenho de reatores tipo UASB tratando afluyente sintético. Neste trabalho foram utilizados quatro reatores tipo UASB com as mesmas características, além disso, condições como TDH, carga orgânica e temperatura também eram constantes entre os reatores, sendo a única variável entre eles a relação C:N:P do afluyente. O afluyente sintético produzido tinha DQO esperada de 500 mg/L, valor próximo ao de esgotos domésticos. As análises se dividiram em duas partes, o monitoramento que durou 362 dias e os três perfis com 10 horas cada. No monitoramento foram realizadas análises de DQO, alcalinidade, ácidos voláteis, produção de gás metano, além da medição de temperatura e ph. Nos perfis foram feitas análises de DQO, fosfatos e nitrogênio amoniacal. Para discussão dos resultados foram realizados testes estatísticos a fim de indicar a existência de correlação entre as relações C:N:P dos afluentes e alguns dos resultados encontrados como: remoção de DQO, produção e consumo de alcalinidade e ácidos voláteis e produção de metano. Foi encontrada correlação apenas entre a produção de metano e as relações C:N:P testadas, sendo que para as outras análises esta correlação não foi confirmada. Todos os reatores obtiveram altas taxas quanto à remoção de DQO, estando estas acima de 75%, isto provavelmente se deve a fonte de carbono do afluyente sintético ser a glicose; com relação a alcalinidade e ácidos voláteis, os resultados entre os reatores foram próximos e indicaram o bom funcionamentos destes; e quanto a geração de metano, o reator que operou sob a relação prevista de 300:5:1 obteve um rendimento 40% maior que os demais, alcançando a média diária de 162,05 mLCH₄/gDQO.

Palavras-chave: Reatores Anaeróbios. Metano. Relação C:N:P. Nutrientes.

ABSTRACT

GABARDO, R. A. (2016). Influence of C:N:P ratio in UASB reactors performance. Master Degree - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

Wastewater treatment using Anaerobic reactors, such as Up-flow Anaerobic Sludge Blanket – known as UASB, has been utilized for several years in some regions of Brazil. For design criteria and process control, it is considered several parameters as temperature, substrate pH, hydraulic load and nutrient ratio. Wastewater treatment plants process effluents with a variety of nutrient ratios and there is no consensus about what would be the optimal ranges for operating those reactors. Aiming to understand and assist the design, dimensioning and control of these reactors, this work evaluated the influence of the ratios of major nutrients (carbon, nitrogen and phosphorus) in the performance of a UASB reactor treating synthetic effluent. This work has used four UASB reactors with same characteristics, besides that, conditions such as HRT, organic load and temperature were the same among reactors, the only condition varying was C:N:P affluent ratios. The synthetic affluent produced had a COD expected of 500 mg/L, value similar to domestic wastewater. The analyses were divided in two parts: monitoring lasting 362 days and three profiles of 10 hours each. During monitoring were realized analyses of COD, alkalinity, volatile fatty acids, methane production, besides temperature and pH. Profiles analysed COD, phosphate and ammoniacal nitrogen. For the results discussion were realized statistical tests in order to find a correlation between affluents C:N:P ratios and results of COD removal, production and consumption of alkalinity and volatile fatty acids, and methane production rates. It was only found correlation between methane production and C:N:P ratios tested; for the other analyses no correlation was confirmed. All reactors obtained high COD removal rates - above 75 percent, this probably happened because synthetic affluent source of carbon was glucose; production of alkalinity and consume of volatile fatty acids among the reactors were similar, indicating an effective functioning. Regarding methane production, the reactor that operated with expected ratio of 300:5:1 obtained a performance 40% higher than the others, reaching a daily average of 162,05 mLCH₄/gDQO.

Key words: Anaerobic reactors. Methane. C:N:P ratio. Nutrients.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Modelo básico de um reator UASB.....	17
Figura 2 – Rotas metabólicas mais utilizadas na digestão anaeróbia.....	18
Figura 3- Rotas metabólicas na digestão anaeróbia	20
Figura 4 - Relação entre frações da matéria orgânica no esgoto.....	21
Figura 5 - Caminhos possíveis para conversão de lactose em metano	27
Figura 6 - Degradação anaeróbia de algumas proteínas.	28
Figura 7 - Parâmetros da digestão anaeróbia.	30
Figura 8 - Crescimento relativo das metanogênicas psicrófilas, mesófilas e termófilas.....	32
Figura 9 - Influência da concentração de alguns sais na microbiologia	36
Figura 10 - Reator tipo UASB utilizado.....	42
Figura 11 - Sistema para medição do volume de metano produzido	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química das arqueias metanogênicas.	22
Tabela 2- Relações C:N:P propostas por diferentes autores	25
Tabela 3- Relação entre temperatura e turbulência dentro do reator	33
Tabela 4- Influência da concentração de amônia na digestão anaeróbia.	36
Tabela 5- Valores IC50 de Nitrogênio Amoniacal Total e Amônia Livre para as metanogênicas	37
Tabela 6- Influência da concentração de componentes na digestão anaeróbia.....	38
Tabela 7- Inibição pela amônia correlacionada a outros fatores	39
Tabela 8- Componentes para efluente sintético, por relação C:N:P.....	45
Tabela 9- Etapas Operacionais	48
Tabela 10- Análises físico-químicas realizadas.....	49
Tabela 11- Análises realizadas no monitoramento.....	49
Tabela 12- Análises realizadas nos perfis	50
Tabela 13- Resultados para teste de normalidade – Alcalinidade.....	54
Tabela 14- Resultados para teste de normalidade – Ácidos Voláteis.	55
Tabela 15- Resultados para teste de normalidade – DQO monitoramento.....	56
Tabela 16- Resultados para teste de normalidade – DQO perfil 01.....	57
Tabela 17- Resultados para teste de normalidade – DQO perfil 02.....	57
Tabela 18- Resultados para teste de normalidade – DQO perfil 03.....	58
Tabela 19- Resultados para teste de normalidade – Metano.....	59
Tabela 20- Valores médios, desvio padrão, coeficiente de variação, máximos e mínimos para pH e Temperatura.	61
Tabela 21- Valores médios, desvio padrão, máximos e mínimos para alcalinidade.	62
Tabela 22- Hipóteses para Alcalinidade e Ácidos Voláteis	66

Tabela 23- Resumo teste ANOVA para alcalinidade CaCO ₃	66
Tabela 24- Resumo teste ANOVA para ácidos voláteis	66
Tabela 25- Monitoramento da remoção de Matéria Orgânica	68
Tabela 26- Hipóteses para remoção de M.O. no monitoramento.....	71
Tabela 27- Resumo teste ANOVA para remoção de matéria orgânica - Monitoramento.....	71
Tabela 28- Nitrogênio Amoniacal e Fosfato para o Perfil 1	72
Tabela 29- Nitrogênio Amoniacal e Fosfato para o Perfil 2	73
Tabela 30- Nitrogênio Amoniacal e Fosfato para o Perfil 3.....	74
Tabela 31- Relações C:N:P encontradas	75
Tabela 32- Remoção de DQO do perfil 1.	76
Tabela 33- Hipóteses para remoção de M.O. no Perfil 1	76
Tabela 34- Resumo teste ANOVA para remoção de matéria orgânica - Perfil 1	77
Tabela 35- Remoção de DQO do perfil 2.	78
Tabela 36- Hipóteses para remoção de M.O. no Perfil 2	78
Tabela 37- Resumo teste ANOVA para remoção de matéria orgânica - Perfil 2	79
Tabela 38- Remoção de DQO do perfil 3.	80
Tabela 39- Hipóteses para remoção de M.O. no Perfil 3	80
Tabela 40- Resumo teste ANOVA para remoção de matéria orgânica - Perfil 03.....	81
Tabela 41- Hipóteses para remoção de M.O. nos perfis	81
Tabela 42- Resumo dos perfis para remoção de matéria orgânica.....	81
Tabela 43- Produção de metano média, desvio padrão e valores máximos e mínimos.....	82
Tabela 44- Produção de metano por grama de DQO consumida	83
Tabela 45- Hipóteses para remoção de M.O. no monitoramento.....	83

Tabela 46- Teste F para produção de metano	84
--	----

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Monitoramento da Alcalinidade	64
Gráfico 2 - Monitoramento dos Ácidos Voláteis.....	65
Gráfico 3 - Valores de DQO no monitoramento.....	70
Gráfico 4 - Produção de metano	83

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 REATORES TIPO UASB.....	16
3.2 PROCESSO MICROBIOLÓGICO	17
3.2.1 Tipos de matéria orgânica	21
3.3 NUTRIENTES E A MICROBIOLOGIA DECOMPOSITORA.....	22
3.3.1 Nitrogênio	23
3.3.2 Fósforo	24
3.4 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO (C:N:P) DO AFLUENTE NA BIODEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA.	24
3.5 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO (C:N:P) DO AFLUENTE NA PRODUÇÃO DE GÁS METANO.	26
3.6 OUTROS FATORES QUE INFLUENCIAM NA BIODEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	29
3.6.1 Temperatura e o seu efeito no processo biológico.....	30
3.6.2 Temperatura e o seu efeito nos parâmetros físicos	32
3.6.3 pH.....	34
3.6.4 Alcalinidade e a capacidade de tamponamento	35
3.6.5 Presença de agentes tóxicos	35
3.6.6 Sobrecarga hidráulica.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 REATORES TIPO UASB UTILIZADOS.....	41
4.2 AFLUENTE SINTÉTICO (OU “ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA”).....	43
4.3 LODO DE INÓCULO E INOCULAÇÃO	45

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
4.4.1 Alimentação dos reatores.....	46
4.4.2 Análise de parâmetros nos reatores – Monitoramento e Perfis.....	48
4.5 MEDIÇÃO DO VOLUME DE METANO.....	50
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	51
4.6.1 Teste de normalidade.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO.....	60
5.2 PROBLEMAS COM ALIMENTAÇÃO E PARTIDA DOS REATORES.....	60
5.3 MONITORAMENTO DOS REATORES.....	61
5.3.1 pH, Temperatura, Alcalinidade e Ácidos voláteis.....	61
5.3.2 Eficiência na remoção de Matéria Orgânica.....	67
5.4 RESULTADOS OBTIDOS NOS PERFIS.....	71
5.4.1 Nitrogênio Amoniacal e Fosfato.....	71
5.4.2 Perfil 1.....	75
5.4.3 Perfil 2.....	77
5.4.4 Perfil 3.....	79
5.4.5 Discussão dos perfis quanto à remoção de matéria orgânica.....	81
5.5 PRODUÇÃO DE METANO.....	82
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
8. ANEXOS.....	101
8.1 ANEXO A - LIMITES UNILATERAIS DA DISTRIBUIÇÃO F DE FISHER-SNEDECOR AO NÍVEL DE 5% DE PROBABILIDADE.....	101

1. INTRODUÇÃO

Os reatores anaeróbios são amplamente utilizados nas estações de tratamento de esgoto brasileiras. Em 1513 dos 5564 municípios brasileiros o tratamento de esgoto é feito por ETE's (Estações de Tratamento de Esgoto), sendo que deste universo, em 619, ou seja, em 41% destes municípios o tratamento de esgoto é feito por meio de reatores anaeróbios ou lagoas anaeróbias (IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2008).

Além disso, os reatores anaeróbios também são importantes regionalmente, como no estado do Paraná, onde o RALF (Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado) é o principal dispositivo em nível secundário no tratamento de esgoto nesta região. Analisando estes dados é possível constatar a importância do tratamento de esgoto por reatores anaeróbios no país e no estado.

Estes reatores têm sua eficiência vinculada a diversos fatores, como temperatura, pH do meio, carga hidráulica e o objeto deste estudo que é a relação de nutrientes do afluente. Para o estudo em questão serão considerados os três nutrientes mais relevantes para os microrganismos decompositores que são: carbono, na forma de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. Um fato interessante sobre esta relação (Carbono: Nitrogênio: Fósforo) é que ela varia de maneira significativa de afluente para afluente. No trabalho apresentado por Oliveira e Sperling (2005), em 166 estações de tratamento de esgoto de todos os tipos no estado de São Paulo, foi constatada certa variação de diversos parâmetros no afluente, dentre eles, a relação entre carbono, na forma de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo.

Outro aspecto importante que será observado são as relações C:N:P nocivas às comunidades microbianas digestoras existentes nos reatores, sendo em alguns casos necessária a intervenção junto ao afluente para que este não apresente relações C:N:P que além de inviabilizarem a digestão anaeróbia, possam afetar o desempenho destes reatores.

Analisando a literatura referente ao tema é possível estabelecer algumas relações (Carbono: Nitrogênio: Fósforo) favoráveis à digestão anaeróbia, além de encontrar alguns limites onde esta relação apresenta caráter tóxico aos

microrganismos anaeróbios. No entanto, existe certa divergência entre os valores mais favoráveis para a digestão anaeróbia apresentados por alguns autores, variando de (150:5:1) a (1000:7:1).

Também será considerada neste trabalho a influência da relação (Carbono: Nitrogênio: Fósforo) do afluente na produção do gás metano, a qual se caracteriza por ser um dos melhores indicadores de estabilidade dos reatores anaeróbios. Este fator também ganha relevância, visto que a energia proveniente do metano produzido pode ser uma das alternativas de produção energética sustentável para o futuro (COURAS et al., 2014 ; WU, YIN, YUAN, & ZHOU, 2010).

Diante deste contexto, esta pesquisa terá como objetivo investigar a influência da relação (Carbono: Nitrogênio: Fósforo) do afluente no desempenho de reatores tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) por meio dos indicadores citados.

Finalmente, este trabalho poderá contribuir de forma significativa para criar maior compreensão sobre o tema, e proporcionar a oportunidade de aproximar ainda mais a realidade dos modelos teóricos que são utilizados no projeto e construção de estações de tratamento de esgoto que utilizem reatores tipo UASB ou também qualquer outro tipo de reator anaeróbio para tratamento de esgoto.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a influência da relação C:N:P no desempenho de reatores tipo UASB tratando afluente sintético.

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar os afluentes sintéticos utilizados para alimentação dos reatores;
- Monitorar o desempenho dos reatores por meio de análises de DQO, alcalinidade, ácidos voláteis, pH e temperatura;
- Avaliar a correlação entre geração e remoção de alcalinidade e ácidos voláteis com relação às diferentes proporções C:N:P do afluente sintético;
- Avaliar a correlação entre a remoção de matéria orgânica e às diferentes relações C:N:P do afluente sintético;
- Avaliar a correlação entre a produção do gás metano e às diferentes relações C:N:P do afluente sintético;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 REATORES TIPO UASB

Os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo possuem várias denominações no Brasil, dentre elas RAFA, RALF, DAFA entre outras. No entanto, o nome consagrado e mais utilizado mundialmente é UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Este reator surgiu na Holanda, na década de setenta, derivado de trabalhos desenvolvidos pelo Prof. Gatze Lettinga e sua equipe, na Universidade de Wageningen (GONÇALVES, 2008).

O reator tipo UASB foi um dos precursores dos sistemas anaeróbios de alta eficiência. Atualmente este reator é usado para tratar variados tipos de afluentes e é o reator anaeróbio mais popular do planeta, correspondendo por 80% do total de reatores anaeróbios de larga escala (ABBASI & ABBASI, 2012).

O conceito deste reator, simplificado, é conduzir a água residuária de maneira ascendente através de um lodo denso, carregado de microrganismos agrupados em grânulos e flocos que fazem a biodegradação deste afluente (SEGHEZZO et al., 1998).

Estes reatores possuem um separador trifásico em formato de cone na parte superior, para que os sólidos carregados junto com o fluxo de efluente e biogás não sejam levados para fora do reator, funcionando assim de maneira que o biogás e o efluente líquido sejam encaminhados separadamente para seus respectivos destinos e que o lodo carregado ascensionalmente possa sedimentar e voltar à massa de lodo na parte de baixo do reator. Na Figura 1 está representado modelo esquemático de reator UASB, conforme utilizado neste trabalho.

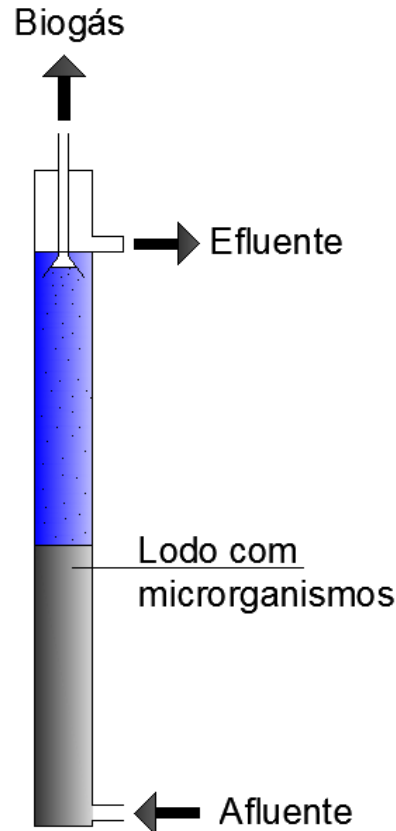


Figura 1- Modelo básico de um reator UASB.

Os reatores UASB têm como parâmetros operacionais o tempo de retenção dos sólidos, o tempo de detenção hidráulica, as cargas volumétricas orgânicas e hidráulicas a velocidade ascensional, bem como a massa de sólidos utilizada no controle do tempo de residência celular, que serve para caracterização da atividade metanogênica do processo anaeróbio. Estes parâmetros estão intimamente ligados e, desta forma, a variação de um tem consequência direta em outro (VERSIANI et al., 2005).

3.2 PROCESSO MICROBIOLÓGICO

Uma grande diversidade de microrganismos participa das diferentes etapas da transformação de compostos orgânicos complexos em metano e outros componentes intermediários do processo como CO_2 , H_2 , NH_3 e H_2S . Estes microrganismos são divididos em quatro grupos que participam de quatro etapas de biodegradação. As etapas são a hidrólise, acidogênese,

acetogênese e metanogênese e acontecem conforme representado na Figura 2 (BITTON, 2005).

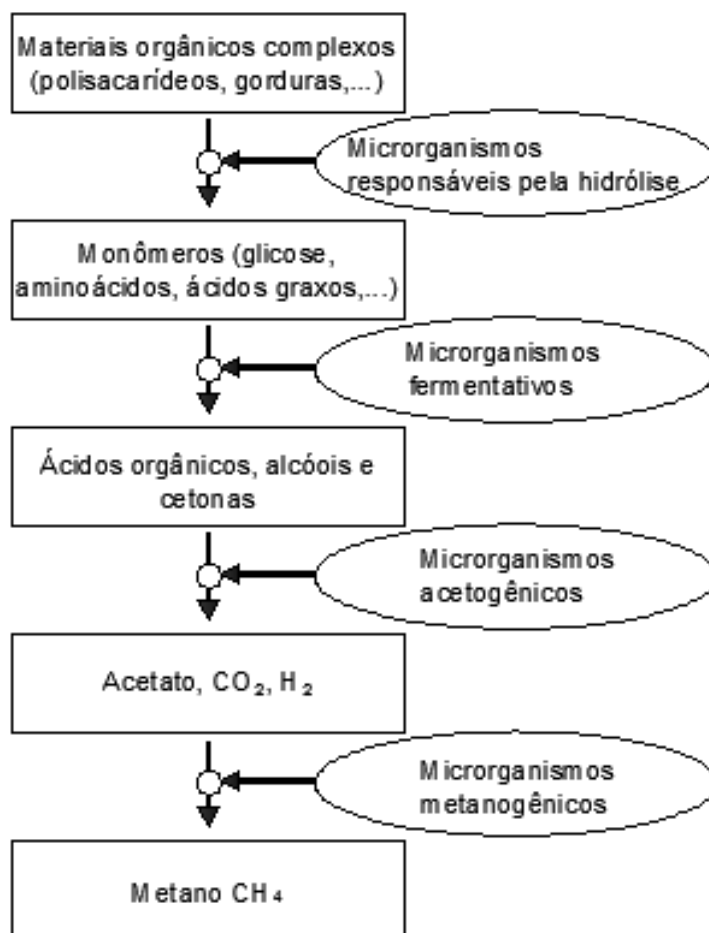


Figura 2 – Rotas metabólicas mais utilizadas na digestão anaeróbia

Fonte: (BITTON, 2005)

Na hidrólise o material orgânico mais complexo, como proteínas, gorduras, carboidratos, entre outros, é quebrado e transformado em moléculas menores como aminoácidos, ácidos graxos e açúcares solúvel, respectivamente. A hidrólise destas moléculas complexas ocorre fora dos microrganismos, a partir de enzimas como as celulases, proteases e lípases liberadas pelas bactérias e arqueas. Dependendo da complexidade das moléculas a serem quebradas, esta fase pode ser demorada, tornando-se um limitante do processo (BITTON, 2005).

