

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL

DESEMPENHO DE REATORES ANAERÓBIOS DE FLUXO ASCENDENTE COM
MANTA DE LODO (UASB) EM DOIS ESTÁGIOS TRATANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS
DO BENEFICIAMENTO DE CAFÉ POR VIA ÚMIDA

Marcelo Bruno

Químico

JABOTICABAL – SÃO PAULO - BRASIL
Fevereiro – 2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL

DESEMPENHO DE REATORES ANAERÓBIOS DE FLUXO ASCENDENTE COM
MANTA DE LODO (UASB) EM DOIS ESTÁGIOS TRATANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS
DO BENEFICIAMENTO DE CAFÉ POR VIA ÚMIDA

Marcelo Bruno

Orientador: **Prof. Dr. Roberto Alves de Oliveira**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias -UNESP,
Câmpus de Jaboticabal, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Mestre em Microbiologia Agropecuária.

JABOTICABAL – SÃO PAULO - BRASIL

Fevereiro – 2007

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS SIGLAS E SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Características e impactos ambientais da disposição inadequada de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida.....	3
2.2. Tratamento biológico de águas residuárias com ênfase ao processo anaeróbio..	11
2.2.1. Microbiologia da digestão anaeróbia.....	14
2.2.1.1 Hidrólise e acidificação.....	16
2.2.1.2 Acetogênese.....	17
2.2.1.3 Metanogênese.....	18
2.2.1.4 Sulfetogênese.....	19
2.2.1.5 Aspectos termonidâmicos da digestão anaeróbia.....	21
2.2.2. Fatores que interferem na biodigestão anaeróbia.....	23
2.2.2.1 Influência do pH.....	23
2.2.2.2 Influência da temperatura.....	25
2.2.2.3 Necessidades nutricionais.....	26
2.2.2.4 Toxicidade à digestão anaeróbia.....	27
2.2.3. Sistemas de tratamento anaeróbio.....	31
2.2.3.1 Tratamento anaeróbio em reatores de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB).....	31
2.2.3.2 Sistemas de tratamento anaeróbio em dois estágios.....	36

III. MATERIAL E MÉTODO

3.1. Local.....	40
3.2. Instalações experimentais.....	40
3.3. Afluente.....	40
3.4. Descrição da operação e acompanhamento do sistema de tratamento.....	43
3.5. Procedimento de partida e adaptação de cada ensaio.....	44
3.6. Exames físicos e determinações de constituintes orgânicos e inorgânicos não metálicos nos afluentes, efluentes e biogás.....	44
3.6.1. Amostragem.....	44
3.6.2. Frequências de amostragem e metodologias utilizadas para exames e determinações no monitorização dos reatores UASB.....	44
3.6.2.1. Temperatura.....	46
3.6.2.2. pH, alcalinidade e fenóis totais.....	46
3.6.2.3. Ácidos voláteis totais (AVT).....	47
3.6.2.4. Demanda química de oxigênio (DQO).....	47
3.6.2.5. Produção de biogás.....	47
3.6.2.6. Composição do biogás.....	48
3.6.2.7 Análise dos teores de macronutrientes e micronutrientes.....	49
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1. Temperatura.....	50
4.2. Características das águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida.....	52
4.3. Demanda química de oxigênio (DQO).....	54
4.4. Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV).....	62
4.5. Fenóis totais.....	67
4.6. pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais.....	70
4.7. Produção e composição do biogás.....	78
4.8. Estimativa do balanço de massa para DQO e metano	81

4.9. Teores de macronutrientes.....	87
4.9.1. Nitrogênio total (NTK), amoniacal (N-am.) e orgânico (N-org).....	85
4.9.2. Fósforo total.....	88
4.9.3. Potássio, cálcio, magnésio e sódio.....	91
4.10. Teores de micronutrientes.....	93
4.10.1. Ferro, níquel, cobalto, cobre, zinco e manganês.....	93
V. CONCLUSÕES.....	95
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1. Passos metabólicos e grupos microbianos envolvidos no processo de biodigestão anaeróbia.....	20
FIGURA 2. Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbio em dois estágios com reatores UASB, em escala de bancada.....	41
FIGURA 3. Unidade experimental composta de reatores UASB em dois estágios, bomba dosadora, tanque de armazenamento, selos hidráulicos e gasômetros.....	42
FIGURA 4. Valores de temperatura climatológica máxima, média e mínima observadas na Estação Agroclimatológica da UNESP, Campus de Jaboticabal, durante os ensaios 1, 2, 3 e 4.....	52
FIGURA 5. Valores de temperatura ambiente, do afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios obtidos durante os ensaios 1, 2, 3 e 4.....	52
FIGURA 6. Concentrações de DQO total no afluente dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	54
FIGURA 7. Concentrações de DQO total dos efluentes dos reatores UASB R1 e R2, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	56
FIGURA 8. Concentrações de DQO dissolvida do afluente (a) e dos efluentes (b) dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	59

FIGURA 9. Concentrações de DQO devido aos sólidos suspensos obtidas no afluente e efluentes dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	60
FIGURA 10. Eficiência de remoção de DQO total, DQO dissolvida e DQO devido aos sólidos suspensos nos reatores UASB R1 e R2 e no conjunto de reatores (R1+R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	60
FIGURA 11. Concentração de sólidos suspensos totais (SST) do afluente e efluentes dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	65
FIGURA 12. Concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) do afluente e efluente dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	65
FIGURA 13. Eficiência de remoção de sólidos suspensos totais dos reatores R1 e R2 e do conjunto de reatores UASB (R1+R2) nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	66
FIGURA 14. Eficiência de remoção de sólidos suspensos voláteis dos reatores R1 e R2 e do conjunto de reatores UASB (R1+R2) nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	66
FIGURA 15. Valores de fenóis totais do afluente e dos efluentes dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	68
FIGURA 16. Valores de eficiência de remoção de fenóis totais dos efluentes dos reatores R1 e R2 e do conjunto de reatores UASB em dois estágios (R1+R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	69
FIGURA 17. Valores de pH do afluente e efluente dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	72

FIGURA 18. Concentração de ácidos voláteis totais (AVT) no afluente e efluentes dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	74
FIGURA 19. Relação AI/AP no afluente e efluentes dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.	76
FIGURA 20. Valores de alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI) no afluente e efluentes dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios.....	77
FIGURA 21. Variação da produção volumétrica de CH ₄ do reator R1 e reator R2 e no conjunto de reatores UASB (R1+R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	79
FIGURA 22. Valores das concentrações de P-total do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em dois estágios R1 e R2, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	93

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1. Produção Brasileira de café distribuída entre as principais regiões e estados produtores.....	5
TABELA 2. Quantidade de nutrientes por tonelada de resíduo do processamento agroindustrial do café.....	6
TABELA 3. Parâmetros de qualidade do efluente líquido proveniente do processamento do fruto do cafeeiro segundo diferentes autores.....	8
TABELA 4. Resultados das análises físicas de amostras de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro.....	9
TABELA 5. Resultados das análises químicas e bioquímicas das amostras de ARC.....	9
TABELA 6. Equações estequiométricas e suas energias livres padrões.....	22
TABELA 7. Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.....	33
TABELA 8. Características típicas de reatores UASB, e de configurações derivadas de reatores UASB.....	34
TABELA 9. Condições operacionais impostas ao sistema de tratamento com reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios (R1 e R2) nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	43

TABELA 10. Análises e determinações, frequência e fontes das metodologias utilizadas.....	45
TABELA 11. Características químicas e físico-químicas das águas residuárias geradas no beneficiamento de café por via úmida.....	53
TABELA 12. Valores médios e coeficientes de variação (CV) da DQO total, dissolvida e devido à fração dos sólidos suspensos do afluente, efluente, eficiência de remoção de DQO (E) e taxa de carregamento orgânico volumétrico (TCOV) em relação à DQO total, obtidos durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em dois estágios, reator1 (R1), reator 2 (R2) e conjunto de reatores (R1 + R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.	55
TABELA 13. Valores de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) do lodo de inóculo utilizado nos reatores UASB (R1 e R2) no início e no final do experimento...	57
TABELA 14. Valores médios e coeficientes de variação da DQO total do afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2), eficiências de remoção (E) e carga orgânica volumétrica (COV), nas 3 fases do ensaio 4.....	62
TABELA 15. Valores médios e coeficientes de variação (CV) das concentrações de SST e SSV em mg L^{-1} no afluente e efluentes e das eficiências de remoção (E), obtidos durante a operação do sistema de tratamento com reatores UASB em dois estágios nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	64
TABELA 16. Valores médios, coeficientes de variação e eficiência de remoção de fenóis totais no afluente e efluente dos reatores UASB em dois estágios nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	67

TABELA 17. Valores médios de pH, ácidos voláteis totais (AVT), alcalinidade total (AT), intermediária (AI) e parcial (AP), obtidos durante a operação do sistema de tratamento com reatores (UASB) em dois estágios (R1 e R2) nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	73
TABELA 18. Valores médios e coeficiente de variação da porcentagem de metano no biogás e das produções diárias, volumétricas e específica (CH ₄) obtidos durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio UASB em dois estágios, reator R1 e R2 e conjunto de reatores (R1+R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	80
TABELA 19. Estimativas das percentagens da DQO total afluenta e convertidas em metano e da relação entre a produção diária de metano medida (expressa em g DQO-CH ₄) e a DQO dissolvida a partir das médias diárias de DQO afluenta, removida e na forma de metano nos reatores UASB (R1e R2) e no conjunto de reatores (R1+R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	84
TABELA 20. Valores médios e coeficientes de variação (CV) das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (N-NH ₄ ⁺) e nitrogênio orgânico (N-org), no afluenta e efluentes, eficiência de remoção (E) de NTK e N-org. obtidos durante a operação do sistema de tratamento UASB em dois estágios, reator R1, R2 e conjunto de reatores (R1+R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	90
TABELA 21. Valores médios e coeficiente de variação da concentração de fósforo total (P-total), no afluenta e efluentes e eficiência de remoção (E) obtidos durante a operação do sistema de tratamento UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	91
TABELA 22. Valores médios e coeficientes de variação das concentrações de cálcio, magnésio, sódio, e potássio do afluenta e efluentes obtidos durante a operação do sistema de tratamento com reatores UASB em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.....	94

TABELA 23. Valores médios e coeficientes de variação das concentrações de ferro, zinco, níquel, cobre, manganês e cobalto no afluente e efluentes dos reatores UASB e eficiências de remoção (E), obtidas durante a operação do sistema de tratamento UASB em dois estágios, durante os ensaios 1, 2, 3 e 4.....

LISTA DE ABREVIATURAS SIGLAS E SÍMBOLOS

ABR	Anaerobic baffled reactor (reator anaeróbio compartimentado)
Al	Alcalinidade intermediária (mg L^{-1})
AP	Alcalinidade parcial (mg L^{-1})
ARC	Água residuária da cafeicultura
AT	Alcalinidade total (mg L^{-1})
AVT	Ácidos voláteis totais ($\text{mg CH}_3\text{COOH L}^{-1}$)
CHV	Carga hidráulica volumétrica $\text{m}^3 (\text{m}^3 \text{ reator d})^{-1}$
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão (0°C , 1 atm)
COV	Carga orgânica volumétrica kg DQO total ($\text{m}^3 \text{ d})^{-1}$
CV	Coeficiente de variação da média (%)
DQO	Demanda química de oxigênio (mg L^{-1})
DQO _{diss}	Demanda química de oxigênio da fração dissolvida (mg L^{-1})
DQO _{SS}	Demanda química de oxigênio devido à concentração de sólidos suspensos (mg L^{-1})
FT	Fenóis totais (mg L^{-1})
NTK	Nitrogênio total kjeldahl (mg L^{-1})
N-org.	Nitrogênio orgânico (mg L^{-1})
N-am.	Nitrogênio amoniacal (mg L^{-1})
pH	Potencial hidrogeniônico
P-total	Fósforo total (mg L^{-1})
RSBAn	Reatores seqüências em batelada anaeróbios
SST	Sólidos suspensos totais (mg L^{-1})
SSV	Sólidos suspensos voláteis (mg L^{-1})
SS	Sólidos suspensos (mg L^{-1})
ST	Sólidos totais (mg L^{-1})
SV	Sólidos voláteis (mg L^{-1})
TDH	Tempo de detenção hidráulica (h)
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket (reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo)

DESEMPENHO DE REATORES ANAERÓBIOS DE FLUXO ASCENDENTE COM MANTA DE LODO (UASB) EM DOIS ESTÁGIOS TRATANDO ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO BENEFICIAMENTO DE CAFÉ POR VIA ÚMIDA

RESUMO: Neste trabalho avaliou-se o desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), em dois estágios, em escala de bancada (volumes de 20 L e 10 L, respectivamente), alimentados com água residuária do beneficiamento de café por via úmida, submetidos à quatro cargas orgânicas volumétricas (COV) de 5,76; 3,62; 3,86 e 2,16 kg DQO total ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) no primeiro reator, R1. As concentrações médias de DQO do afluente variaram de 8626 a 23041 mg L^{-1} , e dos efluentes dos reatores 1 e 2, 1095 a 11506 mg L^{-1} e de 424 a 9030 mg L^{-1} , respectivamente. As eficiências médias de remoção de DQO total e SST variaram de 66 a 98% e de 93 a 97% respectivamente, no sistema com reatores (UASB) em dois estágios. O teor de metano no biogás variou de 69 a 89% para o reator 1 e de 52 a 73% no reator 2. A produção volumétrica máxima de metano, 0,563 $\text{m}^3 \text{CH}_4 (\text{m}^3 \text{reator d})^{-1}$ foi obtida com COV de 3,86 kg DQO ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) e TDH de 124 h. Os valores médios de pH variaram na faixa de 4,7 a 7,7 e 4,9 a 8,0 nos efluentes dos reatores 1 e 2, respectivamente. A concentração de ácidos voláteis totais manteve-se estável à níveis inferiores a 200 mg L^{-1} nos ensaios 2, 3 e 4. As concentrações médias de fenóis totais do afluente variaram de 79,7 a 97,4 mg L^{-1} , e as eficiências médias de remoção no conjunto de reatores UASB em dois estágios variaram de 72 a 90%.

PALAVRAS-CHAVE: digestão anaeróbia, fenóis, águas residuárias de café despolpado.

PERFORMANCE OF TWO STAGE UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET (UASB) TREATING COFFEE PULPING

ABSTRACT: In this work it was evaluated the performance of two stage upflow anaerobic sludge blanket (UASB), in lab scale, treating a liquid effluent from the coffee pulping, submitted to organic load rate of 5,76; 3,62; 3,86 and 2,16 kg COD ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) in the first reactor. The medium values of total COD affluent varied from 15439 to 23041 mg L^{-1} , and in the effluent from the reactors 1 and 2, 1095 to 11506 mg L^{-1} , and 424 to 9030 mg L^{-1} , respectively. The medium values of removal efficiencies of total COD and TSS varied from 66 to 98% and 93 to 97%, respectively, in the system of treating with reactors UASB, in two stages. The content of methane varied from 69 to 89% in reactor 1 and 52 to 73% in reactor 2. The maximum volumetric methane production 0,563 $\text{m}^3 \text{CH}_4 (\text{m}^3 \text{reactor d})^{-1}$ was obtained with OLR of 3,86 kg COD ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) and HDT of 124 hours. Average pH values ranged from 4,7 to 7,7 and 4,9 to 8,0 for effluents of first and second reactors. Total volatile acid concentration was kept below 200 mg L^{-1} . The medium values of total phenols of affluent ranged from 79,9 to 97,4 mg L^{-1} , and the average removal efficiency ranged from 72 to 90% in the two stages upflow anaerobic sludge blanket (UASB).

KEYWORDS: anaerobic digestion, phenols, coffee wastewater.

I. INTRODUÇÃO

Somente no início do século XX é que se passou a tratar as águas residuárias para o lançamento em corpos hídricos, visando assim a preservação dos mesmos. O desenvolvimento dos processos biológicos também se iniciou no começo do século, objetivando uma remoção mais completa do material orgânico.

Os sistemas anaeróbios, por um longo período de tempo, foram utilizados somente para a estabilização de resíduos, como por exemplo, a biodigestão de lodo primário em algumas estações de tratamento.

Devido à preocupação com o consumo de energia e a valorização da ocupação do solo, no início dos anos 70, o tratamento anaeróbio voltou a ter um destaque considerável.

Novas concepções de reatores classificados como sendo de alta taxa, foram desenvolvidas, como por exemplo, reatores de leito fluidizado, filtros anaeróbios, reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB-Upflow Anaerobic Sludge Blanket), entre outros (Alaerts et al., 1990 apud SOUZA, 1996).

A digestão anaeróbia tem sido aplicada em diferentes níveis de sucesso, no tratamento de resíduos líquidos e sólidos gerados pela indústria cafeeira (YSSPERT, 1984).

As condições ambientais no Brasil, com predominância de temperaturas elevadas tornam o processo anaeróbio uma opção viável para o tratamento de águas residuárias.

O processamento dos grãos de café pós-colheita por via úmida, é feito secando-se os frutos sem casca e sem mucilagem, dando origem aos grãos descascados e despulpados, respectivamente (MATOS et al., 1999).

De acordo com Delgado e Barois (1999), apud LO MÔNACO et al. (2001), no processamento via úmida tradicional, são geradas aproximadamente, três toneladas de subprodutos, sendo requeridos quatro toneladas de água para produzir uma tonelada de grãos processados, além de cascas e polpa úmida.

O processo de lavagem e despolpa do café oferece uma redução nos gastos de energia durante a secagem e, eleva a qualidade de bebida do café (GONÇALVES, 2000). Entretanto, a água residuária deste processo é rica em material orgânico em suspensão e constituintes orgânicos em solução (MATOS et al., 1999).

Assim sendo, segundo Campos (1993) citado por PINTO (2001), tais águas residuárias geradas durante o processo de lavagem, descascamento e demucilagem dos frutos do cafeeiro, acarretam um grande impacto ao meio ambiente, não apenas pela carga orgânica contaminante que alcança os corpos d'água, mas também pelo grande volume de águas limpas utilizadas no processamento do fruto, as quais são devolvidas ao meio ambiente com qualidade muito inferior. Logo, lançar diretamente no meio ambiente estas águas, torna-se inadequado, além de caracterizar uma agressão à harmonia do meio ambiente.

Uma das maiores limitações do tratamento anaeróbio de águas residuárias com concentrações elevadas de sólidos orgânicos biodegradáveis, como no caso das águas residuárias do beneficiamento do café por via úmida, em sistemas de um único estágio é a hidrólise lenta ou a rápida acidificação, em virtude da produção de grandes quantidades de ácidos graxos voláteis no reator, os quais podem diminuir e inibir a atividade dos microrganismos metanogênicos.

Segundo JEYASEELAN & MATSUO (2000) a separação entre as bactérias hidrolíticas e acidogênicas das metanogênicas pode reduzir as limitações do processo anaeróbio. Um sistema operando com esses dois diferentes grupos de microrganismos em dois reatores separados, fornece condições ambientais favoráveis para o desempenho do processo.

A viabilidade da digestão anaeróbia em dois estágios depende muito da facilidade da separação física e da manutenção das culturas dominantes hidrolíticas e formadoras de ácidos das formadoras de metano nos dois diferentes reatores.

A grande vantagem do processo em dois estágios é a acomodação no primeiro estágio das variações das cargas orgânicas do afluente, permitindo assim aplicações de cargas orgânicas constantes no segundo estágio, (BOUALLAGUI et al., 2004).

Portanto, neste trabalho avaliou-se o desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios, no tratamento de águas residuárias do beneficiamento do café por via úmida, com diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) e cargas orgânicas volumétricas (COV).

II. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Características e Impactos Ambientais da Disposição Inadequada de Águas Residuárias do Beneficiamento de café por Via Úmida.

O café é uma das bebidas mais difundidas no mundo. Descoberto por um pastor de cabras foi introduzido pelos árabes, inicialmente na região da Etiópia, antiga Absínia (África) e Iêmen (Arábia), às margens do Mar Vermelho. No oriente, o café provocou até guerras enquanto que, no ocidente, sofreu perseguição e censura. Já no Brasil, o café chegou no início do século XVIII, enquanto que a passagem do café da Europa para a América ocorreria de forma natural, em questão de pouco tempo. Primeiramente os holandeses trouxeram sementes e mudas para suas colônias no novo continente, para aproveitar o clima, bastante apropriado ao cultivo. Iniciou-se assim, por volta de 1870 (quando as primeiras lavouras se estabeleceram no vale do Paraíba em São Paulo), um dos principais ciclos econômicos da história do Brasil: o ciclo do café, que tornou o país conhecido mundialmente. O café continua hoje, a ser um dos produtos mais importantes para o Brasil, e é sem dúvida, de notória importância e expressividade para a economia do país (SILVA, 1999).

Por sua vez, é a qualidade do grão de café que o torna valioso e determina seu preço de mercado e a aceitação do produto no comércio internacional. Esta, por sua vez, é determinada por características inerentes ao fruto tais como: cor, aspecto, número de defeitos, aroma e gosto da bebida.