Na etapa seguinte, acidogênese, microrganismos fermentativos acidogênicos transformam os elementos gerados pela hidrólise em ácidos

orgânicos, alcoóis (etanol, metanol), gás carbônico, hidrogênio e principalmente acetato, sendo sua proporção definida por fatores como temperatura, pH, tempo de detenção hidráulica (TDH) e carga orgânica (LEE et al., 2014). A maioria dos microrganismos que participa deste processo são anaeróbios obrigatórios, no entanto alguns poucos facultativos capazes de metabolizar material orgânico por via oxidativa, fazem o importante papel de retirar algum eventual oxigênio dissolvido no esgoto que poderia ser tóxico para os microrganismos anaeróbios obrigatórios (CAMPOS et al.,1999).

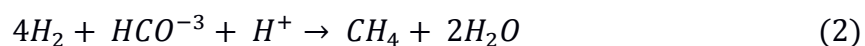
A acetogênese consiste na transformação dos alcoóis e ácidos voláteis em acetato, hidrogênio e gás carbônico, sendo todos estes substratos para as bactérias e arqueas metanogênicas produzirem metano. Em termos de DQO cerca de 70% do substrato é transformado em ácido acético e o resto é transformado em hidrogênio (CAMPOS et al.,1999). Os microrganismos acetogênicos que são geradores de hidrogênio necessitam de um ambiente com baixa concentração deste gás para seu desenvolvimento, o que faz com que a relação entre eles e os microrganismos metanogênicos seja simbiótica, pois este retira o hidrogênio do meio para utiliza-lo como seu substrato, mantendo assim níveis seguros de hidrogênio no meio para os microrganismos acetogênicos (BITTON, 2005).

Na última etapa, a metanogênese, o metano pode ser produzido utilizando como substrato ácido acético ou hidrogênio a partir dos microrganismos acetotróficos e hidrogenotróficos respectivamente. Conforme as reações catabólicas (1) e (2) (CAMPOS et al.,1999):

Metanogênese acetotrófica ou acetoclástica:



Metanogênese hidrogenotrófica:



Os microrganismos hidrogenotróficos que produzem metano a partir do hidrogênio crescem mais rápido que os microrganismos acetotróficos produtores de metano a partir do ácido acético, sendo estes, portanto os

limitantes do processo em termos de velocidade. Para melhor compreensão da sequência de reações de catabolismo anaeróbio segue Figura 3 (CAMPOS et al.,1999).

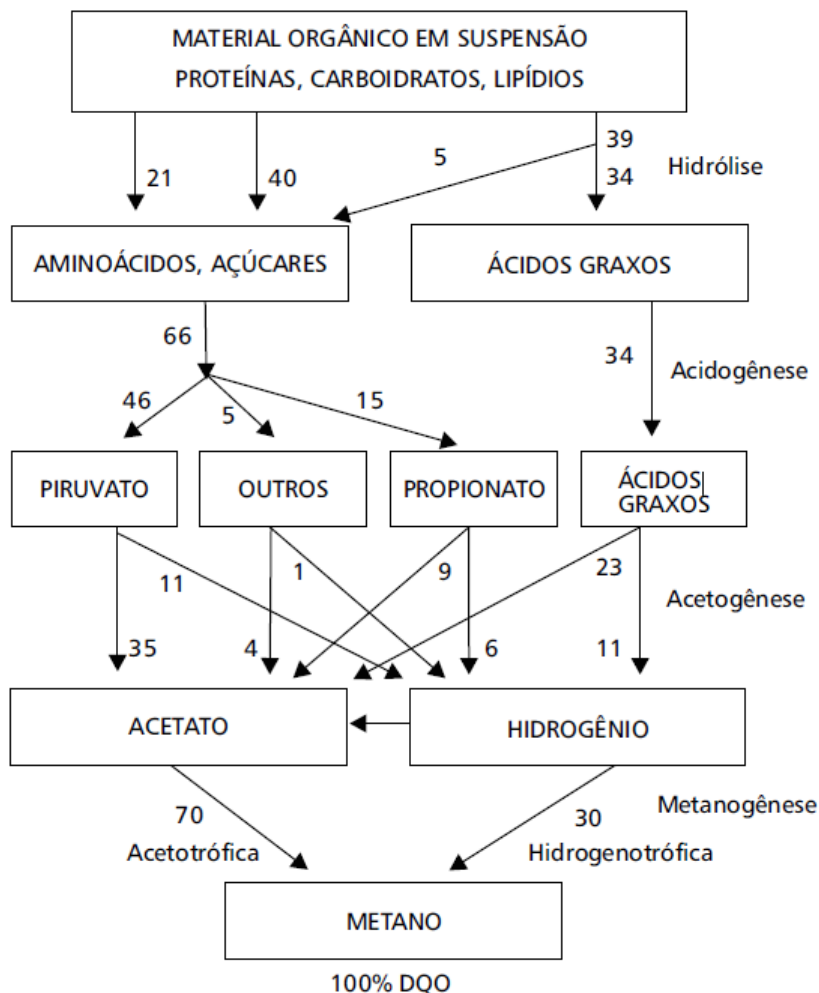


Figura 3- Rotas metabólicas na digestão anaeróbia

Fonte: (CAMPOS et al.,1999).

Obs.: Os números representam as percentagens em termos de DQO.

Na Figura 3 é possível entender simplificada e como acontece a digestão anaeróbia e onde estão inseridos cada um dos elementos que compõem este processo.

Por fim, além destas quatro etapas descritas anteriormente existe a sulfetogênese que é uma etapa concorrente da metanogênese. As variáveis que interferem na competição entre os microorganismos que produzem metano e os microorganismos que produzem sulfetos não são totalmente claras. No

entanto sabe-se que alguns fatores influenciam nesta competição, são eles: concentração de substrato no afluente, concentração de sulfato no afluente, quantidades de nutrientes disponíveis, temperatura, além de vários outros fatores. Sabe-se também que a existência de sulfatos é essencial para o bom desempenho de reatores anaeróbios, tanto na remoção de matéria orgânica quanto na produção de metano (SPEECE, 1996).

3.2.1 Tipos de matéria orgânica

O tempo de degradação da matéria orgânica dentro do reator varia com relação à habilidade da biologia decompositora em decompor certa substância (SPENCER, 2005).

Matérias orgânicas compostas de moléculas pequenas são removidas quase que imediatamente depois da entrada no reator, este grupo pode ser chamado de matéria orgânica de fácil degradação. Outras substâncias, compostas de moléculas maiores demoram mais tempo para serem digeridas e são conhecidas como matéria orgânica de difícil degradação. Estes dois grupos estão inseridos no grupo dos biologicamente degradáveis, sendo que ainda existem os grupos dos apenas quimicamente oxidáveis e por último os que não são quimicamente oxidáveis (SPENCER, 2005). Na Figura 4 estão apresentadas estas relações.

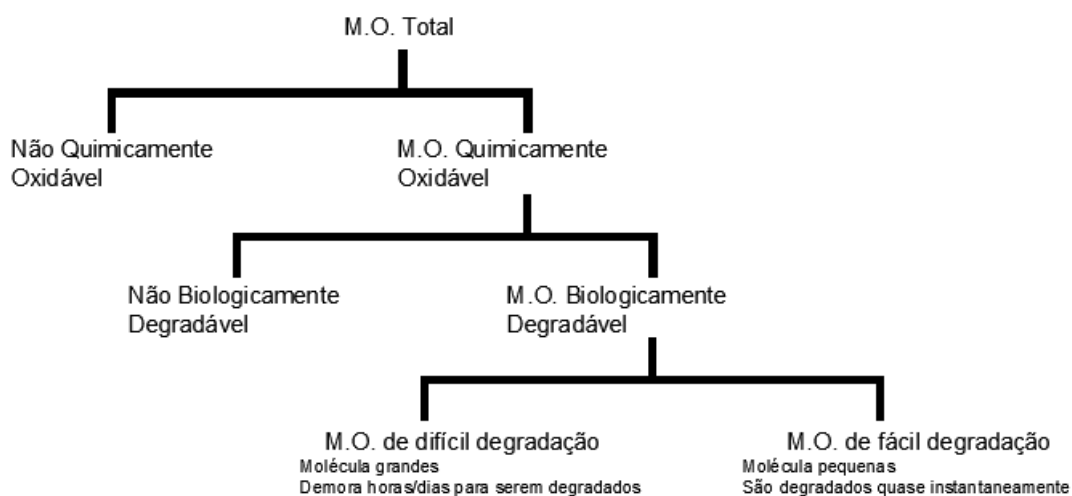


Figura 4 - Relação entre frações da matéria orgânica no esgoto

3.3 NUTRIENTES E A MICROBIOLOGIA DECOMPOSITORA

Vários são os nutrientes necessários para manutenção da vida. A matéria sólida de uma bactéria, por exemplo, contém principalmente oxigênio e hidrogênio, que são derivados da água, além de carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e magnésio. Estes elementos são chamados de macronutrientes, pois são encontrados em maiores quantidades dentro das células dos seres vivos. Ainda existem outros nutrientes importantes para os seres vivos, como: ferro, níquel, manganês, cobalto, molibdênio, zinco, manganês e cobre, estes que são encontrados em menores quantidades nos organismos vivos, por isso chamados de micronutrientes (LETTINGA et al., 1996).

A relação dos nutrientes necessários aos organismos decompositores envolvidos nos processos biológicos de tratamento de esgoto é estabelecida a partir da relação destes mesmos nutrientes nas células destes microrganismos. Sua composição exata torna-se algo difícil de conhecer, no entanto é possível estabelecer medidas confiáveis pelo método empírico, encontrando assim relações médias dos nutrientes que serão necessários ao microrganismo, pois em geral arqueas metanogênicas são constituídas por elementos similares e as proporções destes elementos também são parecidas (CHERNICHARO, 2007, p. 57). As composições médias dos microrganismos metanogênicos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química das arqueias metanogênicas.

Elemento	Concentração (g/kg SST)	Elemento	Concentração (mg/kg SST)
Nitrogênio	65	Ferro	1800
Fósforo	15	Níquel	100
Potássio	10	Cobalto	75
Enxofre	10	Molibdênio	60
Cálcio	4	Zinco	60
Magnésio	3	Manganês	20
		Cobre	10

Fonte: (LETTINGA et al., 1996).

A falta ou excesso destes nutrientes pode ser fator limitante para o crescimento dos seres decompositores, conforme propõe a “lei” do mínimo de Liebig que se baseia no conceito de que um mesmo nutriente pode ser fator limitante por não estar presente em quantidade suficiente ou ser nocivo por existir em uma alta concentração no meio (BRUCHA, 2007).

Alguns autores estabeleceram equações para o cálculo das necessidades mínimas de cada nutriente pela microbiologia decompositora, um exemplo é Lettinga et al. (1996) que propôs a Equação (3).

$$R_{nut} = S_0 \times Y \times C_{nut} \times SST/SSV \quad (3)$$

Em que:

R_{nut} = requisito de nutriente (mg/L);

S_0 = concentração de substrato afluente do reator (gDQO/L);

Y = coeficiente de produção da biomassa (gSSV/gDQO) ;

C_{nut} = concentração de nutriente na célula microbiana (g/gSST);

SST/SSV = relação entre sólidos totais e sólidos voláteis para a célula bacteriana (usualmente 1,14 gSST/gSSV)

3.3.1 Nitrogênio

O nitrogênio é o nutriente inorgânico em maior quantidade nas células metanogênicas e, conseqüentemente, a demanda deste elemento para o crescimento destes microrganismos também é a maior entre estes nutrientes. Em ambientes anaeróbios o nitrogênio, nas condições de nitrito e nitrato, não se encontra disponível para a absorção por parte da microbiologia, sendo posteriormente reduzidas e liberadas na atmosfera. As principais fontes de nitrogênio para os microrganismos são a amônia e o nitrogênio orgânico, que são liberados durante a degradação (CHERNICHARO, 2007, p. 58).

Os requisitos de nitrogênio baseiam-se no conceito apresentado anteriormente que traz a composição da célula bacteriana como principal referência para sua demanda (CHERNICHARO, 2007, p. 59).

Em casos onde exista completa deficiência de nitrogênio, Speece (1996) propôs uma solução interessante para custear a suplementação de nitrogênio.

Em seu estudo ele propõe e comprova a viabilidade de que os recursos para esta suplementação podem ter origem na venda do metano extra gerado pelos efeitos desta suplementação. Fazendo com que os custos com a suplementação de nutrientes fosse próxima a zero e a eficiência do reator fosse mantida em altos níveis.

3.3.2 Fósforo

De acordo com Hutchinson (1957), de todos os elementos presentes nos seres vivos o fósforo provavelmente é o mais importante em termos ecológicos, visto que sua proporção nos seres vivos com relação ao total existente no meio ambiente é a menor de todos os nutrientes necessários à vida. Portanto, é mais provável que uma deficiência de fósforo limite o crescimento biológico de uma dada região da Terra do que qualquer outro elemento, com exceção da água.

Segundo Speece (1996) e Chernicharo (2007) a necessidade de fósforo pela microbiologia anaeróbia, é de aproximadamente 1/5 a 1/7 da massa necessária de nitrogênio.

3.4 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO (C:N:P) DO AFLUENTE NA BIODEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA.

Quando se procura alguma relação ótima entre carbono, nitrogênio e fósforo para o tratamento de águas residuárias são encontrados valores bastante abrangentes.

Segundo Speece (1996), a relação mínima do afluente para sistemas altamente carregados é de 350:7:1 (C:N:P) e para sistemas com baixa carga a relação mínima é de 1000:7:1 (C:N:P).

Segundo Lettinga (1995) e Sahn (1984) a relação ideal para organismos anaeróbios é de 700:5:1, já alguns pesquisadores argumentam que para a otimização da produção do gás metano a relação C:N deveria ser de 125-150:5 (POLPRASERT, 1989)

Outros autores ainda citam diferentes relações para o período de partida do sistema e o período de operação plena, sendo estas relações 300:5:1 e 600:5:1 respectivamente, segundo Metcalf & Eddy (2003).

Na Tabela 2 são apresentadas algumas relações presentes na literatura.

Tabela 2 - Relações C:N:P propostas por diferentes autores

Relações C:N:P recomendadas	Autores
350:5:1 (baixa carga)	Speece, 1996
1000:5:1 (alta Carga)	Speece, 1996
700:5:1	Lettinga, 1995 & Sanh, 1984
150:5:1 (alta produção de metano)	Polprasert, 1989
300:5:1 (partida)	Metcalf & Eddy, 2003
600:5:1 (operação plena)	Metcalf & Eddy, 2003

Todas as relações levam em conta apenas a digestão anaeróbia, sem especificar o tipo de reator utilizado para estabelecer a relação. Constata-se grande divergência entre os autores na relação carbono/nutrientes, variando desde 150:5 até 1000:6. Já a relação entre os nutrientes nitrogênio e fósforo converge para um valor usual de 5:1.

É pouco provável que efluentes domésticos típicos tenham deficiência de nutrientes, sendo em muitos casos necessário posterior tratamento para retirada destes (METCALF & EDDY, 2003, p. 565).

Alguns estudos ainda avaliaram a relação para o tratamento de substratos específicos. Para efluentes petroquímicos, por exemplo, pode ser considerada em larga escala a complementação de nutrientes para maior desempenho do reator que trata este tipo de substrato. Além disso, foram encontrados alguns valores de concentração limite mínima para Nitrogênio Total Kjeldahl de 45 mg/L e para fosfatos de 8 mg/L (BRITZ et al., 1988).

Outro estudo sobre a necessidade de fósforo para sistemas de tratamentos de esgoto anaeróbicos com alta eficiência apresenta valores mínimos de concentração de fosfato em torno de 6 mg/L, sendo que o acréscimo a partir deste valor não aumenta nem diminui a eficiência do reator (ALPHENAAR et al., 1993).

3.5 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO (C:N:P) DO AFLUENTE NA PRODUÇÃO DE GÁS METANO.

Durante muitas décadas as pesquisas relacionadas ao tratamento anaeróbio focaram principalmente na eficiência de remoção de matéria orgânica, atualmente a produção do gás metano através da digestão anaeróbia tem ganhado destaque visto seu potencial para gerar energia renovável e sustentável (biogás com 50–70% de CH₄ e 30–50% de CO₂) (LUO, WANG, & ANGELIDAKI, 2014), sendo assim uma alternativa às fontes provenientes de hidrocarbonetos não renováveis como petróleo, carvão e gás natural, estes que contribuem de maneira importante com o agravamento do efeito estufa e com a poluição do meio-ambiente (NGES & BJÖRNSSON, 2012).

O metano produzido a partir da digestão anaeróbia é resultado de uma série de reações e pode acontecer por diversas vias metabólicas dependendo do tipo de afluente que está sendo biodegradado. Na Figura 5 e Figura 6 são apresentados alguns exemplos encontrados na literatura destes caminhos.

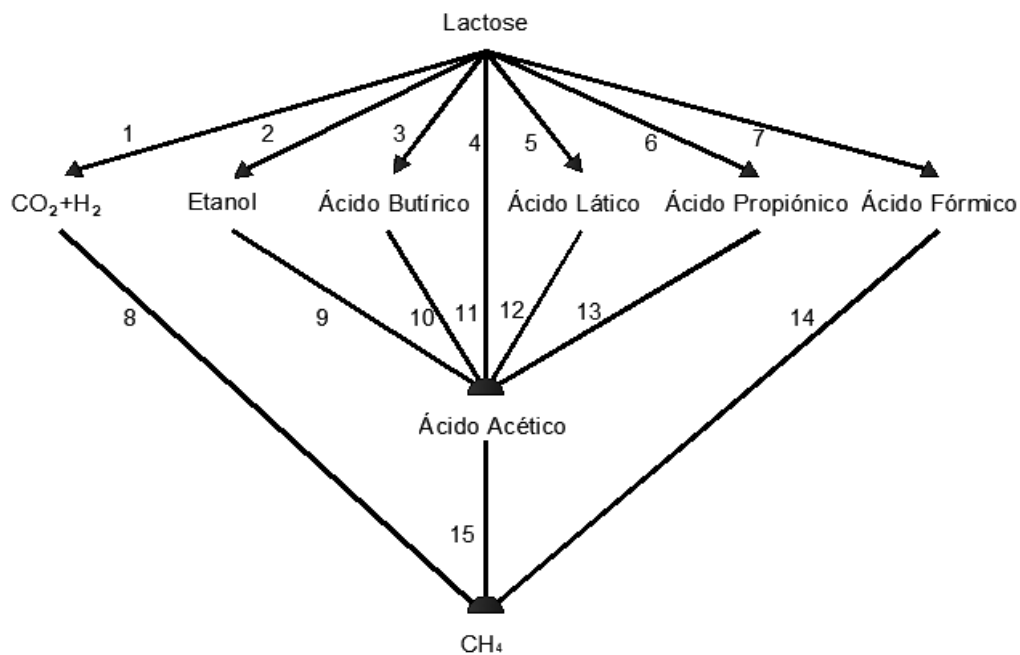


Figura 5 - Caminhos possíveis para conversão de lactose em metano

Fonte: Adaptado de HASSAN & NELSONA, 2012.

São exemplos de microorganismos associados com cada reação:

Reação 1: *Leuconostoc mesenteroides*, *Escherichia coli*;

Reação 2: *L. mesenteroides*, *E. coli*;

Reação 3: *Clostridium butyricum*;

Reação 4: *L. mesenteroides*, *C. butyricum*, *Eubacterium spp.*;

Reação 5: *Streptococcus thermophilus*, *Lactococcus lactis*, *Lactobacillus delbrueckii ssp. bulgaricus*;

Reação 6: *Clostridium propionicum*;

Reação 7: *Strep. thermophilus*, *Actinobacillus succinogenes*, *Mannheimia succiniciproducens*, *E. coli*;

Reação 8: *Methanomicrobium*, *Methanobrevibacter*, *Methanocalculus*;

Reação 9: *Desulfovibrio spp.*, *Clostridium tyrobutyricum*;

Reação 10: *Syntrophomonas wolfei*;

Reação 11: *Clostridium formicoaceticum*, *Acetobacterium woodii*, *Desulfovibrio spp.*;

Reação 12: *Methanosarcina*, *Methanosaeta*;

Reação 13: *Syntrophobacter wolinii*;

Reação 14: *Methanomicrobium*, *Methanoculleus*, *Methanofollis*;

Reação 15: *Methanosarcina*, *Methanosaeta*.

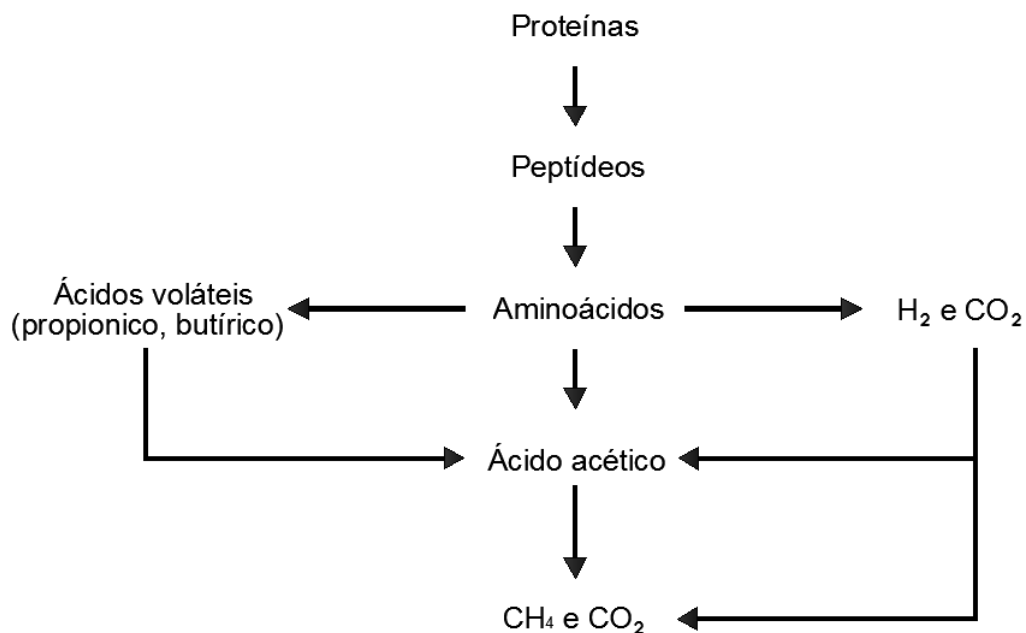


Figura 6 - Degradação anaeróbica de algumas proteínas.

Fonte: Adaptado de HASSAN & NELSONA, 2012.

A relação de nutrientes provenientes das águas residuárias tem grande importância em diversos fatores dentro do reator. Vários autores concordam que os macro e micronutrientes como fósforo (P), nitrogênio (N) enxofre (S), potássio (K), magnésio (Mg), ferro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), tungstênio (W), selênio (Se) e zinco (Zn) são necessários para manter a estabilidade e alta performance da digestão anaeróbica e por consequência altas taxas de produção de metano (WEILAND, 2010).

Os macronutrientes tem sua função principal na formação dos microrganismos metanogênicos, pois compõem grande parte do corpo celular destes, sendo assim as quantidades e proporções de macronutrientes são importantes quando se trata da formação do metano nos reatores anaeróbios. Alguns autores apresentam diferentes relações C:N:P ótimas para a produção de metano, e estas relações variam bastante, desde 75:5:1 (WEILAND, 2010) até 1000:7:1 (GERARDI, 2003). No entanto, a maioria dos autores não torna estes valores absolutos, mas estabelecem faixas onde as metanogênicas se comportariam de maneira satisfatória com relação à produção de metano.

Os micronutrientes tem função especial na produção de metano, pois alguns destes são essenciais para as diferentes enzimas envolvidas na decomposição de moléculas grandes (SCHATTAUER et al., 2011). Alguns

micronutrientes como cobalto, ferro, níquel e enxofre são indispensáveis para a formação do metano a partir do acetato, pois fazem parte dos microrganismos que participam desta conversão (GERARDI, 2003). Os íons Ni^{2+} e Co^{2+} estão presentes em uma série de enzimas envolvidas na metanogênese, entre estas enzimas conhecidas estão a coenzima F_{430} , a enzima corrinóide também conhecida como vitamina B12 e a coenzima F_{420} , todas estas envolvidas na atividade metanogênica (KIDA et al., 2001). Alguns destes mesmos íons que são essenciais para a condução da atividade metanogênica podem tornar-se agentes tóxicos a partir de certas concentrações (RAM et al., 2000).

Em geral os esgotos domésticos possuem todos os micro e macronutrientes em quantidades suficientes para atender aos microrganismos metanogênicos, no entanto, alguns efluentes industriais, para o tratamento biológico, necessitam de adição de fonte externa de nutrientes, como por exemplo, o extrato de levedura (GERARDI, 2003) ou outro material rico neste tipo de substância.

3.6 OUTROS FATORES QUE INFLUENCIAM NA BIODEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Uma série de parâmetros afeta a digestão anaeróbia. Para uma partida satisfatória é necessário que parâmetros ambientais, de operação, do reator, do inóculo e do substrato estejam de acordo para que o reator anaeróbio possa trabalhar com eficiência. Além disso, estes fatores possuem grande interação um com os outros, o que torna o estudo destes parâmetros ainda mais complexo (CHONG et al., 2012).

A saída do processo da digestão anaeróbia se resume em três grupos: o biogás, os sólidos e o efluente líquido. Estes grupos devem atender aos critérios locais de reúso e descarte de efluentes. Na Figura 7 é apresentado graficamente o sistema para a biodegradação da matéria orgânica.

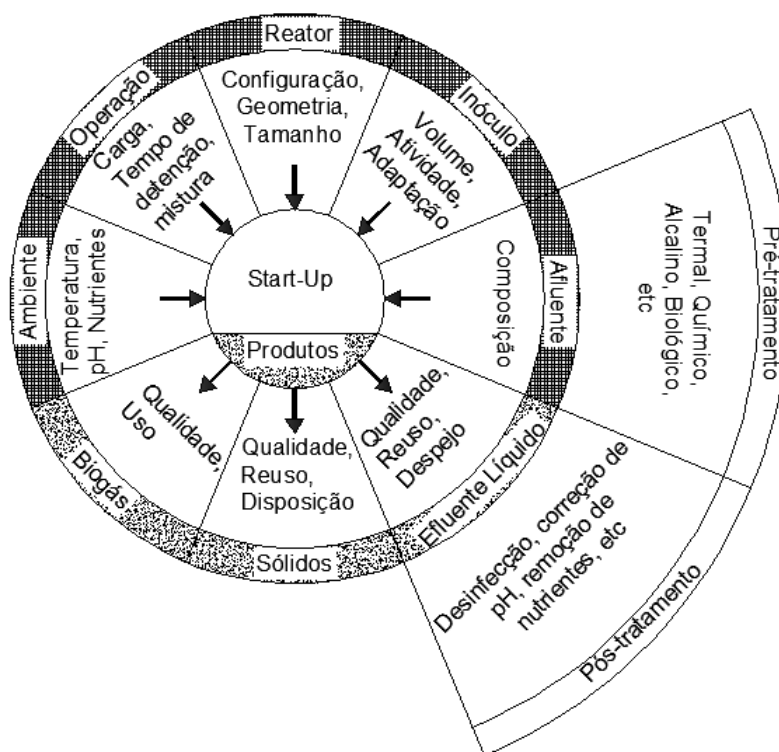


Figura 7 - Parâmetros da digestão anaeróbia.

Fonte: Adaptado de CHONG et al., 2012.

3.6.1 Temperatura e o seu efeito no processo biológico

A temperatura é um fator determinante na biodegradação anaeróbia, pois entre seus principais efeitos está a alteração na velocidade do metabolismo das bactérias e das arqueas, no equilíbrio iônico e na solubilidade do substrato (CAMPOS, 1999).

Estudos relacionados revelam que de uma forma geral a atividade microbiana ocorre nas mais variadas temperaturas ambiente. Porém, existem certas temperaturas ideais para o desenvolvimento destas bactérias. A literatura atual divide estes microrganismos em três grupos com relação a este fator, a classificação é a seguinte:

- **Psicrofílicos:** microrganismos adaptados a temperaturas entre 10° e 30°C, sendo sua temperatura ótima entre 12° e 18°C.
- **Mesofílicos:** vivem em temperaturas entre 20° e 50°C, no entanto tem atividades metabólicas máximas na faixa de 25° e 40°C.
- **Termofílicos:** são os mais adaptados as altas temperaturas entre 35°C e 75°C, tendo sua faixa ótima entre 55°C e 65°C.

Tipicamente temperaturas abaixo da faixa ótima tem maior efeito nas taxas de crescimento do que temperaturas acima da ótima, pois se observa que a cada 10°C aumentados até se alcançar a temperatura ótima, a taxa de crescimento dobra. No entanto, após a faixa ótima a queda nas taxas de digestão celular é mais branda (METCALF & EDDY, 2003).

Os microrganismos anaeróbios metanogênicos, que consomem ácidos voláteis, são mais sensíveis a quedas na temperatura do meio do que os acidogênicos, que produzem ácidos voláteis. Conseqüentemente, quedas na temperatura podem aumentar consideravelmente as concentrações de ácidos voláteis consumindo parte da alcalinidade e ocasionando um decaimento acentuado no pH do reator, acarretando por fim na morte da microbiologia anaeróbia (SPEECE, 1996).

As maiores velocidades de digestão anaeróbia e crescimento dos microrganismos metanogênicos situam-se na faixa termofílica, conforme apresentado no Figura 8 (LETTINGA et al., 2001).

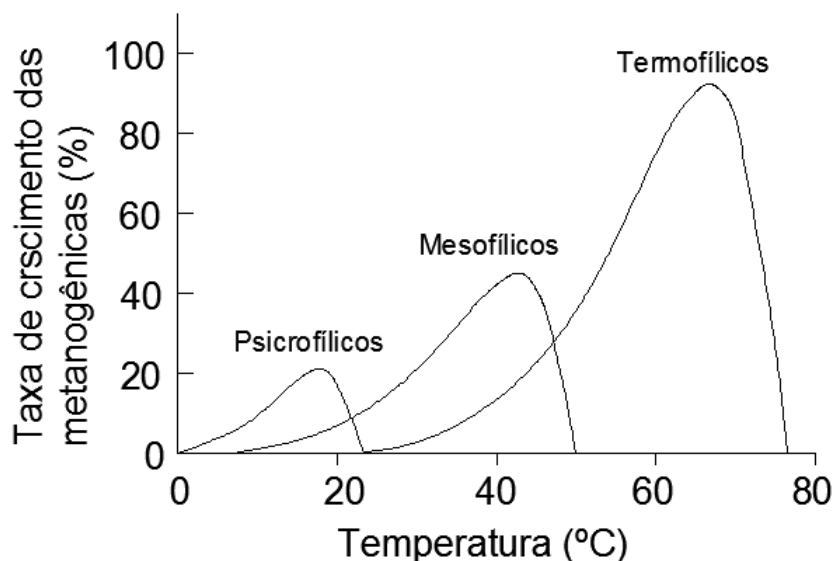


Figura 8 - Crescimento relativo das metanogênicas psicrófilas, mesófilas e termófilas

No entanto, na prática, este tipo de tratamento não é o mais utilizado visto os altos custos de se aquecer o afluente, tornando o processo caro e desnecessário para as condições ambientes existentes no Brasil (BRAVO et al., 2013).

3.6.2 Temperatura e o seu efeito nos parâmetros físicos

Um importante parâmetro que é alterado pela variação de temperatura é a viscosidade dos líquidos, pois quanto maior a temperatura de um líquido menor será a sua viscosidade (FOX et al., 2009, p. 664). Efluentes mais viscosos significam líquidos com maior resistência ao cisalhamento e, portanto mais difíceis de misturar.

O parâmetro que mede o grau de mistura em Saneamento é o Gradiente de Velocidade (G), que pode ser entendido como a quantidade de força de cisalhamento existente em certo volume. Quanto maior o gradiente de velocidade, mais turbulento será o fluxo. O Gradiente de Velocidade (G) é função da potência de entrada do afluente (p), do volume do reator (V) e da viscosidade (μ) (MAHMOUD et al., 2003). Segue Equação (4) na qual está descrita esta interação.

$$G = \sqrt{\frac{p}{\mu \times V}} \quad (4)$$

Em que:

G = Gradiente de velocidade (s^{-1});

P = Potência de entrada (W);

V = Volume de afluente no reator (m^3);

μ = Viscosidade dinâmica (Pa.s).

A Equação (4) foi desenvolvida tendo como base a ideia de que quanto maior a energia na entrada, maior a turbulência, o que também aumentaria a mistura. Utilizando está equação é possível calcular os acréscimos no Gradiente de Velocidade ocorridos com o aumento da temperatura conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Relação entre temperatura e turbulência dentro do reator

Temperatura (°C)	Viscosidade (μ) da água no reator (Pa.s)	% Aumento de G a partir de 15 °C
15	$1,14 \times 10^{-3}$	-
20	$1,00 \times 10^{-3}$	7
25	$8,90 \times 10^{-4}$	13
30	$7,98 \times 10^{-4}$	19
40	$6,53 \times 10^{-4}$	32

Fonte: (MAHMOUD et al., 2003).

Nota-se que quanto maior a temperatura, maior a turbulência hidráulica e, portanto maior a mistura dentro do reator, isto pode ocasionar um aumento do contato entre lodo e sólidos o que leva a um melhor tratamento do afluente, no entanto, esta maior turbulência pode levar ao desprendimento de sólidos do lodo e eventual saída deste para fora do reator junto com o efluente (MAHMOUD et al., 2003).

3.6.3 pH

A concentração de íons de hidrogênio no afluente também é importante no crescimento dos microrganismos degradadores. O modo mais comum e utilizado de expressar os níveis de concentração destes íons é o pH.

Com relação aos microrganismos a maior parte destes não tolera níveis de pH abaixo de 4,0 ou maiores que 9,5. Existindo uma faixa ótima, como ocorre com a temperatura, entre 6,5 e 7,5 (METCALF & EDDY, 2003).

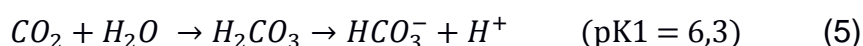
O pH é alterado principalmente pelas concentrações dos substratos gerados na degradação da matéria orgânica: ácido acético, ácido propiônico, ácido láctico, ácido butírico, íons de cálcio e o dióxido de carbono são exemplos destes. Outro ponto que pode ser considerado é o tamanho do reator, pois reatores grandes podem exercer maior pressão sobre o substrato no fundo deste, alterando a solubilidade de diferentes substratos e por fim alterando o pH (SCHWARZ et al., 1997).

O pH, além de por si só ser um fator importante para o equilíbrio do sistema, pode também servir como indicador de algum problema no reator. Caso o pH esteja alterado, recomenda-se que o primeiro passo seja o controle deste perto do neutro (7,0) utilizando sais básicos, pois quedas abruptas no pH dentro do reator podem gerar agentes tóxicos que diminuem consideravelmente a atividade microbiana anaeróbia.

Após o controle do pH é necessário que se encontre o motivo desta alteração, que pode ser de curta duração, como nos casos de mudança repentina na temperatura, na carga orgânica e na natureza dos resíduos ou ainda ser de longa duração, como na presença de agentes tóxicos (McCARTY, 1964).

3.6.4 Alcalinidade e a capacidade de tamponamento

Tamponamento pode ser entendido como a capacidade de uma solução de evitar mudanças no pH. Uma solução tampão consiste basicamente na mistura de um ácido fraco com o seu sal correspondente, possibilitando o agrupamento dos íons H^+ e OH^- . Nos reatores anaeróbios, os principais responsáveis pelo equilíbrio do pH são o gás carbônico e a alcalinidade. Conforme equações (5) e (6) (CHERNICHARO, 2007).



Alcalinidade é composta por vários ácidos fracos e é convenientemente expressar alcalinidade pela $CaCO_3$ equivalente (SPEECE, 1996).

Outro aspecto importante referente à alcalinidade é a relação entre a alcalinidade intermediária (AI) e a parcial (AP). Relações AI / AP superiores a 0,3 podem indicar distúrbios no processo de digestão anaeróbia (FORESTI, 1994).

O parâmetro alcalinidade só pode ser mais bem analisado em conjunto com a concentração de ácidos voláteis, sendo que alguns autores estabelecem como ideal relações ácidos voláteis / alcalinidade entre 0,1 e 0,35 (SWITZENBAUM et al., 1990).

3.6.5 Presença de agentes tóxicos

A presença de agentes tóxicos em certas concentrações pode causar a mortandade ou inibição da microbiologia anaeróbia decompositora, visto que este tipo de microrganismo é o mais sensível se comparado aos aeróbios. Na Figura 9 é apresentada a taxa de crescimento microbiano com relação a diferentes concentrações de um mesmo componente, assumindo este

diferentes papéis, desde essencial até tóxico dependendo de sua concentração no meio.

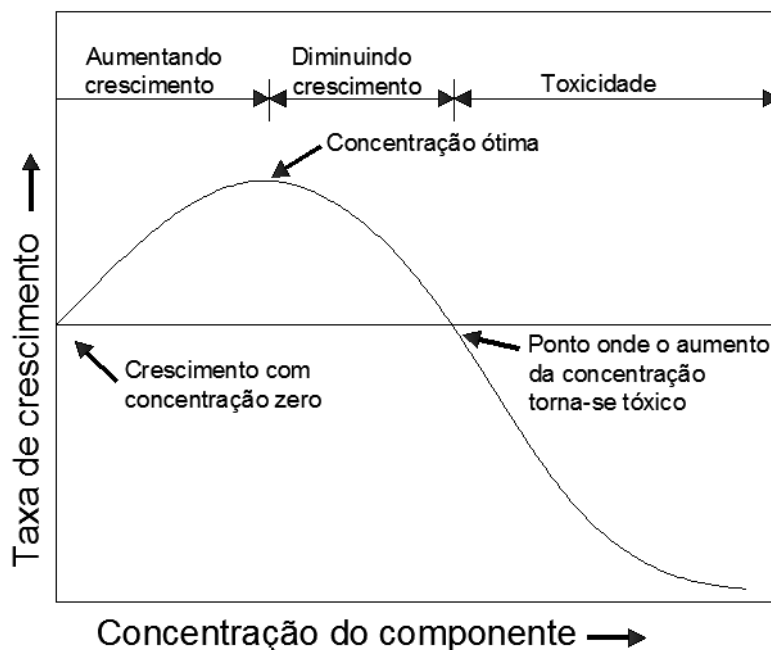


Figura 9 - Influência da concentração de alguns sais na microbiologia
 Fonte: Adaptado de (McCARTY, 1964)

Este tipo de comportamento é exemplificado na Tabela 4, na qual é possível notar diferentes efeitos na microbiota degradadora com relação às concentrações de amônia no meio.

Tabela 4- Influência da concentração de amônia na digestão anaeróbia.

Efeitos da amônia no tratamento anaeróbio (concentração em mg/L)	
50-200	Estimuladora
200-1000	Sem efeito
1500-3000	Inibidora
Acima de 3000	Tóxica

Fonte: Adaptado de (McCARTY, 1964)

Em alguns estudos é possível encontrar dados mais específicos para as áqueas metanogênicas com relação à natureza tóxica do nitrogênio na forma de amônia (Total e Livre). O parâmetro utilizado por estes trabalhos é o IC₅₀ que em inglês é a concentração de inibição “Inhibitory Concentration” que limita a atividade metanogênica em 50% (ARIUNBAATAR, et al., 2015). Na Tabela 5 estão apresentados algumas concentrações IC₅₀ de Nitrogênio Amoniacal Total e Amônia Livre.