No tocante ao paladar e sabor, a composição química do grão, a metodologia empregada no processamento pós-colheita, a secagem, a armazenagem, a torrefação e o preparo da bebida culminam na excelência do produto final (SILVA, 1999).

A área cultivada com café no Brasil hoje é de 2,30 milhões de hectares, dos quais 2,14 milhões de hectares estão em produção e 165,81 mil hectares em formação. O maior produtor é Minas Gerais, com 1,12 milhão de hectares (1,01 milhão em produção e 117,48 mil em formação) e participa com 48,8% da área total nacional. Das regiões mineiras, Sul e Centro-Oeste cultivam 567,44 mil hectares (502,36 mil em produção e 65,08 mil em formação); Zona da Mata, Jequitinhonha, Mucuri, Rio Doce, Central e Norte cultivam 380,91 mil hectares (349,83 mil em produção e 31,08 mil em formação); e Triângulo, Alto Paranaíba e Noroeste cultivam 175,46 mil hectares (154,14 mil em produção e 21,32 mil em formação).

Em segundo lugar vem o Espírito Santo com 495,62 mil hectares (participando com 21,5% da área total nacional), dos quais 473,47 mil hectares estão em produção e 22,16 mil hectares em formação. São Paulo aparece em terceiro lugar com 9,4% (216,08 mil hectares), dos quais 204,12 mil em produção e 11,96 mil em formação. O Estado de Rondônia assume a quarta colocação, ficando com 169,39 mil hectares (7,4% da área total nacional), dos quais 166,66 mil hectares estão em produção e 2,73 mil hectares em formação. O quinto lugar cabe ao Paraná, que cultiva 106,83 mil hectares, representando 4,6% da área total nacional, sendo 102,39 mil hectares em produção e 4,44 mil em formação. O restante cultivado distribui-se entre Bahia (4,4% ou 100,54 mil hectares), Mato Grosso (1,4% ou 32,42 mil hectares), Pará (0,8% ou 17,98 mil hectares), Rio de Janeiro (0,6% ou 14,23 mil hectares) e demais (1,2% ou 27,58 mil hectares), (IBGE, 2005).

A produção brasileira de café é de 40,62 milhões sacas, das quais 31,02 milhões são de café arábica (76,4%) e 9,60 milhões, de robusta (23,6%). Na Tabela 1 são apresentadas as estimativas de produção e produtividade da safra 2005/2006.

TABELA 1. Produção Brasileira de café distribuída entre as principais regiões e estados produtores.

UF/ Região	Produção (mil sacas de 60 kg beneficiadas)			Produtividade (sacas/ha)
	Arábica	Robusta	Total	
Minas Gerais	15189	30	15219	14,73
Sul/ oeste	6750	-	6750	13,59
Triângulo/Alto do Paranaíba	2886	-	2886	17,96
Zona da Mata/ Jequitinhonha	5553	30	5583	14,84
Espírito Santo	2056	6014	8070	16,34
São Paulo	3223	-	3223	14,58
Paraná	1435	-	1435	13,49
Bahia	1407	405	1812	18,65
Rondônia	-	1772	1772	10,68
Mato Grosso	40	270	310	8,99
Pará	-	330	330	14,60
Rio de Janeiro	288	10	298	21,33
Outros	180	295	475	16,61
BRASIL	23818	9126	32944	14,86

Fonte: IBGE, (2005).

No tocante ao processamento dos grãos pós-colheita, há duas metodologias de escolha que podem ser empregadas: por via seca, secando-se integralmente os frutos; ou por via úmida, onde a secagem dos frutos é feita sem casca e sem mucilagem, dando origem aos grãos descascados e despulpados, respectivamente (MATOS et al., 1999).

O café processado por via seca utiliza água apenas nos lavadores para separação de impurezas, contribuindo com uma pequena porcentagem na geração de efluentes. O grande problema ocasionado pelo despolpamento é a grande carga poluidora gerada, ou seja, 4 litros de água residuária por quilograma de café lavado. Segundo ZULUAGA (1999), na Colômbia nos últimos anos, com uma produção média anual de 12 milhões de sacas de 60 quilogramas (720 mil toneladas), foram geradas 351 mil toneladas de matéria seca, o que equivale à carga poluidora gerada por uma população de 20 milhões de habitantes. Estudos indicam que, apenas 6% do conteúdo de uma cereja de café colhida, transforma-se em bebida (PULGARIN et al., 1991). O restante (polpa, casca e mucilagem) é descartado ao longo do processamento, constituindo uma grande quantidade de resíduos e subprodutos.

Segundo VEGRO et al. (1999), tendo-se como referência o volume de cascas gerado pela safra 1998/1999, as quantidades de nutrientes seriam de: 36 mil toneladas de nitrogênio; 2,9 mil toneladas de fósforo; 77,4 mil toneladas de potássio; 8,7 mil toneladas de cálcio; 2,5 mil toneladas de magnésio e 2 mil toneladas de enxofre. Na produção de café solúvel em 1998, o conteúdo de nitrogênio presente na borra foi de 120 mil toneladas; 56 mil toneladas de cálcio e 37 mil toneladas de magnésio baseando-se na Tabela 2.

TABELA 2. Quantidade de nutrientes por tonelada de resíduo do processamento agroindustrial do café.

Nutriente	Borra de café	Casca de café
	kg / t	
Nitrogênio	32	17,5
Fósforo	-	1,4
Potássio	-	37,4
Cálcio	15	4,2
Magnésio	10	1,2
Enxofre	-	1,5

Fonte: Elaborado a partir de MALAVOLTA & COURY (1967) e MUZILLI (1982), apud VEGRO et. al. (1999).

Através da via úmida, após o descascamento, os grãos de café são conduzidos a tanques de alvenaria com água onde passam pelo processo de fermentação em um período de 12 a 24 horas para facilitar o desprendimento da mucilagem. A retirada da mucilagem do café por fermentação natural é um processo de solubilização e de digestão deste produto por microrganismos presentes no ambiente (PINTO, 2001).

No Brasil, atualmente, tem sido mais empregada a demucilagem mecânica, a qual consiste na utilização de demuciladores mecânicos que são equipamentos verticais, de fluxo ascendente, que possuem um helicóide movimentando o grão de café em um cilindro canelado, com pequeno fluxo de água ($150 \text{ a } 200 \text{ L h}^{-1}$). Neste equipamento são retiradas de 80 a 90% da goma, o que facilita o trabalho de secagem (PINTO, 2001). As águas residuárias provenientes da lavagem, descascamento e demucilagem dos frutos do cafeeiro, contêm uma quantidade de sólidos sedimentáveis relativamente alta, contendo também açúcares e outros materiais solúveis. Os resíduos provenientes do tanque de fermentação contêm grande quantidade de géis coloidais, pectina e outros produtos (PINTO, 2001).

Conforme relatou Campos (1993), citado por PINTO (2001), as águas residuárias da cafeicultura (ARC) ao serem lançadas nos cursos d'água formam zonas anóxicas, onde ocorre sua estabilização anaeróbia, resultando como produtos finais, metano, fenóis e ácido sulfídrico, os quais exalam odores desagradáveis, que afetam as populações ribeirinhas.

Existem pouquíssimas informações sobre a qualidade das águas residuárias proveniente do processamento do fruto do cafeeiro, e pouco se conhece sobre as características físicas, químicas e biológicas dessas águas. Na Tabela 3 são apresentadas algumas características das ARC encontradas na literatura (Matos et al., 2000; Brandon, 1949; Nemerow, 1971; Horton et al., 1946, citados por PINTO, 2001).

TABELA 3. Parâmetros de qualidade do efluente líquido proveniente do processamento do fruto do cafeeiro, de acordo com diferentes autores.

Parâmetros de qualidade	Função	MATOS et al (2000)	BRANDON ¹ (1949)	NEMEROW ² (1971)	HORTON et al. (1946)
	Polpa úmida	-	-	47000	-
	Despolpador	5859	3264	-	3280 a 15000
	Tanque de fermentação	-	5304	1250 a 2220	295 a 3600
	Recirculação do tanque de Fermentação	-	1972	-	-
DBO (mg L ⁻¹)	1ºtanque de lavagem de café fermentado	-	3808	-	-
	2º tanque de lavagem de café fermentado	-	1768	-	-
	Recirculação do tanque de café	-	2584	-	-
DQO (mg L ⁻¹)		7999	-	-	-
Sólidos totais (mg L ⁻¹)		10600	-	4260	10100 a 12340
Sólidos sedimentáveis (mg L ⁻¹)		88,0	-	660 a 700	-
Sólidos suspensos (mg L ⁻¹)		-	-	2060	625 a 1055
Nitrogênio total (mg L ⁻¹)		462,6	-	-	-
Fósforo total (mg L ⁻¹)		15,0	-	-	-
Potássio total (mg L ⁻¹)		1206	-	-	-
pH (adimensional)		6,4	-	-	4,1 a 4,7
Condutividade elétrica (dS m ⁻¹)		4,86	-	-	-

1-Valores referentes à água residuária do tanque de fermentação e média das características sanitárias de três processadores de fruto de cafeeiro usando diferentes quantidades de água. 2/ Baseado em doze diferentes amostras de efluentes, exceto para DBO do tanque de fermentação. Fonte: PINTO (2001)

Matos et al. (2000), citado por MATOS & LO MONACO (2003), apresenta nas Tabelas 4 e 5 as características físico-químicas e bioquímicas, das águas residuárias geradas no processamento de duas espécies do gênero *Coffea*: *Coffea arábica* L. e o *Coffea canephora* Pierre (conilon).

Os resultados foram obtidos no processamento de 15000 litros de frutos do tipo conilon por dia, para um volume médio de 3,0 litros de água para cada litro de fruto, na primeira despolpa, e de 1,8 litros de água para cada litro de fruto na 2° e 3° despolpa.

TABELA 4. Resultados das análises físicas de amostras de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro.

Tipo	Função	CE	SP	ST	SS	SD	SFT	SVT
Conilon	Lavador	0,259	17	1069	380	689	390	679
Conilon	Despolpador	0,585	0	4889	850	4039	126	4763
Conilon c/ 1 recirculação	Despolpador	0,718	180	5504	1888	3616	706	4798
Conilon c/ 2 recirculações	Despolpador	0,992	330	6403	2336	4067	848	5555
Arábica	Lavador	-	130	18134	6200	11934	3546	14588
Arábica	Despolpador	0,55-0,95	0-45	2100-3700	-	-	370-530	1800-3200
Arábica c/ 1 recirculação	Despolpador	-	-	14000-18200	-	-	-	-

CE: condutividade elétrica (DS^{-1}), SP: sólidos sedimentáveis, ST: sólidos totais, SS: sólidos suspensos, SD: sólidos dissolvidos, SFT: sólidos fixos totais e SVT: sólidos voláteis totais ($mg L^{-1}$).

Fonte: MATOS & LO MONACO (2003)

Os valores elevados de DBO e DQO apresentados na Tabela 5, indicam que estas águas residuárias possuem elevada carga orgânica, ocasionando sérios problemas para corpos hídricos receptores se forem lançadas sem tratamento prévio. Estas águas apresentam elevada concentração de sólidos totais (Tabela 4), dos quais a maior parte é composta por sólidos voláteis totais, os quais podem ser, em grande parte, removidos por tratamentos biológicos (MATOS et al., 2001).

TABELA 5. Resultados das análises químicas e bioquímicas das amostras de água residuária da cafeicultura.

Tipo de café	Etapa	pH	DQO	DBO	N _T	P _T	K _T	Na _T
mg L ⁻¹								
Conilon	Lavador	4,9	1520	411	76,8	5	41	25,5
Conilon	Despolpador	4,75	5148	2525	105,5	8,8	115	45
Conilon c/ 1 recirculação	Despolpador	4,1	10667	3184	124,6	10,8	153,7	58,3
Conilon c/ 2 recirculações	Despolpador	4,1	11000	3374	160	13,9	204,7	77,1
Arábica	Despolpador	3,5 a 5,2	3430 a 8000	1840 a 5000	120 a 250	4,5 a 10	315 a 460	2,0 a 5,5
Arábica c/ 1 recirculação	Despolpador	-	18600 a 29500	10500 a 14340	400	16	1140	16,5

pH: potencial hidrogeniônico, DQO: demanda química de oxigênio, N_T: nitrogênio total, P_T: fósforo total, Na_T: sódio total, K_T: potássio total.

Fonte: MATOS e LO MONACO (2003)

As diferenças observadas nas características físicas e químicas do resíduo apresentadas nas Tabelas 4 e 5 são, para Melo et al., (1998), citados por MATOS et al. (2003), devido às diferenças botânicas entre as duas espécies. Os frutos da espécie *Coffea arábica* L. possuem epicarpo delgado, mesocarpo carnoso e endocarpo fibroso, já os da espécie *Coffea canephora* Pierre (Conilon) possuem epicarpo fino, mesocarpo pouco aquoso e endocarpo delgado. Assim, haverá por unidade de volume maior massa de frutos Conilon do que frutos Arábica em processamento, e como a quantidade de água utilizada nos lavadores e processadores é baseada apenas no volume de frutos processados, o processamento do Conilon proporcionará contato da água com maior massa de frutos.

GONÇALVES et al. (2000), tratando águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro, em um sistema de tratamento composto por lagoas e área alagada, colonizada por taboas (*Thypha*), com TDH de 264 h, DQO total de 3850 mg L⁻¹, SST de 3611 mg L⁻¹, P-total de 14,5 mg L⁻¹ e pH de 5,1, obteve eficiências de remoção de 97,4; 86,2 e 97%, respectivamente na saída da última etapa de tratamento, constituída por área alagada.

MATOS et al. (2001), tratando águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro, por escoamento superficial, em rampas cultivadas com aveia preta, variando-se a declividade de 5 a 15% em rampas de 10 m de comprimento, com taxas de aplicação de 0,10 m³ (h m)⁻¹, de forma a se aplicar o equivalente a 250 kg ha⁻¹ d⁻¹ de DBO₅, obteve eficiências de remoção de DQO e DBO₅ médias de 30 e 38,9%, respectivamente. Concluiu-se que para atingir 85% de remoção, baseado na legislação ambiental, as rampas deveriam ter 26,6 e 28,2 m para as declividades de 5 e 15% na remoção de DQO e 20, e 23,4 m, respectivamente para a remoção de DBO₅.

BRASIL et al. (2003), avaliaram a eficiência de remoção de DQO, DBO e nutrientes em um sistema de tratamento constituído por áreas alagadas naturais, no tratamento de águas residuárias do despulpamento e lavagem dos frutos do cafeeiro. Os autores obtiveram eficiências de remoção de DBO, DQO e P-total de 90, 84,5 e 80%, respectivamente.

MATOS et al. (2006), avaliou a eficiência de remoção de sólidos em suspensão na água residuária do despolpamento dos frutos do cafeeiro, com 3010 mg L⁻¹ de SS, utilizando um sistema de filtros constituídos de pergaminhos de grãos de café, submetidos a diferentes compressões. A maior eficiência de remoção foi obtida com pergaminhos triturados, 51,5%.

LO MÔNACO et al. (2002), utilizando filtros orgânicos no tratamento das águas residuárias da lavagem e despolpa de café, obtiveram remoção de sólidos totais de até 65%, quando se utilizou filtro constituído de serragem de madeira; no caso de filtro de bagaço de cana de açúcar, a remoção foi menor, alcançando 40%. Em ambos os filtros a remoção foi de 100% para sólidos sedimentáveis, 75 a 85% do nitrogênio total e 50% do fósforo total. Os mesmos autores reportaram remoções acima de 60% da DBO destas águas residuárias utilizando filtros de serragem de madeira.

2.2 Tratamento biológico de águas residuárias com ênfase ao processo anaeróbio

Pesquisas envolvendo tratamento de efluentes por processos biológicos tem buscado utilizar tecnologias inovadoras para atingir eficiência elevada de remoção de poluentes.

Segundo SPEECE (1995), dentre os reatores não convencionais com potencialidade para uso no tratamento de esgoto sanitário e de efluentes industriais e agroindustriais, pode-se citar: digestor anaeróbio de contato, filtro anaeróbio ou aeróbio, reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) e reatores de leito expandido e fluidificado (anaeróbios, aeróbios e anóxicos).

O entendimento da importância do tempo de retenção celular dos microrganismos conduziu ao desenvolvimento de reatores biológicos (anaeróbios, aeróbios e anóxicos) capazes de reter os microrganismos participantes da degradação de substâncias orgânicas e inorgânicas, sem envolver diretamente o tempo de detenção hidráulica (SPEECE, 1995).

Conforme VON SPERLING (1996), o processo de digestão anaeróbia apresenta-se como uma das melhores alternativas para o tratamento de produtos altamente poluidores como resíduos industriais, esgoto sanitário, lixo urbano, vinhoto e resíduos animais, convertendo-os em produtos úteis como o metano e biofertilizantes.

Há muito conhecido, o processo de digestão anaeróbia beneficiou-se nas últimas décadas de importantes avanços no conhecimento de seus fundamentos, particularmente no que tange à microbiologia do processo e à concepção dos reatores. Tradicionalmente, o tratamento de efluentes industriais com alto teor de matéria orgânica é feito em reatores biológicos anaeróbios, devido às significativas vantagens técnicas e econômicas que podem ser alcançadas. Com isso foi demonstrado que o tratamento anaeróbio têm uma elevada eficiência para a remoção de material orgânico solúvel, porém, não é adequado para remoção de nutrientes (SPEECE, 1995).

Para Lema, apud SANTANA (2002), a digestão anaeróbia transcorre em ausência de oxigênio e os compostos orgânicos são decompostos em uma série de compostos gasosos (CH_4 , CO_2 , H_2S , H_2 entre outros).

VAZOLLER (1999), relatou que os sistemas de biodegradação anaeróbia foram inicialmente adotados na estabilização da fração sólida dos esgotos sanitários e de resíduos agrícolas. Esta escolha deveu-se ao baixo crescimento celular inerente ao metabolismo anaeróbio (fermentação e respiração anaeróbia). Por sua vez, os processos aeróbios sempre foram adequados para o tratamento de resíduos líquidos com concentrações baixas de matéria orgânica, devido à demanda artificial de oxigênio. Assim, surgiu a necessidade de sistemas que suportassem concentrações elevadas de matéria orgânica poluente, e boas velocidades na biodegradação.

As técnicas de tratamento biológico de águas residuárias e resíduos sólidos procuram reproduzir em biodigestores, que são verdadeiros ecossistemas microbianos projetados pelo homem, os fenômenos que ocorrem espontaneamente na natureza, criando condições artificiais aos microorganismos para sua reprodução e atividade decompositora, resultando na estabilização dos compostos orgânicos poluentes (VAZOLLER, 1999).

Os produtos finais da decomposição dos dejetos estarão relacionados com o tipo de matéria orgânica presente, microrganismos envolvidos na sua degradação e natureza do metabolismo microbiano, baseado na sua necessidade de oxigênio molecular (OLIVEIRA, 2000).

Nos biodigestores anaeróbios, como também em muitos outros ambientes anóxicos, são selecionados microrganismos capazes de crescer por meio do metabolismo fermentativo ou pela respiração anaeróbia, os quais convertem compostos orgânicos complexos em produtos mais simples, como metano e dióxido de carbono, processo esse denominado digestão anaeróbia (VAZOLLER, 1999).

Segundo ARCILA et al. (1979), 30 litros de polpa de café em um biodigestor, parcialmente decomposta com 18 litros de água e 2 kg de esterco, geram cerca de 670 litros de gás, podendo ser usado desde a movimentação de motores até o aquecimento de água.

Porém há algumas características desfavoráveis no processo de digestão anaeróbia, tais como: remoção de nitrogênio, fósforo e patogênicos insatisfatórios levando à necessidade de um pós-tratamento em função das características do efluente e da legislação; a partida do processo é freqüentemente mais demorada do que nos processos aeróbios; a supervisão da operação é maior do que em processos aeróbios (NASCIMENTO, 1996 e CHERNICHARO, 1997).

Contudo, a biodigestão anaeróbia, continua despertando grande interesse científico e tecnológico e esta conquistando espaço em muitos locais do mundo, para várias águas residuárias industriais e esgotos domésticos. Amplia-se também a sua aplicabilidade para resíduos diluídos, provenientes da agropecuária, os quais vem apresentando dificuldades de manejo e disposição final, resultando em grandes problemas de poluição hídrica no meio rural com reflexos no meio urbano (OLIVEIRA, 1997).

2.2.1 Microbiologia da Digestão Anaeróbia

Em ambiente aeróbio são encontrados diversos gêneros de bactérias, além de microrganismos filamentosos, bactérias nitrificantes, protozoários e outros microrganismos com participação indireta no processo de degradação, o qual ocorre pela interação de três processos básicos: a oxidação, a síntese e a auto-oxidação (endogênia).

Resumidamente, a oxidação pode ser entendida como a transformação da matéria carbonácea em compostos estabilizados, visando obtenção de energia por parte dos microrganismos para manutenção de suas funções biológicas. Este tipo de metabolismo é denominado catabolismo.