Tabela 5 - Valores IC₅₀ de Nitrogênio Amoniacal Total e Amônia Livre para as metanogênicas

IC50 Nitrogênio Amoniacal Total (mg/L)	IC50 Amônia Livre (mg/L)	Referências
11.000	1.450	(NAKAKUBO et al., 2008)
3.000	220-280	(GALLERT & WINTER, 1997)
---	80-100	(NIELSEN & ANGELIDAKI, 2008)
3.800	146	(ARIUNBAATAR et al., 2015)

Fonte: Adaptado de ARIUNBAATAR et al., 2015

O comportamento da microbiota com relação a certos componentes é variado. Em alguns casos o componente pode ser considerado tóxico em qualquer concentração, sendo a concentração zero a concentração ótima deste no sistema. Em outros casos, alguns componentes só podem ser considerados tóxicos a partir de certa concentração, sendo que a concentração ótima se encontra além do zero. Este segundo caso é bastante comum quando se trata de nutrientes necessários a vida microbiana, conforme descrito em outros tópicos (McCARTY, 1964).

Na Tabela 6 estão apresentados os valores de concentração para alguns agentes que de maneira geral compõe os afluentes.

Tabela 6- Influência da concentração de componentes na digestão anaeróbia

Faixas estimuladoras e inibidoras (Concentrações em mg/L)			
	Faixa estimuladora	Faixa moderadamente inibidora	Faixa fortemente inibidora
Sódio	100-200	3500-5500	8000
Potássio	200-400	2500-4500	12000
Cálcio	100-200	2500-4500	8000
Magnésio	75-150	1000-1500	3000

Fonte: Adaptado de McCARTY, 1964.

Para diminuir os efeitos dos agentes tóxicos, sugerem-se algumas medidas que diminuam seus efeitos nocivos, que podem incluir remoção do material tóxico do afluente; diluição do material tóxico para níveis satisfatórios; manter em forma insolúvel ou precipitar estes agentes, visto que apenas os componentes solúveis podem exercer influencia na microbiota; e adicionar algum material antagônico ao agente tóxico que o anule (McCARTY, 1964).

Nos efluentes domésticos, estes agentes tóxicos são praticamente inexistentes, sendo o oxigênio dissolvido (OD) inserido por meio de agitação o maior problema para os microrganismos anaeróbios. Se os microrganismos facultativos (bactérias e arqueas que sobrevivem em meios com ou sem oxigênio) não conseguirem eliminar ou diminuir sua concentração para níveis satisfatórios, esta OD excedente pode vir a ser um sério problema para reatores que trabalham com microrganismos anaeróbios, já que estes não suportam a presença de oxigênio. Para tentar diminuir esta inserção de OD antes do tratamento anaeróbio, devem-se evitar sistemas hidráulicos que causem ressaltos no fluxo e conseqüentemente gerem agitação (McCARTY, 1964).

Os estudos sobre inibição a partir de certa substância são extremamente complexos, visto a grande interação entre diversos parâmetros. Alguns autores apresentam exemplos interessantes, como o estudo de inibição da digestão anaeróbia pela amônia. Nestes estudos não são estabelecidas faixas inibidoras apenas para a variável amônia isoladamente, mas sim tabelas que apresentam faixas de valores atreladas a outros fatores como: substrato, temperatura, tipo

de reator, pH e microrganismos afetados. Na Tabela 7 são apresentadas as concentrações de amônia críticas correlacionadas a outros fatores.

Tabela 7 - Inibição pela amônia correlacionada a outros fatores

Substrato	Tipo de reator	Carga orgânica	Temperatura	pH	Nitrogênio amoniacal total (Concentração crítica)	Nitrogênio amoniacal livre (Concentração crítica)
Esgoto	Reatores em batelada escala de laboratório	-	30 °C	7,2 - 7,4	>5000 mg/L	-
Estrume de porco	Reatores em batelada escala de laboratório	-	30 °C	7,2 - 7,4	>3075 mg/L	-
Chorume	Semi contínuo	-	39 °C	8,0	2800 mg/L	-
Esgoto sintético	UASB	1,2 KgDQO/m ³ /d	35 °C	7,7-8,1	6000 mg/L	800 g/L
Sobras de matadouro	CSTR - Batelada com mistura perfeita	3,7 KgSV/m ³ /d	34 °C	7,5	4100 mg/L	337 mg/L
Lodo	Semi contínuo	2,0 KgSV/m ³ /d	35 °C	8,0	3000 mg/L	400 mg/L
Esterco bovino	CSTR - Batelada com mistura perfeita	-	45 °C	7,4-7,9	6000 mg/L	700 mg/L
Fração orgânica de lixo sólido	Reator de sólidos	6,5 gSV/Kg/d	55 °C	7	2500 mg/L (inibição de 100%)	-
Leite em pó sem gordura	CSTR - Batelada com mistura perfeita	4 gDQO/L/d	55 °C	6,5-8,0	5,77 g/L (inibição de 64%)	-
Estrume de porco	CSTR - Batelada com mistura perfeita	9,4 gSV/L/d	51 °C	8,0	11 g/L (inibição de 50%)	1450 mg/L (inibição d 50%)
Fração orgânica de lixo sólido	Batelada	-	Mesofílico / Termofílico	-	-	215-468 mg/L (inibição de 50%)

*Concentração crítica é definida quando a inibição começa.

Fonte: (YENIGÜN & DEMIREL, 2013).

3.6.6 Sobrecarga hidráulica

Existem poucos dados na literatura tratando de sobrecarga hidráulica, no entanto acredita-se que sobrecargas com altas velocidades ascensionais possam ter o efeito de provocar a perda de sólidos orgânicos no efluente, aumentando significativamente as taxas de matéria orgânica na saída do reator (PIEROTTI, 2007). Por outro lado o aumento da velocidade ascensional pode ter o efeito de aumentar as colisões entre partículas suspensas e o lodo, aumentando assim as taxas de desempenho do reator com relação à remoção de matéria orgânica (MAHMOUD et al., 2003).

Alguns estudos demonstraram que a carga hidráulica volumétrica para reatores de manta de lodo não deve ultrapassar o valor de $5,0\text{m}^3/\text{m}^3.\text{d}$ o que equivale a um TDH de 4,8 horas. Para as velocidades ascensionais os valores médios devem estar entre 0,5 e 0,7m/h podendo alcançar picos temporários de no máximo 1,5m/h (CHERNICHARO, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o cumprimento dos objetivos foram estabelecidas as seguintes etapas: construção dos reatores e aquisição do aparato experimental; monitoramento dos reatores UASB de bancada alimentados com água residuária sintética em diferentes relações C:N:P.

O monitoramento dos reatores UASB se deu através de análises de acompanhamento dos reatores e por perfis de 10 horas de amostragem temporal com seis pontos de DQO e quatro pontos de nutrientes cada.

4.1 REATORES TIPO UASB UTILIZADOS

Foram utilizados quatro reatores UASB confeccionados em *plexiglass* (acrílico). Os reatores tipo UASB utilizados tinham volume total de 1,49L com diâmetro interno de 55mm e 630mm de altura. As paredes de *plexiglass* (acrílico) do reator tinham espessura de 5mm.

O reator possuía cinco aberturas laterais, sendo a primeira, junto ao fundo reator, para entrada de afluente, três que serviam como pontos de coleta de amostra, ficavam posicionados a 150mm, 290mm e 420mm, do fundo do reator respectivamente, e a última abertura que servia como saída para o efluente líquido estava localizada a 560mm do fundo do reator. Os três pontos para coleta de amostra estavam com mangueiras de silicone acopladas e pinças de mohr fechavam estas mangueiras.

O separador trifásico em formato de cone começava 25mm abaixo do eixo da abertura para saída de efluente, e continuava como um cilindro até sair do reator que era ligado através de uma mangueira de silicone ao aparato para medição do volume de metano. O topo do reator era fechado, sendo a única abertura a saída do cilindro do separador trifásico.

Não foram feitas coletas de lodo ao longo da altura do reator, pois este era pequeno, o que impossibilitava a retirada de uma amostra que não afetasse de maneira significativa o funcionamento do sistema.

Na Figura 10 esta apresentado desenho esquemático dos quatro reatores conforme descrito nos parágrafos anteriores.

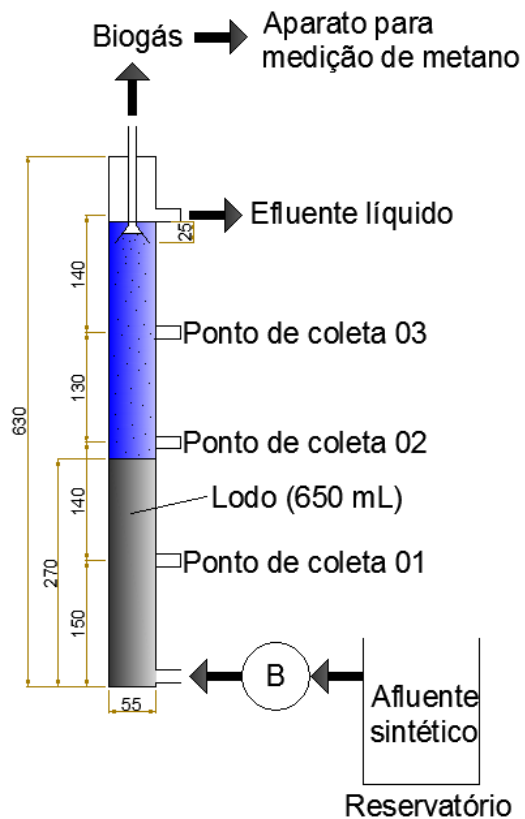


Figura 10 - Reator tipo UASB utilizado

Na Foto 1 estão apresentados os reatores tipo UASB utilizados.



Foto 1 - Reatores tipo UASB utilizados

Cada reator tipo UASB foi alimentado com afluente sintético com relações C:N:P distintas, conforme será descrito no tópico 4.2.

4.2 AFLUENTE SINTÉTICO (OU “ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA”)

O afluente sintético utilizado na etapa de operação dos reatores tipo UASB foi desenvolvido por Del Nery (1987), adaptado por Zaiat (1996) e utilizado em outras pesquisas, como na de Miqueleto (2006) e Freire et al., (2008).

A escolha deste afluente baseou-se, na quantidade reduzida de reagentes (em comparação a outros afluentes sintéticos), na facilidade de preparação e também no controle das principais propriedades (como quantidade de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, dentre outros). A composição do afluente está apresentada no Quadro 1.

Composto
Glicose (C ₆ H ₁₂ O ₆) (3)
Ureia (CH ₄ N ₂ O) (3) *
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄) (2) *
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄) (2) *
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄) (2) *
Sulfato de níquel (NiSO ₄) (1)
Sulfato ferroso (FeSO ₄) (1)
Cloreto férrico (FeCl ₃) (1)
Cloreto de cobalto (CoCl ₂) (1)
Óxido de selênio (SeO ₂) (1)
Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃) (3)

Quadro 1 - Componentes do afluente sintético

Legenda:

*: Varia de acordo com a relação C:N:P;

(1): Solução base concentrada;

(2): Solução de fósforo concentrada;

(3): Adicionado no momento da produção do afluente.

As relações C:N:P previstas para cada reator UASB estão apresentadas no Quadro 2.

Reator	Relação C:N:P
Reator 1	150:5:1
Reator 2	300:5:1
Reator 3	450:5:1
Reator 4	600:5:1

Quadro 2 - Relações C:N:P previstas

Estas relações C:N:P foram estabelecidas a partir do que foi encontrado na pesquisa bibliográfica, conforme Tabela 2.

Para produção das diferentes relações C:N:P foram utilizados os componentes conforme descrito no Quadro 1. As massas de cada componente por litro de afluente produzido, em cada uma das relações, estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 - Componentes para afluente sintético, por relação C:N:P

Relação 150:5:1	
Composto	Concentração (mg/L)
Glicose (C ₆ H ₁₂ O ₆) – DQO	477,09
Uréia (CH ₄ N ₂ O) – Nitrogênio	13,63
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄) – Fósforo	3,57
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄) – Fósforo	1,67
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄) – Fósforo	1,16
Relação 300:5:1	
Composto	Concentração (mg/L)
Glicose (C ₆ H ₁₂ O ₆) – DQO	477,09
Uréia (CH ₄ N ₂ O) – Nitrogênio	6,81
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄) – Fósforo	1,78
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄) – Fósforo	0,83
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄) – Fósforo	0,58
Relação 450:5:1	
Composto	Concentração (mg/L)
Glicose (C ₆ H ₁₂ O ₆) – DQO	477,09
Uréia (CH ₄ N ₂ O) – Nitrogênio	4,54
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄) – Fósforo	1,19
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄) – Fósforo	0,55
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄) – Fósforo	0,38
Relação 600:5:1	
Composto	Concentração (mg/L)
Glicose (C ₆ H ₁₂ O ₆) – DQO	477,09
Uréia (CH ₄ N ₂ O) – Nitrogênio	3,40
Fosfato de potássio dibásico (K ₂ HPO ₄) – Fósforo	0,89
Fosfato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄) – Fósforo	0,41
Fosfato de sódio dibásico (Na ₂ HPO ₄) – Fósforo	0,29

4.3 LODO DE INÓCULO E INOCULAÇÃO

Para inoculação dos reatores foi utilizado lodo proveniente de um RALF (Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado) de uma estação de tratamento de esgoto da cidade de Curitiba. Para a inoculação dos reatores e realização das análises foram coletados aproximadamente 10 litros deste lodo

O lodo possuía característica flocculenta e coloração negra com concentração de sólidos totais de 65.200mg/L, sendo composto de 19.733mg/L (30%) de sólidos fixos e 45.467mg/L (70%) de sólidos voláteis. Na microscopia óptica comum ¹, utilizando microscópio de epifluorescência Marca Bel. (objetiva 100x). Foram identificados microrganismos como bacilos, bacilos curvos e cocos.

O processo de inoculação consistiu na introdução do lodo inóculo no interior dos quatro reatores e na alimentação destes com seus respectivos afluentes sintéticos. Cada um dos reatores recebeu 1 litro de lodo. Parte deste valor foi retirado posteriormente conforme descrito no item 4.4.1.

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1 Alimentação dos reatores

No início da operação dos reatores foi utilizado um sistema de alimentação a gravidade que era composto por reservatórios elevados localizados a aproximadamente um metro acima dos reatores tipo UASB, que alimentavam estes diretamente. Para controlar a vazão de entrada de afluente nos reatores, utilizava-se cronômetro e proveta graduada para medição da vazão e eventual correção desta a partir de registro instalado na mangueira que levava afluente até a entrada do reator. No entanto este controle não foi possível, visto que após algumas horas as vazões dos reatores mudavam de maneira significativa.

Esta mudança de vazão ocorria provavelmente pela variação no nível dos reservatórios que implicava na diminuição da pressão disponível e conseqüentemente na diminuição da vazão. Outro possível motivo do não funcionamento do sistema foi o acúmulo de partículas e a formação de biofilme na mangueira que conduzia o afluente, algo que dificultava o fluxo, diminuindo

¹ A microscopia óptica comum foi realizada pela Professora Dra. Iolanda Silveira Duarte no Laboratório de Microbiologia Ambiental da UFSCar em Sorocaba.

e até interrompendo a vazão em certos momentos. Durante este período não foi possível fazer análises, devido ao descontrole das vazões dos reatores.

Após a experiência inicial negativa com a alimentação por gravidade, foram instaladas bombas dosadoras da marca *ProMinent Concept Plus* para controle das vazões de alimentação dos reatores.

Do dia 0^o ao dia 70^o de operação com as bombas dosadoras os reatores foram operados com Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 4 horas, após algumas análises nas quais foi possível constatar baixa eficiência na remoção de matéria orgânica, decidiu-se aumentar o TDH de maneira a preservar o reator e prevenir uma possível acidificação do sistema pela falta de tempo para consumo por meio dos microorganismos acetogênicos dos ácidos voláteis produzidos na acidogênese.

Do dia 71^o ao 120^o os reatores foram operados com TDH de 7 horas. No fim deste período alguns reatores apresentaram acúmulo de biogás no manto de lodo, fazendo com que o lodo fosse arrastado por estes “bolsões” de biogás para fora dos reatores. Este problema fez com que a operação dos reatores fosse interrompida e alguns parâmetros fossem ajustados de maneira a prevenir tais acontecimentos.

Os reatores voltaram a funcionar na mesma semana, o lodo foi recolocado nos reatores, e o TDH foi novamente alterado de sete para oito horas. Os reatores funcionaram do dia 121^o ao dia 362^o de maneira ininterrupta. Além disso, outro importante fator foi alterado, o volume útil do reator diminuiu de 1000 mL para 650 mL, isto foi feito para que o nível de lodo ficasse mais baixo e assim menos lodo fosse carregado e saísse junto com o efluente. O TDH, a vazão e o volume útil dos reatores se mantiveram constantes neste último período.

A DQO esperada do afluente durante toda a operação era de 500 mg/L.

Na Tabela 9 estão apresentadas as etapas operacionais de maneira resumida.

Tabela 9 - Etapas Operacionais

Tipo de alimentação	Etapa (dia)	Vazão (L/h)	Volume útil do reator (L)	TDH (h)	Tempo de duração (dia)	Carga Orgânica (Kg DQO/dia)
Gravidade	Teste	----	1,00	----	50	----
Bomba dosadora	0 – 70	0,250	1,00	4	70	3,000
Bomba dosadora	71 - 120	0,143	1,00	7	50	1,716
Bomba dosadora	121 - 362	0,081	0,65	8	242	0,972

Nas últimas três semanas de operação dos reatores, quando estes já se encontravam adaptados ao afluyente sintético, foram instalados aparatos experimentais para lavagem dos gases e posterior medição do volume de metano. Os dados foram coletados de segunda a sexta durante três semanas, gerando assim 15 pontos de coleta.

4.4.2 Análise de parâmetros nos reatores – Monitoramento e Perfis

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros físico-químicos utilizados no monitoramento e nos perfis, e seus respectivos métodos de análise e referências. As análises físico-químicas foram feitas no Laboratório de Saneamento da UTFPR – campus Curitiba, sede Ecoville.

Tabela 10 – Análises físico-químicas realizadas

Parâmetros	Métodos de análise	Referência
Temperatura do líquido (°C)	-	-
DQO (mg/L)	Espectrofotométrico	(APHA, 2012)
pH	Potenciométrico	-
Ácidos voláteis (mg/L, como HAc)	Titulométrico	(RIPLEY, BOYLE, & CONVERSE, 1986)
Alcalinidade (mg/L, como CaCO ₃)	Titulométrico	(RIPLEY, BOYLE, & CONVERSE, 1986)
Sólidos totais (mg/L)	Gravimétrico	(APHA, 2012)
Sólidos totais fixos e voláteis (mg/L)	Gravimétrico	(APHA, 2012)
Amônia (NH ₃) (mg/L)	Nessler	(APHA, 2012)
Fosfatos (mg/L)	Amino Ácido	(APHA, 2012)
Medição da produção de metano	Método Volumétrico	(AQUINO et al., 2007)

Foram realizadas análises de monitoramento durante toda a operação do sistema, além de três perfis de 10 horas e um acompanhamento da produção de metano nas últimas três semanas.

As análises de pH, temperatura, alcalinidade e ácidos voláteis eram feitas em todos os reatores, no afluente e no efluente apenas uma vez. As análises de DQO também eram feitas no afluente e no efluente, no entanto, diferente das análises de alcalinidade e ácidos voláteis, estas eram feitas em duplicata. Esta apresentado na Tabela 11 o resumo das análises no monitoramento.