Na síntese, a transformação da matéria fornece energia para a formação de novas células pelos microrganismos, e o processo metabólico é denominado anabolismo (CHERNICARO, 1997).

A auto-oxidação, ou endogênia, é a denominação dada ao processo através do qual os microrganismos obtêm energia através da decomposição do próprio material celular, quando este já se encontra inativo.

No tratamento de resíduos líquidos por via anaeróbia verifica-se a degradação da matéria orgânica na ausência de oxigênio, através da interação entre diversos microrganismos que, por processos enzimáticos, transformam esta matéria em gases, principalmente o metano (CH_4) e o gás carbônico (CO_2).

A digestão anaeróbia é um processo complexo envolvendo um consórcio de microrganismos que atuam de forma simbiótica, onde o produto de um grupo é substrato de outro. As reações bioquímicas principais que ocorrem no processo caracterizam os grupos de microrganismos predominantes, podendo o mesmo ser dividido em quatro etapas fundamentais, conforme descreve McCarty e Smith (1986), apud SPEECE (1995).

- Hidrólise, na qual, com a ação de exo-enzimas as bactérias hidrolíticas fermentativas, as proteínas, os lipídios e os carboidratos são convertidos em substâncias menos complexas, que podem então passar através da parede celular e membranas das bactérias responsáveis pela próxima etapa;

- acidogênese, que é promovida por 90% da população total de microrganismos em digestores, na qual as bactérias fermentativas acidogênicas são responsáveis pela produção de ácidos orgânicos de cadeia maior que o ácido acético, e do hidrogênio;

- acetogênese, no qual os produtos do metabolismo das bactérias fermentativas acidogênicas são convertidos a ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono por meio da ação das bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio e das bactérias homoacetogênicas;

- metanogênese, que é caracterizada pela ação de arqueias metanogênicas acetoclásticas formando metano a partir do ácido acético, e arqueias metanogênicas hidrogenotróficas, que transformam H_2 e CO_2 em metano.

Essas reações geram energia, que fica disponível no substrato, acumulada nas ligações químicas. Como grande parte dessa energia é transformada em metano, que é liberado para a fase gasosa, os microrganismos não podem mais se utilizar dela, e conseqüentemente, o crescimento dos organismos anaeróbios fica prejudicado, caracterizando então um processo lento, quando comparado com o dos organismos aeróbios; o que é desejável, pois influi diretamente na produção de lodo (SPEECE, 1996).

Além destes, dependendo da composição química do meio, outros metabolismos ocorrem no processo, destacando-se a sulfetogênese quando o íon sulfato encontra-se presente no meio.

2.2.1.1. Hidrólise e Acidificação

O processo de degradação da matéria orgânica inicia-se com a hidrólise do material presente no efluente gerando compostos mais simples, que possam ser assimilados pelos microorganismos. Normalmente os compostos orgânicos complexos (polímeros orgânicos) são transformados a monômeros, como açúcares, ácidos orgânicos, aminoácidos, etc. Esta conversão é executada por enzimas extracelulares que são excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. De acordo com Lema apud SANTANA (2002), na degradação de muitos compostos poliméricos há possibilidade da etapa hidrolítica ser mais lenta que as demais etapas, sendo esta a limitante do processo. Segundo RINZEMA et al. (1993), a aplicabilidade da digestão anaeróbia ficou por algum tempo restrita à degradação de compostos mais simples como açúcares, carboidratos e ácidos graxos voláteis, não sendo tratados por este processo efluentes que continham gordura (lipídio), devido principalmente a problemas de arraste de biomassa e aos intermediários formados durante a hidrólise, que podem ser tóxicos aos microorganismos. Este mesmo fenômeno foi observado por ALONSO et al. (1995), ao estudar a aplicabilidade da digestão anaeróbia a efluentes com celulose, verificando uma baixa biodegradabilidade, devido ao acúmulo de substâncias inibidoras do metabolismo anaeróbio, como lignina e compostos fenólicos provenientes da etapa de hidrólise.

Segundo AZABAR (2001), estes fenômenos podem ser explicados pela variedade de intermediários formados durante a etapa acidogênica. Com isso, é necessário um maior número de reações para a completa transformação destes compostos em metano. Os compostos produzidos durante esta etapa incluem os ácidos orgânicos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e o sulfeto de hidrogênio, sendo os primeiros produzidos em maior quantidade.

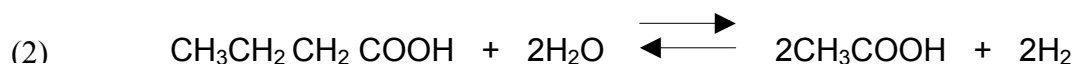
Segundo VAZOLLER (1999), as espécies microbianas envolvidas na hidrólise e acidificação de um determinado tipo de efluente são: *Acetovibrio cellulolyticus*, *Bacteroides succinogenes*, *Butyrivibrio fibrisolvens*, *Eubacterium cellulosolvens*, *Bacillus sp*, *Selenomonas sp*, *Megasphaera sp*, *Lachmospira multiparus*, *Peptococcus anerobicus*, *Bifidobacterium sp*, *Staphylococcus sp*.

2.2.1.2 Acetogênese

Nesta etapa os produtos formados anteriormente são oxidados a acetato, hidrogênio e gás carbônico, com o objetivo de fornecer substrato apropriado aos microrganismos metanogênicos. De todos os produtos produzidos por estes microrganismos somente o acetato e o hidrogênio podem ser assimilados pelas arqueias metanogênicas. De acordo com as pesquisas realizadas por BREURE et al. (1984), a distribuição dos ácidos orgânicos voláteis dependerá principalmente da natureza do substrato e das condições às quais os microrganismos estão sendo expostos. Com isto a etapa de acetogênese pode ser mais ou menos intensa no processo de degradação do substrato.

Segundo SPEECE (1995), na degradação de efluentes complexos, como os carboidratos, a maior fração do metano formado resulta do acetato como precursor direto. Cerca de 20% da produção de metano do sistema tem como precursor o propionato, que durante o metabolismo é convertido a acetato e hidrogênio e gás carbônico. Conforme apresenta VAZOLLER (1999), as espécies de microrganismos envolvidos nesta etapa são: *Syntrophomonas wolinii*, *S.wolfei*, *Syntrophus buswellii*, *Clostridium bryantii*, *Acetobacterium woddii*.

A fase acetogênica se dá em duas etapas principais, a desidrogenação e a hidrogenação acetogênica. Durante a desidrogenação acetogênica atuam as bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio (redutoras de prótons), como *Syntrophobacter wolinii* que degrada o propionato, e *Syntrophomonas wolfei* que degrada o butirato, entre outras. As bactérias produtoras de hidrogênio utilizam ácidos de cadeias maiores que o acético para produzir ácido acético, dióxido de carbono e hidrogênio à baixas pressões de hidrogênio (POVINELLI, 1994). Pode-se citar como exemplo, as seguintes reações nesta fase, descritas por POVINELLI (1994).



Na hidrogenação acetogênica atuam bactérias homoacetogênicas, que podem utilizar hidrogênio, dióxido de carbono e hexoses, como *Clostridium thermoautotrophicum* e *Acetogenium keveei*, além de outras. Essas bactérias produzem ácido acético a partir de hidrogênio e dióxido de carbono, e a partir de metanol, por exemplo, como pode ser observado nas reações descritas pela mesma autora.



2.2.1.3 Metanogênese

O processo de degradação do substrato é finalizado por esta etapa, que consiste na transformação dos produtos formados (com um ou dois átomos de carbono) anteriormente em metano e dióxido de carbono. A formação do metano é executada por dois mecanismos distintos, conforme descreve SPEECE (1995). O primeiro consiste da formação do metano a partir do CO_2 e H_2 , pelo grupo de arqueias hidrogenotróficas. O segundo consiste da produção do metano a partir do acetato, realizada pelo grupo de arqueias acetoclásticas. Como descrito por VAZOLLER (1999), o grupo das bactérias acetoclásticas é formado por *Methanosarcina sp* e *Methanothrix sp*. O grupo das hidrogenotróficas é composto de *Methanobacterium sp*, *Methanobrevibacter sp* e *Methanospirillum sp*. Segundo Lema, citado por SANTANA (2002), as metanogênicas possuem uma velocidade de crescimento e um coeficiente de produção de biomassa inferior ao dos grupos acidogênicos e sulfatoredutores, o que muitas vezes gera desequilíbrio no processo de degradação do substrato.

Apenas cerca de 30% do metano produzido em um biodigestor provem da ação de hidrogenotróficas, enquanto os 70% restantes são originários das acetotróficas. Desta forma, uma condição necessária para a remoção eficiente de material orgânico em um sistema de tratamento anaeróbio é que a metanogênese acetotrófica desenvolva-se adequadamente. Apesar de menos significativa percentualmente, a

conversão de hidrogênio e dióxido de carbono a metano é muito importante, visto que regula a taxa de produção de H_2 (VAZOLLER, 1999). Nos sistemas anaeróbios, verifica-se que a maior parte do material orgânico biodegradável presente no despejo é convertida em biogás (cerca de 70 a 90%) e apenas uma pequena quantidade em biomassa microbiana (CHERNICARO, 1997). O gás gerado é constituído basicamente de 60 a 70% de metano e 30 a 40% de dióxido de carbono, além de traços de O_2 , N_2 , H_2S , etc. Na Figura 1 é apresentada de maneira simplificada a sequência do processo de digestão anaeróbia.

2.2.1.4 Sulfetogênese

Na presença de sulfato, sulfito ou outros compostos a base de enxofre a oxidação da matéria orgânica é realizada utilizando estes compostos como aceptores de elétrons. Como produtos finais deste processo serão formados o gás sulfídrico e gás carbônico (CHERNICARO, 1997). Segundo LETTINGA et al. (1985), os microrganismos responsáveis pela redução dos compostos de enxofre são chamados de bactérias redutoras de sulfato ou sulforredutoras. Estes microrganismos são capazes de utilizar vários tipos de substrato para o seu crescimento e manutenção, especialmente a habilidade de utilizar os ácidos orgânicos voláteis torna este grupo importante para o equilíbrio da digestão anaeróbia. Pela existência da possibilidade de ambos os grupos de microrganismos, redutoras de sulfato e metanogênicas, poderem utilizar o acetato como fonte de carbono e energia para o seu crescimento, em sistemas onde estes dois grupos estejam presentes, a competição entre eles pode afetar o desempenho do sistema de tratamento, como descrevera BHATTACHARYA et al. (1996). O aumento desta competição torna-se mais importante quando a relação DQO: SO_4^{-2} , é pequena. Segundo LETTINGA et al. (1985), a digestão anaeróbia pode ser realizada sem problemas quando esta relação é superior a 10.

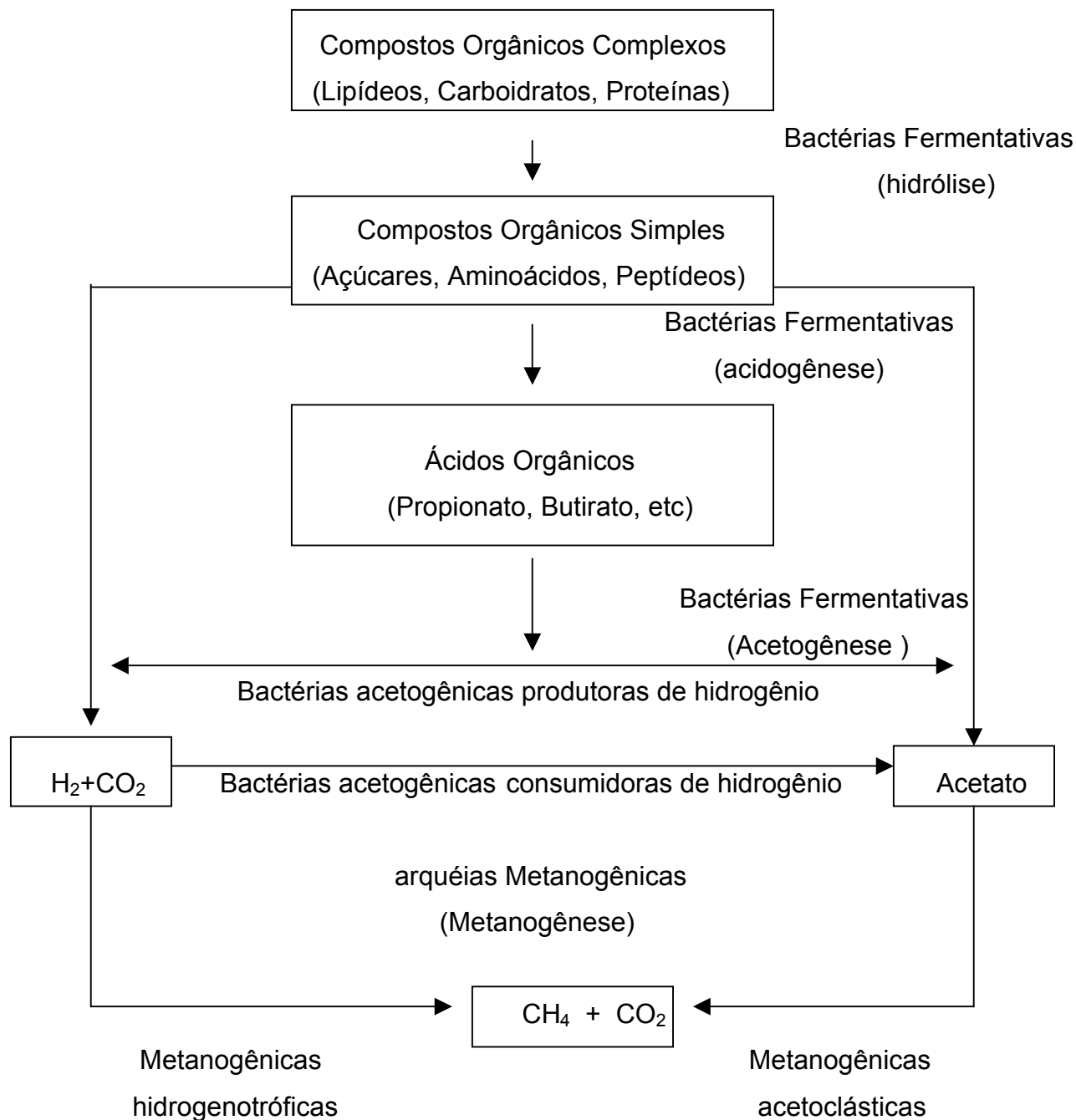
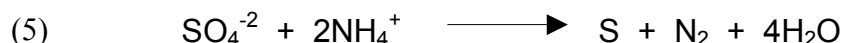


FIGURA 1. Passos metabólicos e grupos microbianos envolvidos no processo de biodigestão anaeróbica.
(Fonte: adaptado de CHERNICARO, 1997).

Teoricamente, a redução completa do sulfato é possível com relações de DQO / SO_4^{-2} acima de 0,67, porém na literatura é citado que em relações abaixo de 10, no sistema anaeróbio há dificuldades para proceder a degradação da matéria orgânica em taxas satisfatórias. O modelo matemático desenvolvido por LETTINGA et al. (1985), detalha esta recomendação. Com a diminuição da relação DQO / SO_4^{-2} , a concentração do H_2S aumenta no reator, e a capacidade de arraste do biogás formado no reator decai rapidamente, aumentando a quantidade de H_2S solúvel no efluente.

LETTINGA et al. (1985), citam alguns dos microrganismos envolvidos neste processo de redução do sulfato, tais como: *Desulfobacter postgatei*, *Desulfobulbus propionicus*, *Desulfovibrio sp*, entre outros. A redução do sulfato pode ser executada por outros metabolismos. POLANCO et al. (2001) propuseram um novo processo de remoção de sulfato e nitrogênio em meio anaeróbio, no qual estaria envolvida a oxidação da amônia e a redução do sulfato, com a formação de enxofre elementar e nitrogênio molecular. Os autores propõem um novo mecanismo de oxidação-redução global seria aproximado pela reação:



$$\Delta G = -47,8 \text{ kJ/mol}$$

2.2.1.5 Aspectos Termodinâmicos da digestão anaeróbia

A possibilidade de degradação de um determinado composto estará relacionada com a energia livre das suas reações de conversão. Na Tabela 6 são apresentadas algumas reações de conversão dos produtos das bactérias fermentativas em acetato, hidrogênio, e dióxido de carbono, que ocorrem durante a digestão anaeróbia e as suas respectivas energias livres.

TABELA 6. Equações estequiométricas e suas energias livres padrões na digestão anaeróbia

	Reações	ΔG (Kj/mol)
H ₂ – CO ₂		
	$4\text{H}_2 + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-136
	$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{-2} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-153
Acetato		
	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-30
	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{-2} \longrightarrow \text{HS}^- + 2\text{HCO}_3^-$	-72
Butirato		
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2 + \text{H}^+$	+11,5
Propionato		
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}^2 + \text{CO}_2 + \text{H}^+$	+80
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \longrightarrow 1,75 \text{CH}_4 + 1,25 \text{CO}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O}$	-53
Fenol		
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 5 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2 + 3\text{H}^+$	+5
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 5 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3,5 \text{CH}_4 + 2,5 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-149

Fonte: SPEECE (1995)

Observa-se na Tabela 6, que a degradação do butirato e do propionato não será possível em condições padrões, já que os ΔG s para as suas transformações em acetato são maiores que 0. Porém a conversão torna-se termodinamicamente possível em condições típicas encontradas nos reatores anaeróbios, como descreveu SPEECE (1995). Na prática isto acontece devido à remoção continua do H₂, deslocando o equilíbrio da reação para direita. A reação torna-se novamente desfavorecida quando a pressão parcial de H₂ torna-se maior que 10⁻⁴ atm (SPEECE, 1995). As reações que utilizam o sulfato com aceptor de elétrons são termodinamicamente mais favoráveis do que as reações de formação do metano.

2.2.2 Fatores que Interferem na digestão Anaeróbia

2.2.2.1 Influência do pH

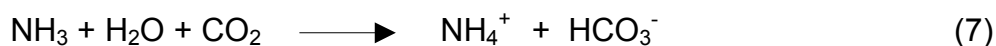
O efeito do pH se manifesta sob diferentes formas, afetando a atividade das enzimas microbianas e alterando o equilíbrio químico de certos compostos, aumentando ou diminuindo a toxicidade destes. Segundo Lema, apud SANTANA (2002), o pH ótimo depende do consórcio de microrganismos envolvidos no processo. Normalmente os microrganismos têm o seu pH ótimo perto da neutralidade como é o caso das arqueias metanogênicas, com uma faixa ótima de 6,5 a 8,2. Em condições acima ou abaixo desta faixa decresce a taxa de produção de metano. As bactérias produtoras de ácidos têm um crescimento ótimo na faixa de pH entre 5 e 6, tendo uma tolerância maior a valores mais baixos de pH que as arqueias metanogênicas. Devido a estas diferenças dos valores de pH, INCE (1998), relatou que é impossível estabelecer uma única condição ótima para o crescimento destes dois grupos de microrganismos, propondo assim, que estes fiquem expostos em condições diferentes para que se atinja uma maior eficiência no processo de degradação do substrato. GENSCHOW et al. (1996), realizaram estudos com a remoção biológica de sulfato em efluentes de curtume e verificaram que com pH 7 a remoção de sulfato teve o seu valor máximo quando comparado com os valores de pH 5 e 6.

MENDOZA et al. (1998), tratando águas residuárias do processamento de café despolpado com pH de 5,4 em um sistema composto de reator UASB em escala piloto de 10,5 m³, TDH de 22 h e COV de 1,89 kg DQO (m³ d)⁻¹, obteve as maiores eficiências de remoção de DQO e produção de CH₄ após neutralizar o afluente com NaOH, obtendo-se assim pH em torno de 7,0.

HOUBRON et al. (2003), tratando águas residuárias do processamento de café despulpado contendo polpa triturada, em reator anaeróbio de mistura completa com volume de 4 L, COV de 5 kg DQO (m³ d)⁻¹ e TDH de 240 h, também utilizou NaOH como alcalinizante para a correção do pH do afluente, obtendo assim 85% de eficiência na remoção de DQO.

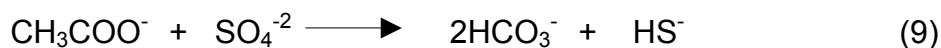
DINSDALE et al. (1996), operando digestores anaeróbios de 5 L, com COV de 1,6 Kg DQO (m³ d)⁻¹ e TDH de 480 h, tratando águas residuárias do processamento de café instantâneo contendo grãos de café, somente obtiveram a estabilidade do processo de digestão com a adição de NaHCO₃ ou Ca(OH)₂, elevando o pH à 7,2.