Tabela 11 - Análises realizadas no monitoramento

Etapa	0º - 70º	71º - 120º	121º - 362º
Nº de análises de pH, Temperatura, Alcalinidade e Ácidos Voláteis	48	0	88
Nº de análises de DQO	80	48	160

Durante os perfis foram feitas análises de DQO em duplicata do afluente e do efluente a cada duas horas durante dez horas, totalizando seis pontos de DQO e um total de noventa e seis análises por perfil. Além disso, foram analisados os nutrientes (Nitrogênio Amoniacal e Fosfato) através de dois pontos, com apenas uma análise, para o primeiro perfil e quatro pontos, também com apenas uma análise, para o segundo e terceiro perfis. Na Tabela 12 estão apresentadas de forma resumida as análises feitas nos perfis.

Tabela 12 - Análises realizadas nos perfis

Análise	Perfil 01	Perfil 02	Perfil 03
Duração (h)	10	10	10
Nº de análises de DQO	96	96	96
Nº de análises de nutrientes	32	64	64

4.5 MEDIÇÃO DO VOLUME DE METANO

Para medição do volume de metano foi utilizado método do deslocamento líquido com medição direta. O biogás gerado pelo reator era lavado em uma solução de Hidróxido de Sódio (NaOH a 15%), após este processo apenas o metano e mais alguns gases em quantidades insignificantes eram conduzidos até outro erlenmeyer. O metano que era encaminhado para o erlenmeyer provocava o deslocamento do líquido deste para uma proveta graduada e através do volume deslocado era feita a medição (AQUINO et al.,2007). Na Figura 11 é apresentado o aparato experimental para medição de metano.

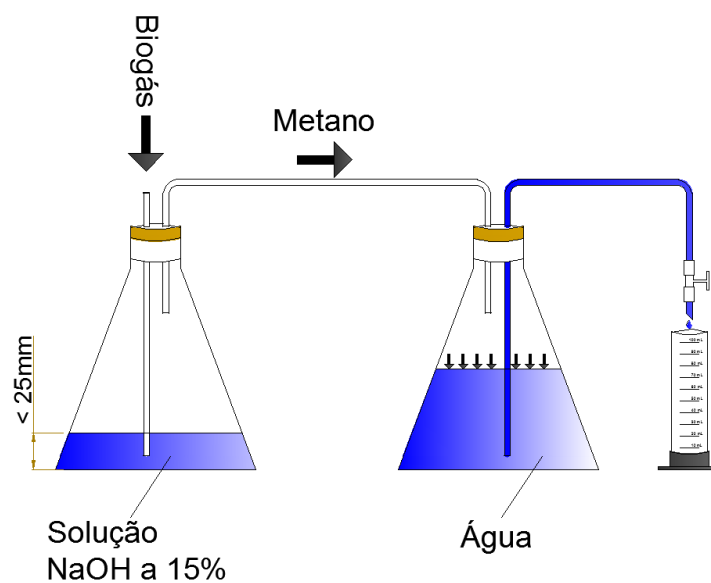


Figura 11 - Sistema para medição do volume de metano produzido

Na Foto 2 é apresentado o sistema para medição do volume de metano produzido.



Foto 2 - Sistema para medição do volume de metano produzido

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Primeiramente fez-se o uso de estatística descritiva básica a fim de apresentar os dados, para isso foram utilizados média, desvio padrão, coeficiente de variação, mínimo e máximo.

Para análise das hipóteses de correlação foi utilizada a ferramenta ANOVA e a distribuição F de *Fisher-Snedecor*. As hipóteses propostas foram sobre as correlações entre os parâmetros analisados (DQO, alcalinidade,

ácidos voláteis e produção de metano) e as diferentes relações C:N:P de alimentação dos reatores.

Os testes de hipótese consistiram em comparar o valor de F para os dados testados e o valor de F crítico retirado da distribuição de *Fisher-Snedecor*.

Para encontrar o valor de F para os dados testados utilizou-se a Equação (7).

$$F = \frac{SQE / g.l.}{SQD / g.l.} \quad (7)$$

Em que:

SQE = Soma dos quadrados das diferenças entre os grupos (Distância ao quadrado entre as médias de cada grupo e a média das médias);

SQD = Soma dos quadrados das diferenças dentro do grupo (Distância ao quadrado entre cada dado e a média do seu grupo);

SQT = Soma dos quadrados totais (Distância ao quadrado entre cada dado e a média);

g.L = Graus de liberdade em cada soma.

Após encontrar o valor de F para os dados testados deve-se comparar este com o valor do F crítico encontrado na distribuição F de *Fisher-Snedecor*, conforme Anexo A. Este valor de F crítico varia de acordo com os graus de liberdade das somas e a significância estatística esperada.

Por fim, para testar a hipótese de correlação entre os dados basta comparar o valor de F encontrado através da Equação (05) e o valor de $F_{\text{crítico}}$ encontrado através da tabela, se $F > F_{\text{crítico}}$ então a hipótese é verdadeira, já se $F < F_{\text{crítico}}$ a hipótese é nula.

Ou seja, a regra da decisão para todos os testes de correlação é:

- H_0 (Hipótese Nula): Se $F \leq F_{\text{crítico}} \rightarrow$ se rejeita a correlação
- H_1 (Hipótese Alternativa): Se $F \geq F_{\text{crítico}} \rightarrow$ se aceita a correlação

4.6.1 Teste de normalidade

Para que seja utilizado o teste paramétrico anteriormente proposto é necessário que a população da qual pertença às amostras seja normalmente distribuída. A fim de confirmar a normalidade das amostras será utilizado o método de Kolmogorov-Smirnov.

Este teste admite que a distribuição da variável que está sendo observada seja contínua. O teste compara a distribuição de frequência acumulada para a distribuição teórica, neste caso a distribuição normal, com a distribuição de frequência acumulada para a distribuição observada. Caso exista grande divergência entre as duas distribuições, a distribuição amostral não será considerada normal (SIEGEL & CASTELLAN JR., 2006).

Seja $F_0(X)$ uma função especificada de distribuição de frequências relativas acumuladas, a distribuição teórica normal. Para qualquer valor de X , o valor de $F_0(X)$ é a proporção de casos esperados com valores menores ou iguais a X .

Seja S_N a distribuição de frequências relativas acumuladas observada de uma amostra aleatória de N observações. Se X_i é um valor qualquer possível, então o valor de $S_N(X_i)$ é a proporção de casos observados com valores menores ou iguais a X_i , conforme demonstrado na Equação (8).

$$S_N(X_i) = \frac{F_i}{N} \quad (8)$$

Em que:

F_i = Número de observações menores ou iguais a X_i ;

N = Número de observações.

As hipóteses do teste são as seguintes:

- H_0 : A amostra provém de uma distribuição amostral normal.
- H_1 : A amostra não provém de uma distribuição amostral normal.

Para que H_0 seja verdadeira, as diferenças entre $S_N(X_i)$ e $F_0(X_i)$ devem ser pequenas e estar dentro dos limites de erros aleatórios.

O teste utiliza o maior dos desvios chamado de desvio máximo, demonstrado na Equação (9).

$$D = \text{máx} [F_0(X_i) - S_N(X_i)], \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (9)$$

Deve-se verificar a amostra para um determinado p-valor, que neste caso será 0,05 (SCUDINO, 2008). Portanto:

- Se $D = \text{máx} [F_0(X_i) - S_N(X_i)] < D_{(N,\alpha)}$ aceita-se H_0 e considera-se a distribuição normal;
- Se $D = \text{máx} [F_0(X_i) - S_N(X_i)] > D_{(N,\alpha)}$ rejeita-se H_0 e a distribuição não é considerada normal;
- Com $D \geq \frac{1,36}{\sqrt{N}}$ para $\alpha=0,05$.

Para os testes realizados neste trabalho será desconsiderada a variância da função normal, portanto será utilizado apenas o valor da média para os testes. Portanto o valor de $F(X_1)$ será sempre 0,5 ou 50%; este que representa a proporção de valores menores que a média na distribuição normal utilizada.

Segue demonstração do teste de normalidade para os dados obtidos nas análises de Alcalinidade:

Foram realizadas dezessete análises de alcalinidade em cada um dos reatores no afluente e no efluente durante o monitoramento, portanto para que o a distribuição seja considerada normal o desvio máximo (D) deve ser menor do que o valor encontrado na Equação (10).

$$D \geq \frac{1,36}{\sqrt{17}} = 0,3298 \quad (10)$$

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados para o teste de normalidade para os resultados obtidos de alcalinidade.

		D (Desvio máximo)	Resultado
Reator 1	Afluente	0,1471	Distribuição Normal
	Efluente	0,2059	Distribuição Normal
Reator 2	Afluente	0,1471	Distribuição Normal
	Efluente	0,3235	Distribuição Normal
Reator 3	Afluente	0,0882	Distribuição Normal
	Efluente	0,3235	Distribuição Normal
Reator 4	Afluente	0,2059	Distribuição Normal
	Efluente	0,2647	Distribuição Normal

Segue demonstração do teste de normalidade para os dados obtidos nas análises de Ácidos Voláteis:

Foram realizadas dezessete análises de ácidos voláteis em cada um dos reatores no afluente e no efluente durante o monitoramento, portanto para que a distribuição seja considerada normal o desvio máximo (D) deve ser menor do que o valor encontrado na Equação (11).

$$D \geq \frac{1,36}{\sqrt{17}} = 0,3298 \quad (11)$$

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados para o teste de normalidade para os resultados obtidos de alcalinidade.

Tabela 14 - Resultados para teste de normalidade – Ácidos Voláteis.

		D (Desvio máximo)	Resultado
Reator 1	Afluente	0,0294	Distribuição Normal
	Efluente	0,1471	Distribuição Normal
Reator 2	Afluente	0,0294	Distribuição Normal
	Efluente	0,2059	Distribuição Normal
Reator 3	Afluente	0,0882	Distribuição Normal
	Efluente	0,1471	Distribuição Normal
Reator 4	Afluente	0,0882	Distribuição Normal
	Efluente	0,0882	Distribuição Normal

Segue demonstração do teste de normalidade para os dados obtidos nas análises de DQO no monitoramento:

Foram realizadas dezoito análises de DQO em cada um dos reatores no afluente e no efluente durante o monitoramento, portanto para que a distribuição seja considerada normal o desvio máximo (D) deve ser menor do que o valor encontrado na Equação (12).

$$D \geq \frac{1,36}{\sqrt{18}} = 0,3205 \quad (12)$$

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados para o teste de normalidade para os resultados obtidos de DQO no monitoramento.

Tabela 15 - Resultados para teste de normalidade – DQO monitoramento.

		D (Desvio máximo)	Resultado
Reator 1	Afluente	0,0556	Distribuição Normal
	Efluente	0,1111	Distribuição Normal
Reator 2	Afluente	0,1111	Distribuição Normal
	Efluente	0,1667	Distribuição Normal
Reator 3	Afluente	0,0556	Distribuição Normal
	Efluente	0,1667	Distribuição Normal
Reator 4	Afluente	0,0556	Distribuição Normal
	Efluente	0,0556	Distribuição Normal

Segue demonstração do teste de normalidade para os dados obtidos nas análises de DQO no perfil 01:

Foram realizadas seis análises de DQO em cada um dos reatores no afluente e no efluente durante o perfil 01, portanto para que a distribuição seja considerada normal o desvio máximo (D) deve ser menor do que o valor encontrado na Equação (13).

$$D \geq \frac{1,36}{\sqrt{6}} = 0,5552 \quad (13)$$

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados para o teste de normalidade para os resultados obtidos de DQO no perfil 01.

Tabela 16 - Resultados para teste de normalidade – DQO perfil 01.

		D (Desvio máximo)	Resultado
Reator 1	Afluente	0,0000	Distribuição Normal
	Efluente	0,0000	Distribuição Normal
Reator 2	Afluente	0,0000	Distribuição Normal
	Efluente	0,0000	Distribuição Normal
Reator 3	Afluente	0,0000	Distribuição Normal
	Efluente	0,0000	Distribuição Normal
Reator 4	Afluente	0,1667	Distribuição Normal
	Efluente	0,0000	Distribuição Normal

Segue demonstração do teste de normalidade para os dados obtidos nas análises de DQO no perfil 02:

Foram realizadas seis análises de DQO em cada um dos reatores no afluente e no efluente durante o perfil 02, portanto para que a distribuição seja considerada normal o desvio máximo (D) deve ser menor do que o valor encontrado na Equação (14).

$$D \geq \frac{1,36}{\sqrt{6}} = 0,5552 \quad (14)$$

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados para o teste de normalidade para os resultados obtidos de DQO no perfil 02.

Tabela 17 - Resultados para teste de normalidade – DQO perfil 02.

		D (Desvio máximo)	Resultado
Reator 1	Afluente	0,1667	Distribuição Normal
	Efluente	0,0000	Distribuição Normal
Reator 2	Afluente	0,0000	Distribuição Normal
	Efluente	0,1667	Distribuição Normal
Reator 3	Afluente	0,0000	Distribuição Normal
	Efluente	0,1667	Distribuição Normal
Reator 4	Afluente	0,0000	Distribuição Normal
	Efluente	0,0000	Distribuição Normal

Segue demonstração do teste de normalidade para os dados obtidos nas análises de DQO no perfil 03:

Foram realizadas seis análises de DQO em cada um dos reatores no afluente e no efluente durante o perfil 03, portanto para que a distribuição seja considerada normal o desvio máximo (D) deve ser menor do que o valor encontrado na Equação (15).

$$D \geq \frac{1,36}{\sqrt{6}} = 0,5552 \quad (15)$$

Na Tabela 18 estão apresentados os resultados para o teste de normalidade para os resultados obtidos de DQO no perfil 03.

Tabela 18 - Resultados para teste de normalidade – DQO perfil 03.

		D (Desvio máximo)	Resultado
Reator 1	Afluente	0,1667	Distribuição Normal
	Efluente	0,1667	Distribuição Normal
Reator 2	Afluente	0,1667	Distribuição Normal
	Efluente	0,0000	Distribuição Normal
Reator 3	Afluente	0,1667	Distribuição Normal
	Efluente	0,0000	Distribuição Normal
Reator 4	Afluente	0,0000	Distribuição Normal
	Efluente	0,0000	Distribuição Normal

Segue demonstração do teste de normalidade para os dados obtidos nas medições do volume de metano gerado:

Foram realizadas quinze medições diárias de volume de produção de metano em cada um dos reatores, portanto para que a distribuição seja considerada normal o desvio máximo (D) deve ser menor do que o valor encontrado na Equação (16).

$$D \geq \frac{1,36}{\sqrt{15}} = 0,3511 \quad (16)$$

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados para o teste de normalidade para os resultados obtidos nas medições de produção de metano.

Tabela 19 - Resultados para teste de normalidade – Metano.

	D (Desvio máximo)	Resultado
Reator 1	0,1000	Distribuição Normal
Reator 2	0,1667	Distribuição Normal
Reator 3	0,0333	Distribuição Normal
Reator 4	0,0333	Distribuição Normal

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO

O lodo possuía característica flocculenta e coloração negra. Com relação aos sólidos obteve-se para o lodo de inóculo um valor de 65.200 mg/L de sólidos totais, sendo composto de 19.733 mg/L (30%) de sólidos fixos e 45.467 mg/L (70%) de sólidos voláteis. Alves (2015), que caracterizou lodo de UASB empregado no processamento de vinhaça, encontrou para o lodo inóculo um valor de 44.313 mg/L de sólidos totais, sendo este composto de 7.593 mg/L (17%) de sólidos fixos e 36.720 mg/L (83%) de sólidos voláteis. Valor absoluto para sólidos voláteis próximo ao encontrado neste trabalho.

Na microscopia óptica comum foram identificados microrganismos como bacilos, bacilos curvos e cocos, alguns destes com morfologia semelhante a *Methanosaeta*, caracterização biológica parecida a encontrada por Carvalho (2006) e Alves (2015). Este resultado veio para confirmar a existência da microbiota formadora do biogás, essencial para os reatores anaeróbios.

5.2 PROBLEMAS COM ALIMENTAÇÃO E PARTIDA DOS REATORES

Durante o processo de inoculação e partida dos reatores ocorreram alguns problemas. O primeiro foi a falta de controle da vazão quando foi utilizado sistema de alimentação por gravidade. Isto provavelmente aconteceu em função da variação de nível do reservatório que acarretava, conseqüentemente, na variação da vazão afluyente. Outra razão para que o sistema não mantivesse a vazão constante era a formação de biofilme nas mangueiras que conduziam o afluyente, algo que dificultava o fluxo, alterando assim a vazão do sistema. Este problema foi solucionado com utilização de bombas dosadoras. Durante este período não foram realizadas análises, em razão desta variação das vazões afluentes.

Outro problema ocorrido foi a expulsão do lodo dos reatores dois e quatro, carreados pela geração de gases. Os gases gerados acabavam por

criar “bolsões” de gás que faziam com que o lodo fosse carregado de forma abrupta para fora do reator. Este problema já havia sido relatado por Mahmoud et al., (2003) e Carvalho (2006). A solução foi à agitação manual dos reatores de duas a três vezes por semana.

5.3 MONITORAMENTO DOS REATORES

5.3.1 pH, Temperatura, Alcalinidade e Ácidos voláteis

Durante a operação dos reatores tipo UASB os parâmetros pH, temperatura, alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis foram determinados a fim de monitorar o comportamento destes reatores.

Os valores médios, com seus respectivos desvios padrão, coeficiente de variação e os valores máximos e mínimos, para pH e Temperatura do afluente e do efluente para os quatro reatores estão apresentados na Tabela 20

Tabela 20 - Valores médios, desvio padrão, coeficiente de variação, máximos e mínimos para pH e Temperatura.

pH										
	Afluente					Efluente				
	Relação	Nº de amostras	Média	Coeficiente de Variação	Máxima	Mínima	Média	Coeficiente de Variação	Máxima	Mínima
R 01	150:5:1	17	7,37 ± 0,79	11%	8,52	5,69	7,26 ± 0,43	6%	8,01	6,30
R 02	300:5:1	17	7,19 ± 0,67	9%	8,30	5,60	7,10 ± 0,38	5%	7,89	6,30
R 03	450:5:1	17	7,23 ± 0,62	9%	8,29	6,09	7,25 ± 0,40	6%	7,92	6,60
R 04	600:5:1	17	7,12 ± 0,54	8%	8,26	6,34	7,13 ± 0,32	5%	7,74	6,72

Temperatura (°C)										
	Afluente					Efluente				
	Relação	Nº de amostras	Média	Coeficiente de Variação	Máxima	Mínima	Média	Coeficiente de Variação	Máxima	Mínima
R 01	150:5:1	17	21,8 ± 2,8	13%	25,8	17,5	21,9 ± 2,3	11%	25,0	18,0
R 02	300:5:1	17	21,9 ± 2,7	13%	25,5	17,3	21,9 ± 2,2	10%	24,9	18,3
R 03	450:5:1	17	21,8 ± 2,7	12%	24,9	17,6	22,1 ± 2,4	11%	25,1	18,2
R 04	600:5:1	17	22,1 ± 2,8	13%	25,9	17,8	22,2 ± 2,4	11%	25,1	18,2

Os valores de pH do afluente ficaram entre 5,69 e 8,52 e do efluente estiveram entre 6,30 e 8,01. O coeficiente de variação ficou abaixo dos 10% o que indica que estes valores estiveram em torno da média.

Os valores de pH do afluente e do efluente ficaram dentro do recomendado pela literatura, visto que a maior parte dos microorganismos decompositores não tolera níveis de pH abaixo de 4,0 ou maiores que 9,5. Existindo uma faixa ótima, entre 6,5 e 7,5 (METCALF & EDDY, 2003).

As temperaturas do afluente e do efluente ficaram entre 17,3°C e 25,9°C. O coeficiente de variação também foi baixo, entre 10 e 13%, o que indica que não ocorreram grandes variações na temperatura e, portanto não será considerada a influência deste parâmetro nas eficiências dos reatores.

As temperaturas do afluente e do efluente ficaram dentro da faixa recomendada para os microorganismos mesofílicos.

Os valores médios, com seus respectivos desvios padrão, coeficiente de variação e os valores máximos e mínimos, para alcalinidade e ácidos voláteis do afluente e do efluente para os quatro reatores estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores médios, desvio padrão, máximos e mínimos para alcalinidade.