Nos processos anaeróbios os dois principais compostos que afetam o pH são o ácido carbônico e os ácidos voláteis. Na faixa de pH entre 6 e 7,5 a capacidade de tamponamento do sistema é quase completa, dependendo da relação gás carbônico / alcalinidade, que em equilíbrio com a dissociação do ácido carbônico, tende a regular a concentração do íon H⁺. A geração de alcalinidade resultante da degradação de uma proteína pode ser expressa de forma esquemática pelas equações 6 e 7. Segundo SPEECE (1995), o resultado do aumento de alcalinidade durante a digestão anaeróbia é o resultado do metabolismo da matéria orgânica realizada pelos microrganismos com a liberação de um cátion e um anion. Na biodegradação de compostos orgânicos nitrogenados, o aumento da alcalinidade é proporcional a quantidade de amônia liberada.



A alcalinidade gerada a partir do sulfato e sulfito pode ser expressa conforme as equações 8, 9 e 10. Anderson e Yang (1992), apud SPEECE (1995), concluíram que a concentração de ácidos orgânicos, sulfato, compostos nitrogenados, e DQO têm um

profundo efeito na demanda de alcalinidade para o controle do pH no tratamento anaeróbio.



2.2.2.2 Influência da Temperatura

De acordo com SÁNCHEZ et al. (2001), pesquisas têm registrado a aplicação do processo anaeróbio em diferentes faixas de temperatura. Segundo Lema, apud SANTANA (2002), estas faixas de temperatura, associadas com o crescimento microbiano podem ser classificadas como:

- faixa psicrófila: entre 0 e aproximadamente 20°C;
- faixa mesofílica: entre 20 e aproximadamente 45°C;
- faixa termofílica: entre 45 e aproximadamente 70°C.

A atividade dos microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia é muito dependente da temperatura a que estão expostos, em especial para o grupo metanogênico, o qual apresenta um intervalo de temperatura muito restrito de atividade. SPEECE (1995) citou que com temperaturas abaixo de 20° C o processo de digestão pode ser limitado pela velocidade da etapa hidrolítica. Dois níveis ótimos têm sido associados à digestão anaeróbia, um na faixa mesofílica (30 e 35°C) e outro na faixa termofílica (50 a 55°C), porém os digestores tem sido projetados para operarem na primeira faixa. De acordo com pesquisas realizadas por MITTMANN (1999), com o tratamento anaeróbio de águas residuárias de curtume em reator acidogênico, a remoção de matéria orgânica e sulfato teve seu valor máximo com a temperatura de 35°C, quando comparado com as temperaturas de 20 e 28°C.

2.2.2.3 Necessidades Nutricionais

Conforme SPEECE (1995), as necessidades nutricionais dos microrganismos presentes no sistema anaeróbio são estabelecidas conforme a composição química das células microbianas. Este dado exato é raramente conhecido, sendo esta informação determinada com base na composição empírica das células. Os principais nutrientes para os microrganismos são o carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, e enxofre.

O nitrogênio é o nutriente que é exigido em maiores concentrações, após o carbono, hidrogênio e oxigênio, para o crescimento dos microrganismos. A amônia, proveniente do nitrogênio orgânico é a principal fonte de nitrogênio utilizada pelos microrganismos. A quantidade de fósforo necessária para o crescimento microbiano na digestão anaeróbia tem sido reportada como sendo de 1/5 a 1/7 da quantidade de nitrogênio. O enxofre pode ser assimilado pelas arqueias metanogênicas na forma de sulfeto, embora algumas possam utilizar a cisteína.

De acordo com CHERNICHARO (1997), assumindo-se que os nutrientes estejam na forma disponível, a relação representada pela Equação 11 é geralmente utilizada nos sistemas de tratamento de efluente.

$$\text{DQO:N:P} = 350:5:1 \quad (11)$$

Além de nitrogênio, fósforo e enxofre, juntamente com o carbono e oxigênio, constituem as macromoléculas das estruturas celulares microbianas, um grande número de outros elementos químicos, que tem se mostrado necessário ao crescimento de microrganismos no processo anaeróbio, os quais são denominados micronutrientes, representando cerca de 4% do peso seco das células.

Conforme descreveu SPEECE (1995), a necessidade nutricional está relacionada com o tipo de microrganismo que for atuar na degradação de substratos. Em substratos acidificados, por exemplo, a necessidade nutricional será dependente do grupo metanogênico, que irá atuar na degradação destes compostos.

DINSDALE et al. (1996), tratando águas residuárias do processamento de café instantâneo contendo grãos de café, com DQO total de 35900 mg L⁻¹, obteve 58% de eficiência na remoção de sólidos suspensos voláteis em ambos os ensaios realizados nas faixas termofílica e mesofílica.

Operando na faixa mesofílica com COV de 1,3 kg DQO (m³ d)⁻¹ e TDH de 504 h, somente a adição de NaHCO₃ não foi suficiente para manter a estabilidade do processo, a qual só ocorreu com a adição de nitrogênio, fósforo e alguns micronutrientes, desta maneira, obteve eficiência de remoção de DQO de 60% e produção de biogás de 0,34 L L⁻¹ d⁻¹.

A digestão anaeróbia na faixa termofílica permaneceu estável com COV de 1,6 Kg DQO m⁻³ d⁻¹ e TDH de 480 h, porém a necessidade de complementos nutricionais como nitrogênio, fósforo e micronutrientes também foi observada após 50 dias de operação do sistema de tratamento.

MENDOZA et al. (1998), tratando águas residuárias do processamento de café despulpado em um sistema de tratamento composto de reator UASB seguido de filtro anaeróbio, constatou que a adição de alguns íons metálicos como Fe, Ni, Co e Mn promoveram um acréscimo na atividade da biomassa microbiana, o que contribuiu na auto agregação destes microrganismos para a formação e sedimentação dos grânulos de lodo.

2.2.2.4 Toxicidade à Digestão Anaeróbia

A adequada degradação dos poluentes orgânicos por qualquer processo biológico depende da manutenção de um ambiente favorável para os microrganismos, incluindo o controle e a eliminação de constituintes tóxicos. Segundo CHERNICHARO (1997), a toxicidade tem sido considerada um dos principais empecilhos para a aplicação de processos anaeróbios, pois as arqueias metanogênicas são sensíveis e vulneráveis, devido ao elevado tempo de geração dessas arqueias.

Com tudo, SPEECE (1995), citou que os microrganismos podem ser capazes de transformar compostos como clorofórmio e tricloroetano, desde que seja usada uma metodologia apropriada, na qual o aumento da concentração do composto tóxico seja feito vagarosamente, e com a prevenção de perda de biomassa do sistema.

Segundo FORESTI (1994), como a maioria dos tóxicos comumente presentes nas águas residuárias tem efeito transitório, a operação do sistema com θ_c (tempo de residência celular) elevado permite, ao operador, tomar providências necessárias para que o reator não entre em colapso.

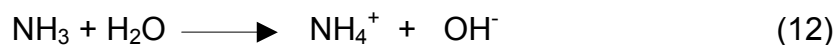
A estabilidade de reatores não convencionais, submetidos às cargas de tóxicos, tem sido atribuída ao fato de operarem com valores de θ_c superior a 30 dias, portanto, com ampla margem de segurança, uma vez que o $\theta_c^{\min}$ é da ordem de 3 a 4 dias.

Existem diversas substancias que provocam um efeito tóxico no processo de tratamento anaeróbio. A magnitude desse efeito depende da concentração do material em digestão. Os principais agentes tóxicos na digestão anaeróbia são oxigênio; metais pesados; metais alcalinos terrosos; sulfetos e amônia. O aumento dessas substancias no biodigestor pode levar a inatividade dos microrganismos anaeróbios que é rapidamente detectada pela alteração na produção de gases e pelo aumento dos ácidos voláteis no processo. Somente a fração solúvel provoca efeitos tóxicos. Para se combater a toxidez por metais pesados pode-se precipita-los como sais de sulfeto ou sais de carbonato, exceção feita ao cromo, importante metal pesado que não forma sulfetos suficientemente insolúveis. Sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos podem ter efeito estimulatório ou inibitório, dependendo de suas concentrações (CHERNICARO, 1997).

A toxicidade pelo sulfeto é um problema potencial no tratamento anaeróbio, primeiramente devido à redução biológica dos sulfatos e outros compostos orgânicos contendo enxofre, como também pela degradação anaeróbia de compostos ricos em proteína.

Sob operação contínua e com alguma aclimação, concentrações de até 200 mg L⁻¹ de sulfetos solúveis podem ser tolerados, sem efeitos tóxicos relevantes (CHERNICARO, 1997).

Segundo CHERNICARO (1997), a presença do bicarbonato de amônia, resultante da degradação de efluente ricos em compostos protéicos ou uréia, é benéfica ao sistema de digestão, como fonte de nitrogênio e como tampão para alterações de pH. Tanto o íon amônio (NH₄⁺) quanto a amônia livre (NH₃) podem ser tóxicas aos microorganismos. Estas duas formas apresentam-se relacionadas pela reação:



STERLING et al. (2001), estudaram o efeito da amônia na produção de hidrogênio e metano, empregando diferentes concentrações de uréia como fonte de nitrogênio amoniacal.

Os autores verificaram que a concentração de H₂ aumentou nos biodigestores que continham de 600 a 1500 mg N L⁻¹, e no biodigestor com 3000 mg N L⁻¹ a produção de H₂ foi inibida. As produções de metano e de biogás decaíram com o aumento da adição de uréia.

Segundo SPEECE (1995), quando 10000 mg L⁻¹ de N-NH₄⁺ foram adicionados a uma biomassa metanogênica em pH neutro, a taxa de produção de biogás gradativamente caiu a zero, indicando forte inibição celular. Entretanto após 10 dias de produção insignificante de biogás, a atividade da biomassa rapidamente retornou para 70% da atividade inicial nos primeiros 5 dias, mostrando que a amônia não tem um efeito bactericida.

Segundo LUCAS JR (1994), a inibição por amônia é considerada um dos fatores limitantes no estabelecimento de altas cargas para o processo de biodigestão anaeróbia, quando os biodigestores são operados com estrume de suínos.

As águas residuárias provenientes do despolpamento de café são ricas em fenóis, o qual é um grande poluente orgânico também encontrado em efluentes de indústrias de resinas, pesticidas, refinarias de petróleo e petroquímicas, (YOUNG & RIVERA, 1985). Concentrações de fenóis de 1 mg L^{-1} afetam severamente a vida aquática.

O fenol é também um biocida e desinfetante (KIRK-OTTMER, 1978). Entretanto tem-se constatado que o fenol age como inibidor da atividade dos microrganismos. Em estudos realizados para investigar o efeito da inibição do fenol na conversão do acetato para metano (PATEL et. al., 1991; SIERRA-ALVAREZ & LETTINGA, 1991) e YOUNG & RIVERA (1985) observaram que o fenol pode ser estequiometricamente convertido a metano e dióxido de carbono por lodo anaeróbio de biodigestores tratando esgoto doméstico.