Alcalinidade (mgCaCO₃/L)										
	Afluente						Efluente			
	Relação	Nº de amostras	Média	Coeficiente de Variação	Máxima	Mínima	Média	Coeficiente de Variação	Máxima	Mínima
R 01	150:5:1	17	176 ± 63	36%	302	72	190 ± 62	33%	335	136
R 02	300:5:1	17	148 ± 53	36%	272	55	184 ± 58	32%	327	139
R 03	450:5:1	17	157 ± 56	36%	261	66	186 ± 58	31%	317	141
R 04	600:5:1	17	151 ± 49	33%	265	97	184 ± 59	32%	326	105
Ácidos Voláteis (mgHAC/L)										
	Afluente						Efluente			
	Relação	Nº de amostras	Média	Coeficiente de Variação	Máxima	Mínima	Média	Coeficiente de Variação	Máxima	Mínima
R 01	150:5:1	17	120 ± 55	46%	225	15	43 ± 46	105%	145	4
R 02	300:5:1	17	126 ± 58	46%	225	23	62 ± 75	119%	223	6
R 03	450:5:1	17	143 ± 51	36%	246	24	58 ± 68	116%	252	7
R 04	600:5:1	17	157 ± 73	46%	300	26	50 ± 45	91%	142	6

Observando a Tabela 21 é possível perceber certa variação nos valores tanto de alcalinidade quanto de ácidos voláteis. Além disso, estes mesmos valores apresentam certa semelhança quando se analisa a variação entre o afluente e o efluente de cada um, pode-se observar que nos quatro reatores os valores médios de alcalinidade no efluente são maiores que no afluente, o mesmo acontece só que de maneira oposta com relação aos ácidos voláteis. Pode-se observar que nos quatro reatores os valores médios de ácidos voláteis são menores no efluente, o que indica que houve consumo deste substrato no interior do reator.

A produção de alcalinidades no reator e a manutenção da capacidade de tamponamento deste, a fim de prevenir quedas abruptas no pH são positivas para o desempenho de reatores anaeróbicos.

A existência de ácidos voláteis no afluente que estava no reservatório indicou que ocorria acidificação deste afluente enquanto estava armazenado.

Os valores médios de alcalinidade no afluente encontrados por Miqueleto (2006) para os reatores alimentados com glicose, utilizando a água residuária sintética proposta por Del Nery (1987), que continha 1000mg/L de bicarbonato de sódio, valor que é o dobro do utilizado neste estudo, foram de 1053mg/L a 1224mg/L. Os valores encontrados de alcalinidade no efluente por Miqueleto (2006), como nesta pesquisa, também foram superiores aos encontrados no afluente, e as médias variaram de 1212mg/L a 1586mg/L.

Nos Gráficos 01 e 02 estão apresentados os valores da alcalinidade e ácidos voláteis do afluente e do efluente nos quatro reatores durante todo o período de monitoramento.

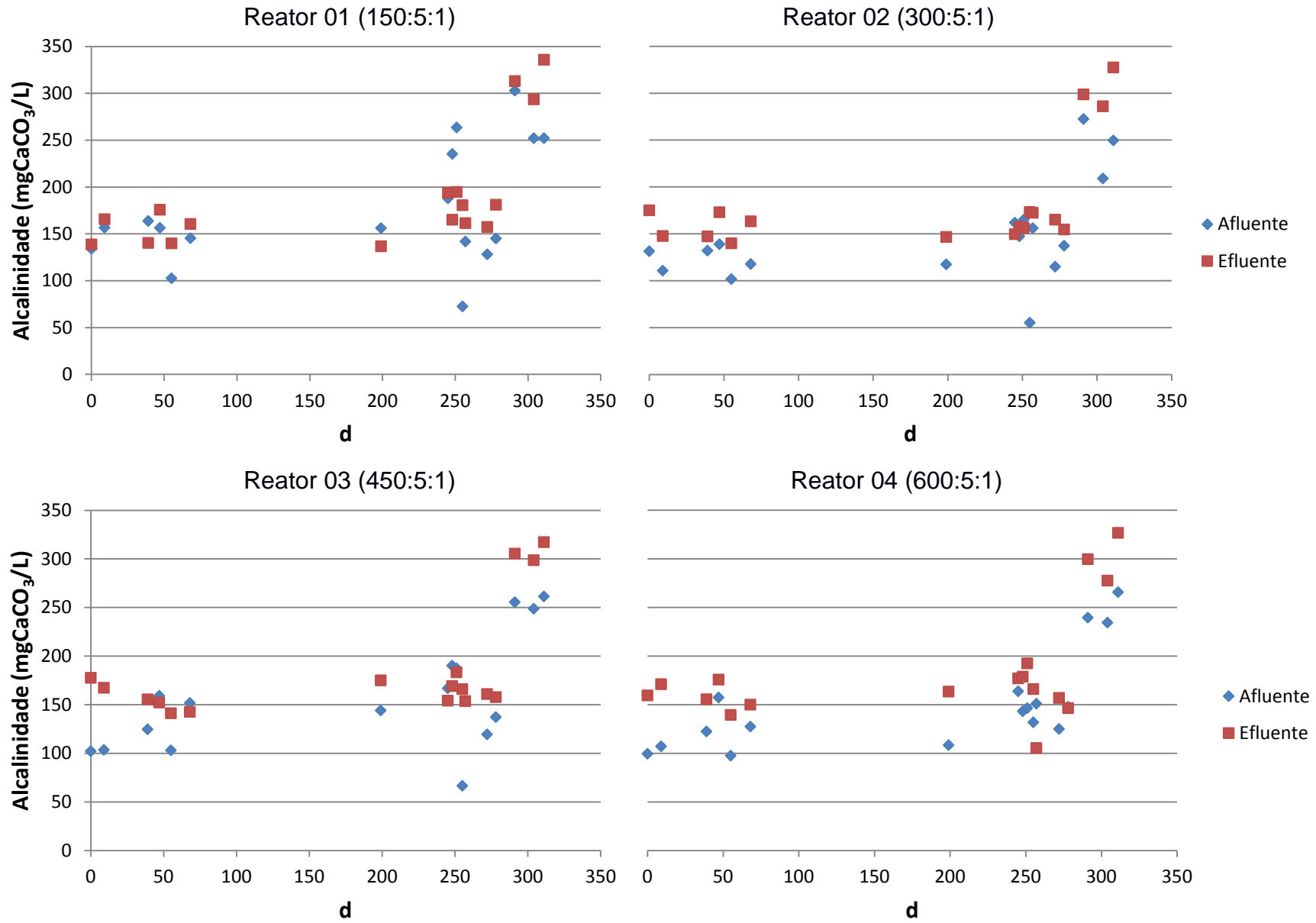


Gráfico 1 - Monitoramento da Alcalinidade

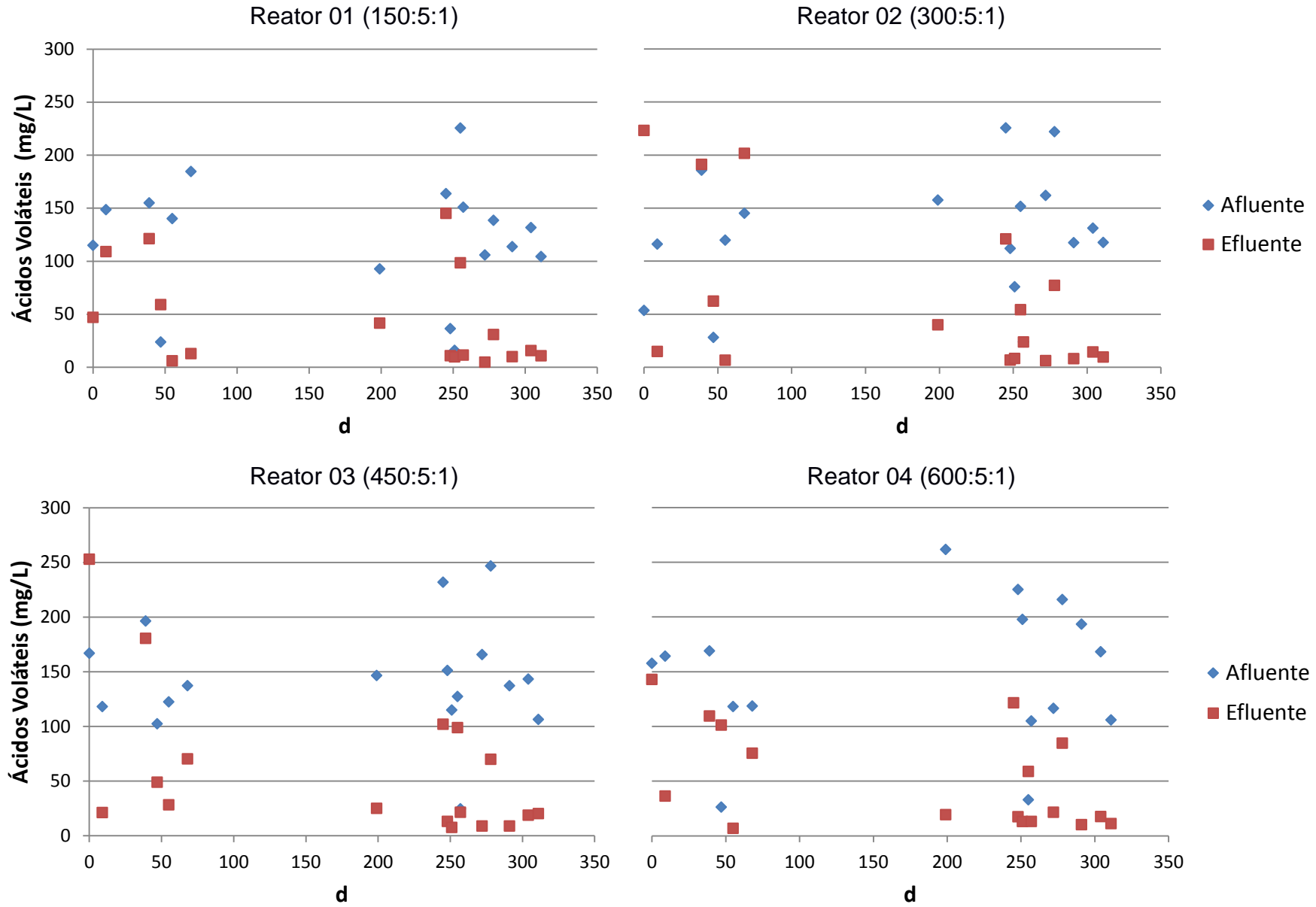


Gráfico 2 - Monitoramento dos Ácidos Voláteis

Analisando estes gráficos é possível perceber que houve produção de alcalinidade e consumo de ácidos voláteis na maioria dos pontos analisados, indicando um comportamento constante dos reatores.

As hipóteses para o teste estatístico para as correlações entre os parâmetros produção de alcalinidade e consumo de ácidos voláteis com a relação C:N:P do afluyente estão descritas na Tabela 22.

Tabela 22 - Hipóteses para Alcalinidade e Ácidos Voláteis

H_0	Não existe correlação	→	Se $F \leq F_{\text{crítico}}$
H_1	Existe correlação	→	Se $F \geq F_{\text{crítico}}$

Na Tabela 23 e Tabela 24 são apresentados os resultados para os testes estatísticos de análise de variância dos parâmetros alcalinidade e ácidos voláteis.

Tabela 23 - Resumo teste ANOVA para alcalinidade CaCO_3

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Fcrit. (0,05)	Fcrit.(0,10)
Entre grupos	5.062,48	3	1687,49	1,34	2,75	2,17
Dentro do grupo	80.576,87	64	1259,01	-	-	-
Total	85.639,36	67	1278,20	-	-	-

Tabela 24 - Resumo teste ANOVA para ácidos voláteis

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Fcrit.(0,05)	Fcrit.(0,10)
Entre grupos	16.988,16	3	5662,72	1,02	2,75	2,17
Dentro do grupo	54.545,62	64	5539,78	-	-	-
Total	371.533,78	67	5545,28	-	-	-

Observando a Tabela 23 e a Tabela 24 que contém o resumo dos testes ANOVA para alcalinidade e ácidos voláteis, respectivamente, é possível constatar que estes dois parâmetros não sofreram influência para as relações C:N:P testadas quando se pretende significâncias de 90 ou 95%, confirmando assim a hipótese nula.

5.3.2 Eficiência na remoção de Matéria Orgânica

Neste tópico do trabalho estão apresentados e discutidos os valores de DQO afluente e efluente dos quatro reatores e suas respectivas eficiências durante o período de monitoramento.

Estão apresentados na Tabela 25 os valores médios, desvios padrão, coeficientes de variação, máximos e mínimos de DQO do afluente e do efluente dos quatro reatores, e suas respectivas eficiências.

Tabela 25 - Monitoramento da remoção de Matéria Orgânica

Reator 01 - Relação 150:5:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	18	389 ± 146	37%	94	707	93 ± 76	82%	15	315
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	75% ± 19%	25%	25%	94%
Reator 02 - Relação 300:5:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	18	476 ± 117	25%	113	684	107 ± 99	93%	8	438
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	75% ± 24%	32%	3%	97%
Reator 03 - Relação 450:5:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	18	491 ± 92	19%	248	714	98 ± 53	54%	12	207
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	79% ± 12%	15%	57%	92%
Reator 04 - Relação 600:5:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	18	536 ± 97	18%	404	831	105 ± 79	75%	4	309
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	80% ± 15%	19%	49%	97%

Através dos dados apresentados na Tabela 25 é possível constatar certa semelhança entre todos os reatores com relação à eficiência destes na remoção de matéria orgânica durante toda a condução do experimento. As eficiências médias nestas análises estiveram entre 75 e 80%. Mesmo com as eficiências médias próximas, os coeficientes de variação das eficiências e os desvios padrão indicam que houve pontos de análise que ficaram distantes da

média. Isto ocorreu devido a alguns problemas na operação dos reatores, descritos no item 5.2.

Vários autores analisaram a eficiência de reatores UASB quanto à remoção de matéria orgânica sob diferentes condições.

Em sua tese, Sundefeld (2012) apresentou resultados semelhantes para os valores de DQO afluente. No entanto, o autor utilizou esgoto bruto, o que possivelmente foi a causa para que as eficiências na remoção de matéria orgânica fossem menores do que as encontradas neste trabalho. O valor médio de DQO no esgoto encontrado por Sundefeld (2012) foi de 362 mg/L, sendo o valor máximo de 521 mg/L e o mínimo de 180mg/L. A eficiência na remoção de matéria orgânica foi de 60%, um pouco abaixo da eficiência encontrada nesta pesquisa que ficou em torno de 75 a 80%, conforme apresentado na Tabela 25.

Em seu artigo, Ratanatamskul e Siritiewstri (2015) também analisaram a eficiência de um reator tipo UASB, quanto à remoção de matéria orgânica. Utilizando esgoto bruto com DQO média de 577 mg/L, além disso a relação DQO/DBO do afluente era de 1,73 o que possibilitava o tratamento biológico. O reator tipo UASB utilizado apresentou eficiência média de 65,9%, com relação à remoção de matéria orgânica.

Em sua dissertação, Parizotto (2013), avaliou reatores tipo UASB tratando água residuária gerada na produção de açúcar, e obteve valores de DQO afluente superiores, alcançando valores médios de 4880 mg/L. Este autor encontrou eficiências na remoção de matéria orgânica na faixa de 80%, valor semelhante ao encontrado nesta pesquisa que utiliza água residuária sintética.

Estão apresentados no Gráfico 3 os valores da DQO afluente e efluente para todos os reatores, além de suas respectivas eficiências durante o período de operação e monitoramento.

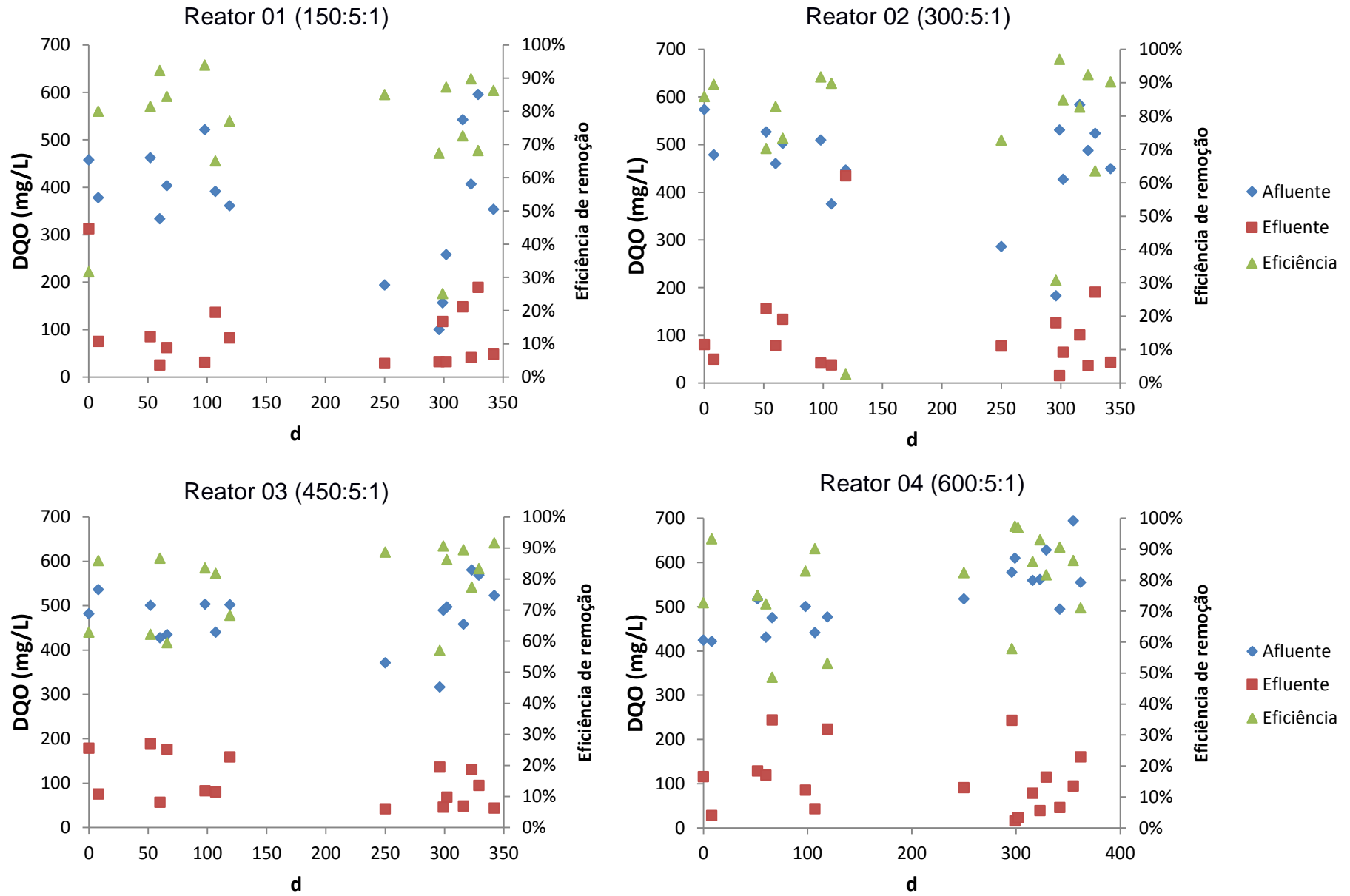


Gráfico 3 - Valores de DQO no monitoramento

Pode-se observar que não foram feitas análises entre os dias 119 e 250, isto se deve ao fato de que os reatores 2 e 4 tiveram seus lodos carregados pelo acúmulo de gás dentro do reator, conforme descrito no item 5.2.

As hipóteses para a correlação entre a eficiência na remoção de matéria orgânica apresentada durante o monitoramento com relação à proporção C:N:P dos afluentes sintéticos estão descritas na Tabela 26.

Tabela 26 - Hipóteses para remoção de M.O. no monitoramento

H_0	Não existe correlação	→	Se $F \leq F_{\text{crítico}}$
H_1	Existe correlação	→	Se $F \geq F_{\text{crítico}}$

Na Tabela 27 estão apresentados os resultados para os testes estatísticos de análise de variância quanto à remoção de matéria orgânica durante o monitoramento.

Tabela 27 - Resumo teste ANOVA para remoção de matéria orgânica - Monitoramento

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Fcrit. (0,05)	Fcrit. (0,10)
Entre grupos	0,0112	3	0,0037	0,12	3,1	2,38
Dentro do grupo	2,1475	68	0,0315	-	-	-
Total	2,1851	71	0,0307	-	-	-

Através do teste de significância, cujo resumo é apresentado na Tabela 27, foi possível observar a confirmação da hipótese nula quanto à influência das relações C:N:P dos afluentes com relação a eficiência para remoção de matéria orgânica dos reatores UASB utilizados, considerando significâncias de 90 e 95%.

5.4 RESULTADOS OBTIDOS NOS PERFIS

5.4.1 Nitrogênio Amoniacal e Fosfato

Os resultados das análises para nitrogênio amoniacal e fosfato nos perfis estão apresentados primeiro, visto que estes servem como base para a discussão dos outros resultados.

Na Tabela 28 estão apresentados os valores encontrados para nutrientes (Nitrogênio Amoniacal e Fosfato) no afluente e no efluente de todos os reatores. Neste primeiro perfil foram feitos apenas dois pontos, pois ocorreu um problema com o equipamento utilizado, algo que impossibilitou a produção dos outros dois pontos de análise.

Tabela 28 - Nitrogênio Amoniacal e Fosfato para o Perfil 1

Reator 1 - Relação 150:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	4,31	3,35	5,27	7,29	7,19	7,39
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	3,55	3,30	3,80	3,15	3,00	3,30
Reator 2 - Relação 300:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	3,47	3,37	3,57	2,89	2,66	3,12
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	1,50	1,00	2,00	0,95	0,70	1,20
Reator 3 - Relação 450:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	4,93	4,45	5,40	1,65	1,63	1,66
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	0,6	0,2	1,00	*	*	*
Reator 4 - Relação 600:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	7,62	5,79	9,44	2,20	2,13	2,27
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	0,55	0,30	0,80	0,15	*	0,30

* Valor abaixo do limite de detecção do equipamento

Na Tabela 29 estão apresentados os valores encontrados para nutrientes (Nitrogênio Amoniacal e Fosfato) no afluente e no efluente de todos os reatores no perfil 2.

Tabela 29 - Nitrogênio Amoniacal e Fosfato para o Perfil 2

Reator 1 - Relação 150:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	1,38 ± 0,23	1,06	1,59	2,20 ± 0,70	1,79	3,25
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	0,15 ± 0,24	*	0,50	0,83 ± 0,26	0,60	1,10
Reator 2 - Relação 300:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	1,37 ± 0,44	1,03	2,02	0,19 ± 0,08	0,11	0,30
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	0,15 ± 0,30	*	0,60	0,28 ± 0,34	*	0,70
Reator 3 - Relação 450:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	1,34 ± 0,96	*	2,27	0,53 ± 0,43	0,31	1,17
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	*	*	*	0,28 ± 0,22	*	0,50
Reator 4 - Relação 600:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	1,81 ± 0,32	1,45	2,22	0,22 ± 0,07	0,13	0,29
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	*	*	*	0,18 ± 0,35	*	0,70

* Valor abaixo do limite de detecção do equipamento

Na Tabela 30 estão apresentados os valores encontrados para nutrientes (Nitrogênio Amoniacal e Fosfato) no afluente e no efluente de todos os reatores no perfil 3.

Tabela 30 - Nitrogênio Amoniacal e Fosfato para o Perfil 3

Reator 1 - Relação 150:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	2,01 ± 0,50	1,37	2,49	3,13 ± 0,20	2,89	3,33
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	0,18 ± 0,24	*	0,50	1,03 ± 0,35	0,60	1,40
Reator 2 - Relação 300:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	2,44 ± 0,77	1,64	3,49	0,37 ± 0,14	0,23	0,55
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	0,20 ± 0,28	*	0,60	*	*	*
Reator 3 - Relação 450:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	1,91 ± 0,34	1,49	2,21	0,50 ± 0,02	0,48	0,53
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	0,03 ± 0,05	*	0,10	*	*	*
Reator 4 - Relação 600:5:1						
	Afluente			Efluente		
	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
NH ₃ - Amônia (mg/L)	2,23 ± 0,49	1,74	2,91	0,67 ± 0,13	0,49	0,79
PO ₄ ⁻³ - Fosfato (mg/L)	*	*	*	*	*	*

* Valor abaixo do limite de detecção do equipamento

As quantidades dos substratos adicionados afim de complementação nutricional de nitrogênio e fósforo foram constantes durante todo o experimento. No entanto, alguns componentes sofrem com a volatilização ou sedimentação enquanto armazenados, fazendo com que as concentrações dos nutrientes e as relações entre eles sejam alteradas.

Com relação ao nitrogênio, os estudos sobre a volatilização deste nutriente estão concentrados na área da agricultura, visto que complementação nutricional é uma técnica utilizada em larga escala na produção mundial de alimentos. Alguns estudos relacionados à volatilização da amônia, que é um subproduto da ureia, indicam que as perdas deste substrato variam de 10% a 60% do total utilizado para fertilização dos solos (SOARES, CANTARELLA, & MENEGALE, 2012), sendo as variáveis responsáveis por essa variação: pH,

alcalinidade, temperatura, umidade do solo e existência de resíduos que podem aumentar a volatilização da amônia (TAO & UKWUANI, 2015).

Com relação ao fósforo, a volatilização não é um problema, visto que o fósforo não possui qualquer fase gasosa. No entanto a sedimentação e a floculação deste sal podem alterar significativamente suas concentrações no afluente. Estudos sobre este fenômeno se concentram na remoção de fosfatos de efluentes (CARAVELLI et al., 2012) e na recuperação de ambientes naturais, como lagos (DITTRICH et al., 2011). Várias condições ambientais estão relacionadas à sedimentação do fósforo sendo as principais: temperatura, pH, concentração de nitrato e sulfato e mistura da solução (DITTRICH et al., 2011).

A partir dos dados coletados nos perfis através das análises de nutrientes (amônia e fosfatos), é possível encontrar novas relações C:N:P diferentes daquelas pré-estabelecidas. As novas relações encontradas dos afluentes para cada reator em cada um dos perfis estão apresentadas na Tabela 31.

Tabela 31 - Relações C:N:P encontradas

	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Reator 1	471 : 3 : 1	12744 : 20 : 1	9280 : 24 : 1
Reator 2	1139 : 5 : 1	13162 : 20 : 1	8540 : 27 : 1
Reator 3	2909 : 18 : 1	13820 : 20 : *	58184 : 140 : 1
Reator 4	2786 : 30 : 1	10057 : 20 : *	43751 : 140 : *

* Valor abaixo do limite de detecção do equipamento

As novas relações serão apresentadas junto com as relações previamente estabelecidas.

5.4.2 Perfil 1

O primeiro perfil foi realizado no 304^o dia de operação dos reatores. Na Tabela 32, estão apresentados os resultados para DQO afluente e efluente e suas respectivas eficiências para cada reator neste perfil. A discussão destes resultados será feita no item 5.4.5.

Tabela 32 - Remoção de DQO do perfil 1.

Reator 1 - Relação 150:5:1 / 471:3:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	533 ± 73	14%	451	681	83 ± 28	34%	34	128
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	84%		80%	90%
Reator 2 - Relação 300:5:1 / 1139:5:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	545 ± 95	17%	361	688	64 ± 41	64%	4	117
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	88%		78%	99%
Reator 3 - Relação 450:5:1 / 2909:18:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	557 ± 42	7%	482	624	85 ± 40	47%	12	147
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	84%		75%	96%
Reator 4 - Relação 600:5:1 / 2786:30:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	489 ± 83	17%	372	651	85 ± 41	48%	42	200
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	82%		70%	89%

As hipóteses para correlação entre a eficiência na remoção de matéria orgânica apresentada no perfil 01 com relação à proporção C:N:P dos afluentes sintéticos estão descritas na Tabela 33.

Tabela 33 - Hipóteses para remoção de M.O. no Perfil 1

H_0	Não existe correlação →	Se $F \leq F_{\text{crítico}}$
H_1	Existe correlação →	Se $F \geq F_{\text{crítico}}$

Na Tabela 34, estão apresentados os resultados para os testes estatísticos de análise de variância quanto a remoção de matéria orgânica no perfil 01. A discussão destes resultados será feita no item 5.4.5.

Tabela 34 - Resumo teste ANOVA para remoção de matéria orgânica - Perfil 1

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Fcrit. (0,05)	Fcrit. (0,10)
Entre grupos	0,0096	3	0,0032	0,73	3,1	2,38
Dentro do grupo	0,0879	20	0,0044	-	-	-
Total	0,0975	23	0,0042	-	-	-

5.4.3 Perfil 2

O segundo perfil foi realizado no 356º dia de operação dos reatores. Na Tabela 35, estão apresentados os resultados para DQO afluente e efluente e suas respectivas eficiências para cada reator neste perfil. A discussão destes resultados será feita no item 5.4.5.

Tabela 35 - Remoção de DQO do perfil 2.

Reator 1 - Relação 150:5:1 / 12744:20:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	610 ± 54	9%	487	680	116 ± 56	48%	25	202
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	81%		73%	92%
Reator 2 - Relação 300:5:1 / 13162:20:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	630 ± 67	11%	510	711	158 ± 53	34%	99	276
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	75%		67%	80%
Reator 3 - Relação 450:5:1 / 13820:20:0									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	647 ± 42	65%	581	714	145 ± 66	45%	25	285
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	78%		64%	89%
Reator 4 - Relação 600:5:1 / 10057:20:0									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	636 ± 80	12%	480	721	108 ± 44	41%	25	194
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	83%		78%	91%

As hipóteses para correlação entre a eficiência na remoção de matéria orgânica apresentada no perfil 2 com relação à proporção C:N:P dos afluentes sintéticos estão descritas na Tabela 36.

Tabela 36 - Hipóteses para remoção de M.O. no Perfil 2

H_0	Não existe correlação →	Se $F \leq F_{crítico}$
H_1	Existe correlação →	Se $F \geq F_{crítico}$

Na Tabela 37, estão apresentados os resultados para os testes estatísticos de análise de variância quanto a remoção de matéria orgânica no perfil 2. A discussão destes resultados será feita no item 5.4.5.

Tabela 37 - Resumo teste ANOVA para remoção de matéria orgânica - Perfil 2

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Fcrit. (0,05)	Fcrit. (0,10)
Entre grupos	0,0248	3	0,00827	1,90	3,10	2,38
Dentro do grupo	0,0872	20	0,00436	-	-	-
Total	0,112	23	0,00487	-	-	-

5.4.4 Perfil 3

O terceiro perfil foi realizado no 368^o de operação dos reatores. Na Tabela 38, estão apresentados os resultados para DQO afluente e efluente e suas respectivas eficiências para cada reator neste perfil. A discussão destes resultados será feita no item 5.4.5.

Tabela 38 - Remoção de DQO do perfil 3.

Reator 1 - Relação 150:5:1 / 9280:24:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	557 ± 65	12%	437	670	97 ± 60	62%	29	198
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	83%		67%	93%
Reator 2 - Relação 300:5:1 / 8540:27:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	598 ± 44	7%	529	673	53 ± 29	54%	25	117
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	91%		83%	95%
Reator 3 - Relação 450:5:1 / 58184:140:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	583 ± 82	14%	468	721	104 ± 58	56%	25	224
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	82%		71%	96%
Reator 4 - Relação 600:5:1 / 43571:140:1									
	Nº de amostras	Afluente				Efluente			
		Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.	Média	Coeficiente de Variação	Mín.	Máx.
DQO bruta (mg/L)	6	552 ± 71	13%	448	731	98 ± 67	68%	34	250
Remoção de DQO bruta (%)		-		-	-	82%		73%	89%

As hipóteses para correlação entre a eficiência na remoção de matéria orgânica apresentada no perfil 3 com relação à proporção C:N:P dos afluentes sintéticos estão descritas na Tabela 39.

Tabela 39 - Hipóteses para remoção de M.O. no Perfil 3

H_0	Não existe correlação →	Se $F \leq F_{\text{crítico}}$
H_1	Existe correlação →	Se $F \geq F_{\text{crítico}}$

Na Tabela 40, estão apresentados os resultados para os testes estatísticos de análise de variância quanto a remoção de matéria orgânica no perfil 3. A discussão destes resultados será feita no item 5.4.5.

Tabela 40 - Resumo teste ANOVA para remoção de matéria orgânica - Perfil 03

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Fcrit. (0,05)	Fcrit. (0,10)
Entre grupos	0,0343	3	0,01143	1,91	3,1	2,38
Dentro do grupo	0,1198	20	0,00599	-	-	-
Total	0,1542	23	0,00670	-	-	-

5.4.5 Discussão dos perfis quanto à remoção de matéria orgânica

As hipóteses para a correlação entre a eficiência na remoção de matéria orgânica apresentada nos três perfis com relação à proporção C:N:P da água residuária sintética estão descritas na Tabela 41.

Tabela 41 - Hipóteses para remoção de M.O. nos perfis

H_0	Não existe correlação →	Se $F \leq F_{\text{crítico}}$
H_1	Existe correlação →	Se $F \geq F_{\text{crítico}}$

O resumo dos perfis para remoção de matéria orgânica está apresentado na Tabela 42. Nesta tabela constam a eficiência média para cada reator em cada perfil, e o resultado para o teste de significância, em cada perfil, quanto a correlação entre as eficiências apresentadas e as relações C:N:P utilizadas.

Tabela 42 - Resumo dos perfis para remoção de matéria orgânica

Reator	Relação	Eficiência média			Teste de significância (Valores de F)				
		Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Fcrit.(0,05)	Fcrit.(0,10)
1	150:5:1	84%	81%	83%					
2	300:5:1	88%	75%	91%					
3	450:5:1	84%	78%	82%	0,73	1,90	1,91	3,10	2,38
4	600:5:1	82%	83%	82%					

Observando a Tabela 42 é possível constatar que as eficiências médias dos reatores UASB utilizados foram superiores a 75%. Este resultado se deve provavelmente a fonte de matéria orgânica do afluente ser a glicose, um açúcar de cadeia curta e de fácil absorção pelos microrganismos digestores. Além de outros fatores que também favoreceram a biodegradação como o TDH de oito horas e o tempo de adaptação de quase um ano dos microrganismos decompositores ao afluente sintético.

Além disso, na Tabela 42 são apresentados os valores encontrados para os testes de significância. Estes valores confirmam a hipótese nula apresentada na Tabela 41, confirmando a não existência de correlação entre as relações C:N:P do afluente e a eficiência na remoção de matéria orgânica de cada reator, quando se espera significâncias de 90 e 95%.

5.5 PRODUÇÃO DE METANO

O resultado da medição de metano nas últimas três semanas de operação dos reatores UASB, está apresentado na Tabela 43

Tabela 43 - Produção de metano média, desvio padrão e valores máximos e mínimos

	Relação	Nº de medições	Média (mL/dia)	Coefficiente de Variação	Máximo (mL/dia)	Mínimo (mL/dia)
Reator 01	150:5:1	15	91 ± 11	12%	111	70
Reator 02	300:5:1	15	151 ± 18	12%	198	120
Reator 03	450:5:1	15	103 ± 8	7%	115	86
Reator 04	600:5:1	15	82 ± 9	10%	94	61

Além da tabela com os valores absolutos produzidos, também é apresentado na Tabela 44 a produção de metano por DQO consumida. A discussão destes resultados será feita no item 5.5.1.

Tabela 44 - Produção de metano por grama de DQO consumida

	Relação	Produção de metano por DQO consumida (mLCH ₄ /gDQO)
Reator 1	150:5:1	97,58
Reator 2	300:5:1	162,05
Reator 3	450:5:1	110,47
Reator 4	600:5:1	88,84

Está apresentada no Gráfico 4 a produção de metano durante o monitoramento deste parâmetro.

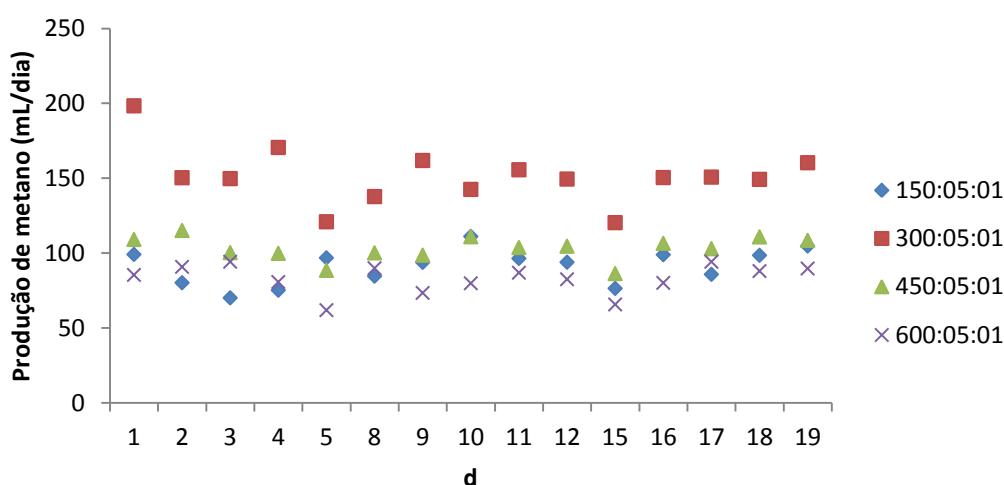


Gráfico 4 - Produção de metano

As hipóteses para a correlação entre a produção de metano com relação à proporção C:N:P dos afluentes sintéticos estão descritas na Tabela 45.

Tabela 45 - Hipóteses para remoção de M.O. no monitoramento

H_0	Não existe correlação →	Se $F \leq F_{crítico}$
H_1	Existe correlação →	Se $F \geq F_{crítico}$

Na Tabela 46 estão apresentados os resultados para os testes estatísticos de análise de variância quanto a produção de metano no monitoramento. A discussão destes resultados será feita no item 5.5.1.

Tabela 46 - Teste F para produção de metano

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Fcrit. (0,01)	Fcrit. (0,05)
Entre grupos	42053,85	3	14017,95	86,42	4,15	2,77
Dentro do grupo	9084,07	56	162,22	-	-	-
Total	51137,92	59	866,74	-	-	-

Analisando a Tabela 43 pode-se observar maior produção de metano pelo reator 2 com relação do afluente de 300:5:1, já os outros três reatores possuem produções de metano menores e parecidas entre si. Este resultado vai contra o proposto por Polprasert (1989) de que relações C:N:P de 150:5:1 forneceriam as maiores taxas de produção de metano.

A produção de metano do reator 2 foi de 151,17 mL.d⁻¹ e a taxa de produção de metano quanto ao consumo de DQO foi 162,05 mLCH₄/gDQO. Intanoo et al. (2014) que utilizaram reatores UASB sob condições termofílicas encontraram, para a eficiência na geração de metano, o valor de 183,31 mLCH₄/gDQO, número semelhante ao encontrado neste trabalho para o reator 02.

Lu et al. (2015) utilizaram um reator UASB sob condições mesofílicas, com controle de temperatura a 35 ± 1°C, e afluente sintético à base de amido. O objetivo deste trabalho não era o de analisar a relação C:N:P, no entanto como os autores apresentaram a composição do afluente sintético, foi possível estabelecer esta relação. A relação encontrada foi 14,87 : 3,33 : 1. Analisando-a é possível perceber maior proporção dos nutrientes (Nitrogênio e Fósforo) com relação a fonte de carbono, do que as relações utilizadas neste trabalho. A produção de metano foi consideravelmente maior, sendo esta de 330 mLCH₄/gDQO.

Antes de estabelecer qualquer comparação é necessário perceber que existiram diferenças importantes entre os trabalhos, principalmente com relação à metodologia empregada, como controle mais rigoroso da temperatura, maior concentração de bicarbonato de sódio (2000 – 2700 mg/L), utilização de sulfatos no afluente na forma de Na₂SO₄, utilização de outros métodos de medição do metano, no trabalho de Lu et al. (2015).

Pode-se perceber analisando os resultados do teste estatístico e comparando-os com as hipóteses previamente propostas, que foi encontrada

correlação entre as relações C:N:P testadas e a produção de metano diária, tanto para significância de 95%, quanto para significância de 99%.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos nos testes realizados com quatro reatores tipo UASB alimentados com diferentes relações C:N:P (150:5:1; 300:5:1; 450:5:1; 600:5:1), tendo como fonte principal de carbono a glicose e como fonte de nitrogênio e fósforo, ureia e fosfatos, respectivamente, permitiram obter as seguintes conclusões:

As análises feitas durante o monitoramento serviram para avaliar o comportamento dos reatores, além de permitirem que fossem feitos ajustes para que estes funcionassem com maior eficiência. Nestas análises foi possível verificar que as relações testadas não tiveram influência sobre a produção e o consumo de alcalinidade e ácidos voláteis.

As relações testadas também não afetaram de maneira significativa a eficiência dos reatores quanto à remoção de matéria orgânica, estando estes valores nos três perfis entre 75% e 91%.

Com relação à produção de metano, este estudo apresentou diferença significativa entre os reatores, sendo que no reator 2 com relação C:N:P prevista de (300:5:1) o valor médio de produção diária de metano foi de 151,17 mL/dia e a taxa de produção de metano com relação ao consumo de DQO foi de 162,05 mLCH₄/gDQO, enquanto nos outros três reatores a produção média ficou entre 82,88 mL/dia e 102,66 mL/dia, cerca de 40% menor.

As análises de nutrientes realizadas durante os perfis, trouxeram dados que mostraram grande variação nas quantidades de nutrientes do afluente enquanto este estava armazenado, e que esta variação tem de ser considerada neste tipo de estudo.

A partir dos dados apresentados no trabalho pode-se concluir que os afluentes com relações C:N:P entre 150:5:1 e 600:5:1 não afetaram de maneira significativa o funcionamento dos reatores tipo UASB testados. Possivelmente isto se deve ao fato de que estas relações suprem de maneira completa os requisitos por estes nutrientes da microbiota decompositora e não estão em faixas de concentração tóxicas para esta microbiota.

Diante das conclusões e resultados obtidos, sugere-se para trabalhos futuros:

- Avaliação de outras relações C:N:P, por meio de reatores UASB, com o objetivo de encontrar relações que alterem de maneira significativa o funcionamento e a eficiência destes reatores;
- Avaliação de parâmetros cinéticos relacionados às relações C:N:P do afluente;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, T., & ABBASI, S. (2012). **Formation and impact of granules in fostering clean energy production and wastewater treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 1696-1708.

ALPHENAAR, P. A., SLEYSER, R., & REUVER, P. d. (1993). **Phosphorus requirements in high-rate anaerobic wastewater treatment.** *Water Research* , 27 (5), 749-756.

ALVES, I. (2015). **Caracterização de grânulos de reator UASB empregado no processamento de vinhaça.** *Dissertação de Mestrado* . São Carlos, São Paulo, Brasil.

APHA. (2012). **Standard methods for the examination of water and wastewater** (22^a ed.).

AQUINO, S. F., CHERNICHARO, C. A., FORESTI, E., SANTOS, M. L., & MONTEGGIA, L. (2007). **Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios.**

ARAUJO, T. L. (2014). **Desempenho de reator anaeróbio híbrido (leito fixo e manta de lodo) tratando esgoto sanitário em escala piloto.** *Dissertação* . São Carlos, SP, Brasil.

ARIUNBAATAR, J., DI PERTA, E., PANICO, A., FRUNZO, L., ESPOSITO, G., LENS, P., et al. (2015). **Effect of ammoniacal nitrogen on one-stage and two-stage anaerobic digestion of food waste.** *Waste Management* (38), 388-398.

BITTON, G. (2005). ***Wastewater Microbiology*** (3^a ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

BRAVO, A., BANDARA, W., SATOH, H., & FILIPPI, G. (2013). **Explicit temperature-based model for anaerobic digestion: Application in domestic wastewater treatment in a UASB reactor.** *Bioresource Technology*, 133, 437-442.

BRITZ, T. J., NOETH, C., & LATEGAN, P. M. (1988). **Nitrogen and phosphate requirements for the anaerobic digestion of petrochemical effluent.** *Water Research*, 22 (2), 163-169.

BRUCHA, G. (2007). **Influência dos nutrientes nitrogênio e fósforo na degradação anaeróbia do pentaclorofenol e na diversidade microbiana dos sedimentos enriquecidos do estuário de Santos-São Vicente, Estado de São Paulo.** São Carlos, São Paulo, Brasil: Escola de Engenharia de São Carlos - USP.

CAMPOS, J. R. (1999). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo.** (J. R. Campos, Compilador) Rio de Janeiro, RJ, Brasil: RiMa Artes e textos.

CARAVELLI, A. H., GREGORIO, C. d., & ZARITZKY, N. E. (2012). **Effect of operating conditions on the chemical phosphorus removal using ferric chloride by evaluating orthophosphate precipitation and sedimentation of formed precipitates in batch and continuous systems.** *Chemical Engineering Journal* , 469-477.

CARVALHO, K. Q. (2006). **Resposta dinâmica de reator UASB em escala piloto submetido a cargas orgânicas e hidráulicas cíclicas: modelos matemáticos e resultados experimentais.** *Tese de Doutorado* . São Carlos , São Paulo, Brasil.

CHERNICHARO, C. A. (2007). **Reatores Anaeróbio** (2 ed., Vol. 5). Belo Horizonte, Minas Gerais: Editora UFMG.

CHONG, S., SEN, T. K., KAYAALP, A., & M., A. H. (2012). **The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment - A State-of-the-art review.** *Water Research* , 3434 - 3470.

CÔRREA OLIVEIRA, S. M., & SPERLING, M. V. (2005). **Avaliação de 166 ETE's em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 1 - Análise de desempenho.**

COURAS, C. S., LOUROS, V. L., GRILO, A. M., LEITÃO, J. H., CAPELA, M. I., ARROJA, L. M., et al. (2014). **Effects of operational shocks on key microbial populations for biogas production in UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactors.** *Energy* , 73, 866 - 874.

DEL NERY, V. (1987). **Utilização de lodo anaeróbio em gel no estudo de partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo.** *Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil com ênfase em Hidráulica e Saneamento*. São Carlos, São Paulo, Brasil.

DITTRICH, M., GABRIEL, O., RUTZEN, C., & KOSCHEL, R. (2011). **Lake restoration by hypolimnetic Ca(OH)₂ treatment: Impact on phosphorus sedimentation and release from sediment.** *Science of the Total Environment*, 1504-1515.

FORESTI, E. (1994). **Fundamentos do processo de digestão anaeróbia.** *Anais III Taller y Seminario Latinoamericano: tratamiento anaerobio de aguas residuales*, 97-110.

FOX, R. W., PRITCHARD, P. J., & McDONALD, A. T. (2009). **Introduction to fluid mechanics** (7^a ed.). John Wiley & Sons, Inc.

FREIRE, F. B., PIRES, E. C., & FREIRE, J. T. (2008). **Influência da imobilização de biomassa e do tamanho da partícula na fluidodinâmica de um reator anaeróbio de leito fluidizado.** *Acta Scientiarum Technology*, 30, pp. 73-81.

GALLERT, C., & WINTER, J. (1997). **Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production.** *Appl Microbiol Biotechnol*, 48, 405-410.

GERARDI, M. H. (2003). ***The Microbiology of Anaerobic Digesters***. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

GONÇALVES, C. d. (2008). Dissertação . ***Impacto do lançamento do lodo/fossas sépticas em estação de tratamento de esgoto com reator anaeróbio de fluxo ascendente de manta de lodo (UASB)*** . São Carlos, São Paulo, Brasil.

HASSAN, A. N., & NELSONA, B. K. (2012). **Invited review: Anaerobic fermentation of dairy food wastewater**. *American Dairy Science Association* , 95 (11), 6188–6203.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2008). ***Pesquisa Nacional de Saneamento Básico***. Ministério do Planejamento Orçamento e Gestão.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2009). ***Síntese de indicadores sociais - Uma análise das condições de vida da população brasileira 2009***.

INTANOO, P., RANGSANVIGIT, P., MALAKUL, P., & CHAVADEJ, S. (2014). **Optimization of separate hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) system under thermophilic operation**. *Bioresource Technology* (173), 256-265.

KIDA, K., SHIGEMATSU, T., KIJIMA, J., NUMAGUCHI, M., MOCHINAGA, Y., ABE, N., et al. (2001). **Influence of Ni²⁺ and Co²⁺ on Methanogenic Activity and the Amounts of Coenzymes Involved in Methanogenesis.** *Journal of Bioscience and Bioengineering* , 91, 590-595.

LANE, G. (1984). **Laboratory scale anaerobic digestion of fruit and vegetable solid waste.** In: *Biomass*, 5 (pp. 245–259).

LEE, W., CHUA, A., YEOH, H., & NGOH, G. (2014). **A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids.** *Chemical Engineering Journal* , 235, 83-99.

LETTINGA, G. (1995). **Anaerobic digestion and wastewater treatment systems.** *Antonie van Leeuwenhoek* , 67, 3-28.

LETTINGA, G., HULSHOF POL, L., & ZEEMAN, G. (1996). **Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment. Lecture notes.** *Wageningen Agricultural University* .

LETTINGA, G., REBAC, S., & ZEEMAN, G. (2001). **Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment.** *TRENDS in Biotechnology* , 19, 363-370.

LIMA, U. A., AQUARONE, E., BORZANI, W., & SCHMIDELL, W. (2001). ***Biotechnologia Industrial*** (Vol. 02). São Paulo: Edgard Blücher.

LU, X., ZHEN, G., ESTRADA, A. L., CHEN, M., NI, J., HOJO, T., et al. (2015). **Operation performance and granule characterization of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating wastewater with starch as the sole carbon source.** *Bioresource Technology* , 180, 264-273.

LUO, G., WANG, W., & ANGELIDAKI, I. (2014). **A new degassing membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to achieve in-situ biogas upgrading and recovery of dissolved CH₄ from the anaerobic effluent.** *Applied Energy* , 132, 536-542.

MAHMOUD, N., ZEEMAN, G., GIJZEN, H., & LETTINGA, G. (2003). **Solids removal in upflow anaerobic reactors, a review.** *Bioresource Technology* (90), 1-9.

MARTINS, B. A. (Março de 2004). **Avaliação da cinética de biodegradação do etanol em concentrações mínimas necessárias dos nutrientes nitrogênio e fósforo.** Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

McCARTY, P. L. (1964). **Anaerobic Waste Treatment Fundamentals - Part one Chemistry and Microbiology.**

METCALF, & EDDY. (2003). **Wastewater Engineering, Treatment and reuse** (4^a ed.). Boston: McGraw-Hill.

MIQUELETO, A. P. (2006). **Polímeros Extracelulares Insólúveis (ESP) nos Reatores Anaeróbios Operados em Bateladas Sequenciais: Caracterização e Fatores que Favorecem a Produção** . *Tese apresentada a Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo* . São Carlos, São Paulo, Brasil.

NAKAKUBO, R., MOLLER, H., NIELSEN, A., & MATSUDA, J. (2008). **Ammonia inhibition of methanogenesis and identification of process indicators during anaerobic digestion**. *Environmental Engineering Science* , 25, 1487-1496.

NGES, I. A., & BJÖRNSSON, L. (2012). **High methane yields and stable operation during anaerobic digestion of nutrient-supplemented energy crop mixtures**. *Biomass and Bioenergy* , 47, 62-70.

NIELSEN, H., & ANGELIDAKI, I. (2008). **Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition**. *Bioresource Technology* , 99, 7995–8001.

NUHOGLU, A., & YALCIN, B. (2005). **Modelling of phenol removal in a batch reactor**. *Process Biochemistry* , 40, 1233-1239.

OKPOKWASILI, G., & NWEKE, C. (2005). **Microbial growth and substrate utilization kinetics**. *African Journal of Biotechnology* , 5, 305-317.

PARIZOTTO, M. (2013). **Avaliação e análise de reator UASB em escala plena tratando água residuária gerada na produção de açúcar com foco na sazonalidade do efluente.** *Dissertação de mestrado*. São Carlos, São Paulo, Brasil.

PIEROTTI, S. M. (2007). **Avaliação da partida de reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), em escala real, sob condições hidráulicas desfavoráveis.** *Dissertação*. São Carlos, São Paulo, Brasil.

POLPRASERT, C. (1989). **Organic Wastes Recycling.** *John Wiley & Sons*, , 357.

RAM, S. M., SINGH, L., SURYANARAYANA, M. V., & ALAM, S. I. (2000). **Effect of iron, nickel and cobalt on bacterial activity and dynamics during anaerobic oxidation of organic matter.** *Water, Air, and Soil Pollution* , 117, 305 - 312.

RATANATAMSKUL, C., & SIRITIEWSRI, T. (2015). **A compact on-site UASB-EGSB system for organic and suspended solid digestion and biogas recovery from department store wastewater.** *International Biodeterioration & Biodegradation* , 102, 24-30.

REARDON, K. F., MOSTELLER, D. C., & ROGERS, J. D. (2000). **Biodegradation kinetics of benzene, toluene and phenol as single and mixed substrates for *Pseudomonas putida* F1.** *Biotechnology and bioengineering* , 385-400.

RIPLEY, L., BOYLE, W., & CONVERSE, J. (1986). **Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digester of High-Strength Wastes.** *Journal Water Pollution Control Federation* , 406-411.

SAHN, H. (1984). **Anaerobic wastewater treatment.** *Adv. Biochem. Eng. Biotech* , 29, 84–115.

SANTOS, M. I., LÓPEZ, J. A., PÉREZ, A. F., & MARTÍN, A. M. (2010). **Modelling the anaerobic digestion of wastewater derived from the pressing of orange peel produced in orange juice manufacturing.** *Bioresource Technology* , 3909–3916.

SCHATTAUER, A., ELHUSSEIN, A. B., WEILAND, P., PLÖCHL, M., & HEIERMANN, M. (2011). **Abundance of trace elements in demonstration biogas plants.** *Biosystems Engineering* , 108, 57-65.

SCHWARZ, A., MÖRSCH, M., WITTENBERG, A., JÖRDENING, H.-J., BUCHHOLZ, K., & REUSS, M. (1997). **Mathematical modelling and simulation of an industrial scale fluidized bed reactor for anaerobic wastewater treatment - scale-up effect on pH-gradients.** *Water Science and Technology* , 219-227.

SCUDINO, P. A. (2008). **A Utilização de Alguns Testes Estatísticos para Análise da Variabilidade do Preço do Mel nos Municípios de Angra dos Reis e Mangaratiba, Estado do Rio de Janeiro.** *Monografia* . Seropédica, RJ, Brasil.

SEGHEZZO, L., ZEEMAN, G., van LIER, J. B., HAMELERS, H. V., & LETTINGA, G. (1998). **A Review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors.** *Bioresource Technology* , 65, 175 - 190.

SHALABY, M. E.-S.-H. (2003). **Biological degradation of substrate mixtures composed of phenol, benzoate and acetate by Burkholderia cepacia G4.** Alemanha: Biochemical Engineering Divison GBF.

SIEGEL, S., & CASTELLAN JR., N. R. (2006). ***Estatística não-paramétrica para ciências do comportamento.*** Porto Alegre: Artmed.

SOARES, J. R., CANTARELLA, H., & MENEGALE, M. L. (2012). **Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrification inhibitors.** *Soil Biology & Biochemistry* , 82-89.

SPEECE, R. (1996). ***Anaerobic Biotechnology for industrial wastewaters.*** Nashville, Tennessee, Estados Unidos: Archea Press.

SPENCER, P. D. (2005). **The Biological Basis of Wastewater Treatment.** Strathkelvin Instruments Ltd.

SUNDEFELD, G. C. (2012). **Pós-tratamento e desinfecção de efluentes de reatores UASB e de lagoas de estabilização visando ao uso agrícola.** *Tese de Doutorado* . São Carlos, São Paulo, Brasil.

SWITZENBAUM, M. S., GIRALDO-GOMEZ, E., & HICKEY, R. F. (1990). **Monitoring of the anaerobic methane fermentation process.** *Enzyme Microb. Technol.*

TAO, W., & UKWUANI, A. T. (2015). **Coupling thermal stripping and acid absorption for ammonia recovery from dairy manure: Ammonia volatilization kinetics and effects of temperature, pH and dissolved solids content.** *Chemical Engineering Journal* , 188-196.

TRIGUEIROS, D. E. (2008). **Avaliação da cinética de biodegradação dos compostos tóxicos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEX) e fenol.** *Dissertação de Mestrado* . Toledo, Paraná, Brasil: UNIOESTE.

VERSIANI, B. M., JORDÃO, E. P., VOLSHAN, I. J., DEZOTTI, M. W., & AZEVEDO, J. P. (2005). **Fatores intervenientes no desempenho de um reator UASB submetido a diferentes condições operacionais.** 23^o *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Campo Grande.

WEILAND, P. (2010). **Biogas production: current state and perspectives.** *Microbiol Biotechnol* , 849–860.

WU, C. Z., Yin, X. L., YUAN, Z. Q., & ZHOU, X. S. (2010). **The development of bioenergy technology in China.** *Energy* , 35, 4445 - 4450.

YENIGÜN, O., & DEMIREL, B. (2013). **Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review.** *Process Biochemistry* , 48, 901 - 911.

ZAIAT, M. (Novembro de 2003). **Desenvolvimento de análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas para tratamento de águas residuárias.**

ZAIAT, M. (1999). **Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento.** São Carlos, São Paulo, Brasil: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

8. ANEXOS

8.1 ANEXO A - LIMITES UNILATERAIS DA DISTRIBUIÇÃO F DE FISHER-SNEDECOR AO NÍVEL DE 5% DE PROBABILIDADE.

GL V2	V1																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	244.7	245.4	245.9	248.0	251.1	252.2	253.3	253.8
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.446	19.471	19.479	19.487	19.492
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.660	8.594	8.572	8.549	8.538
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.803	5.717	5.688	5.658	5.643
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.558	4.464	4.431	4.398	4.382
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.874	3.774	3.740	3.705	3.687
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.445	3.340	3.304	3.267	3.249
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.150	3.043	3.005	2.967	2.947
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.936	2.826	2.787	2.748	2.727
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.774	2.661	2.621	2.580	2.559
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.646	2.531	2.490	2.448	2.426
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.544	2.426	2.384	2.341	2.319
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.459	2.339	2.297	2.252	2.230
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.388	2.266	2.223	2.178	2.155
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.328	2.204	2.160	2.114	2.090
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.276	2.151	2.106	2.059	2.035
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.230	2.104	2.058	2.011	1.986
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.191	2.063	2.017	1.968	1.943
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.155	2.026	1.980	1.930	1.905
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.124	1.994	1.946	1.896	1.870
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.096	1.965	1.916	1.866	1.839
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.071	1.938	1.889	1.838	1.811
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.048	1.914	1.865	1.813	1.785
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.027	1.892	1.842	1.790	1.762
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.007	1.872	1.822	1.768	1.740
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	1.990	1.853	1.803	1.749	1.720
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	1.974	1.836	1.785	1.731	1.702
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	1.959	1.820	1.769	1.714	1.685
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	1.945	1.806	1.754	1.698	1.669
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.932	1.792	1.740	1.683	1.654
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.839	1.693	1.637	1.577	1.544
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.784	1.634	1.576	1.511	1.476
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.748	1.594	1.534	1.467	1.430
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.703	1.545	1.482	1.411	1.370
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.676	1.515	1.450	1.376	1.333
120	3.920	3.072	2.680	2.447	2.290	2.175	2.087	2.016	1.959	1.910	1.869	1.834	1.803	1.775	1.750	1.659	1.495	1.429	1.352	1.307
240	3.881	3.033	2.642	2.409	2.252	2.136	2.048	1.977	1.919	1.870	1.829	1.793	1.761	1.733	1.708	1.614	1.445	1.375	1.290	1.237