KOBAYASHI et al. (1998), também constatou que o fenol foi biodegradado sob condições anaeróbias, mas necessitou de doses de peptona como co-substrato para as bactérias anaeróbias. O primeiro passo proposto para a degradação anaeróbia do fenol é sua conversão à benzoato (KOBAYASHI et al., 1989).

O benzoato é então dearomatizado para formar ácido carboxílico ciclohexano, e em seguida a estrutura do anel é rompida formando heptanoato. O heptanoato é então fragmentado para formar acetato. A conversão do fenol à benzoato demonstra ser o fator limitante no processo de degradação do fenol (FANG et al., 2004).

RINCÓN et al. (2002), operando reator UASB de 4 L, com TDH de 15 h e COV de $2 \text{ kg DQO (m}^3 \text{ d)}^{-1}$ tratando águas residuárias da produção de petróleo leve, com concentrações de fenóis totais variando de 14,6 a 28,4 mg L^{-1} , obteve eficiências de remoção de 60%.

2.2.3 Sistemas de Tratamento Anaeróbio

A utilização de processos anaeróbios para o tratamento de efluentes era considerada até recentemente antieconômica e problemática, devido à reduzida velocidade de crescimento da biomassa anaeróbia, principalmente das arqueias metanogênicas, fazendo com que o controle do processo seja delicado, uma vez que a recuperação do sistema é bastante lenta. Para os reatores anaeróbios serem operados com baixos tempos de detenção hidráulica e elevados tempos de retenção celular, os mesmos devem possuir mecanismos de retenção de biomassa, o que os configuram como sistemas de alta taxa.

Existem diversos tipos de reatores de alta taxa sendo utilizados para o tratamento de efluentes, diferenciando-se pelo tipo de crescimento de microrganismo. Existe o crescimento disperso que relaciona-se à presença de flocos ou grânulos de bactérias totalmente livres, como é o caso dos reatores UASB, e o crescimento aderido, onde os microrganismos crescem em materiais inertes, levando a formação de biofilme (filme biológico), como no filtro anaeróbio (CHERNICARO, 1997).

2.2.3.1 Tratamento Anaeróbio em Reatores de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (UASB).

Segundo FANG et al. (1996), os reatores UASB estão sendo aplicados para o tratamento de diferentes tipos de águas residuárias, desde aqueles que contenham proteínas até os que contêm compostos tóxicos como fenol, removendo estes compostos eficientemente.

O tratamento de efluentes em reator UASB consiste de um fluxo ascendente do afluente através de um leito de lodo denso e de elevada atividade, microbiológica sendo que o perfil de sólidos no reator varia muito desde um lodo muito denso até lodo mais disperso e leve.

A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas do reator, leito e manta de lodo, sendo a mistura do sistema promovida pelos fluxos ascensionais do líquido alimentado e dos gases formados.

Nos sistemas anaeróbios de fluxo ascendente, sob certas condições, também se constatou que os microrganismos podem agregar-se em flocos e grânulos (HULSHOFF POL et al., 1989). Estes agregados possuem boas propriedades de sedimentação e não são susceptíveis ao carregamento para fora do sistema sob condições práticas de operação do reator. O tempo de retenção do lodo ativo, tanto granular como floculento, dentro de um reator UASB, permite boa performance de tratamento à elevadas taxas de carregamento orgânico, e a turbulência causada pelo fluxo do afluente na produção de biogás possibilitam o bom contato entre a biomassa e o meio líquido (HEERTJES & VAN DER MEER, 1978). Para o tratamento de efluentes industriais, sanitários e agroindustriais, é constante a busca pelo aperfeiçoamento destes sistemas de tratamento, devido às vantagens apresentadas por eles.

Todavia, existem algumas limitações na utilização de reatores UASB. As vantagens e desvantagens do uso destes reatores quanto à sua operação e manutenção estão apresentadas na Tabela 7.

TABELA 7. Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.

Vantagens	Desvantagens
Baixa produção de sólidos, cerca de 5 a 10 vezes inferior a que ocorre nos processos aeróbios.	As bactérias anaeróbias são susceptíveis á inibição por um grande número de compostos.
Baixo consumo de energia, usualmente associado a uma elevatória de chegada. Isto faz com que os sistemas tenham custos operacionais muito baixos.	A partida do processo pode ser lenta na ausência de lodo de semeadura adaptado
Baixa demanda de área.	Alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária.
Produção de metano, um gás combustível de elevado teor calorífico.	A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser estudadas.
Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator por vários meses.	Possibilidade de geração de efluentes com aspecto desagradável.
Tolerância a elevadas cargas orgânicas.	Possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis.
Aplicabilidade em pequena e grande escala.	Remoção de fósforo, nitrogênio e patogênicos insatisfatória.

Fonte: CHERNICARO (1997)

Na Tabela 8 são apresentadas informações importantes sobre a granulação, desempenho, eficiência de remoção e alguns parâmetros de projeto de reatores UASB tratando diferentes tipos de efluentes.

Conforme FANG et al. (1996), a construção dos separadores de gás-líquido-sólidos nos reatores UASB, conferiu a esses reatores característica de produzir uma biomassa com uma densidade global alta e com boas características de sedimentabilidade. Segundo GONZÁLEZ et al. (1998), como uma característica do fluxo ascendente, o TDH, deve ser cuidadosamente controlado durante a partida de reatores UASB de forma a dar tempo para que os microrganismos adaptem-se ao efluente e possam formar os grânulos. A formação destes grânulos possibilita a operação dos reatores com menores TDH, evitando problemas de lavagem dos microorganismos e o acúmulo de nutrientes no leito da biomassa.

TABELA 8. Características típicas de reatores UASB, e de configurações derivadas de reatores UASB.

Tipo de reator	Água Residuária	COV (Kg DQO/ m ³ d)	Características				Autores
			dos Grânulos	Eficiência de remoção	TDH (h)	Temperatura Média (°C)	
UASB (11,9 L)	ÁRC	1,12	-	80% (DQO)	69	25	Luiz (2004)
UASB (11,9 L)	ARC	0,59	-	78% (DQO)	69	25	Silva (2005)
UASB (18 m ³)	Esgoto Sanitário	2,7	φ 3,5 mm de forma arredondada e morfologia associada à <i>Methanosaeta</i>	71 a 83% (DQO) 26% NTK	8	27	Oliva (1997)
UASB híbrido (10,5 m ³)	ARC	1,89	-	77% (DQO)	22	30	Mendoza et. al.(1998)
UASB (120 L)	Esgoto Sanitário	3,3	<i>Methanosaeta</i>	69% (DQO)	6	> 20	Leitão (2004*)

*Apesar da configuração do reator proposto não ser fiel à do reator UASB desenvolvido por Lettinga (1980), o autor denomina o reator estudado de UASB.

TDH: Tempo de detenção hidráulica

COV: Carga orgânica volumétrica

Fonte: SEGUEZZO et al. (1998)

Outro aspecto de extrema importância na digestão anaeróbia a ser considerado, é a partida, etapa operacional que demanda cuidados especiais. De acordo com ABDUL NOUR (1996), a partida será mais rápida e facilitada de acordo com as características apresentadas pelo lodo.

BARBER e STUCKEY (1999) e BOOPATHY (1998), indicaram a importância do aumento gradual da taxa de aplicação de matéria orgânica, o que propicia um cultivo adequado da população microbiana dentro do sistema, evidenciado pelo aumento gradativo na produção de biogás. Um acréscimo abrupto na quantidade de substrato resulta no acréscimo da produção de ácidos com subsequente queda do pH que pode vir a causar um desequilíbrio entre várias etapas do processo.

WIEGANT et al. (1999), estudaram a aplicação do reator UASB ao tratamento de efluentes de curtumes. Este reator apresentou eficiência em torno de 57% de remoção de DQO, devido a alta quantidade de sulfato presente no efluente. Com as informações adquiridas na sua pesquisa os autores sugerem que o parâmetro de projeto, velocidade do fluxo ascendente, fosse reavaliado quando existir um pós-tratamento ao reator UASB. A mudança seria do convencional 0,5-0,6 m/h para 0,8-1,2 m/h, diminuindo assim os custos de construção do reator. Para o tratamento de efluentes que contenham altos teores de sulfato em reator UASB, YAMAGUCHI et al. (1999), propõem a utilização de um processo de arraste do sulfeto de hidrogênio presente no efluente do reator UASB, e a sua posterior recirculação para o reator. Nesta condição o reator pode operar com elevadas concentrações de sulfato, sem prejudicar a sua eficiência.

DINSDALE et al. (1996), operando reatores anaeróbios de 5 L, com COV de 1,3 kg DQO (m³ d)⁻¹, tratando águas residuárias da produção de café instantâneo contendo grãos de café, com concentração de DQO total de 35900 mg L⁻¹ e SSV de 23,1 g L⁻¹, obteve eficiências de remoção de SSV e DQO de 58 e 60%, respectivamente.

SILVA & CAMPOS (2005), operando um sistema de tratamento composto por reator UASB de 11,7 L, seguido por lagoa aerada facultativa, tratando águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida, com TDH de 69 h, COV de 0,59 kg DQO (m³ d)⁻¹ e concentração de DQO de 3250 mg L⁻¹, obteve eficiências de remoção de DQO de 78%.

LUIZ et al. (2004), operando reator UASB de 11,7 L, TDH de 69 h, COV de 1,12 kg DQO (m³ d)⁻¹, com concentração de DQO de 2921 mg L⁻¹ e sólidos totais de 1599 mg L⁻¹, obteve eficiências de remoção de 80 e 58%, respectivamente.

Segundo SEGHEZZO et al. (1998), elevadas cargas orgânicas podem ser aplicadas no reator UASB como indicam as pesquisas desenvolvidas, porém, deve se tomar cuidado para que não ocorra problema de perda de biomassa. Segundo CHERNICHARO (1997), os estudos experimentais demonstram que a carga hidráulica não deve ultrapassar o valor de 5 m³ / m³ .d, o que equivale ao tempo de detenção hidráulica mínimo de 4,8 horas.

2.2.3.2 Sistemas de Tratamento Anaeróbio em Dois Estágios.

Recentemente muitos trabalhos tem reportado os benefícios do uso da digestão anaeróbia em dois estágios no tratamento de resíduos líquidos e sólidos (LOPEZ et al., 1998; HOUBRON et al., 1999).

Conforme VAN HAANDEL & LETTINGA (1994), o processo anaeróbio em dois estágios consiste em dois reatores ligados em série, sendo um para a hidrólise parcial da matéria orgânica particulada e o outro para digerir os compostos solúveis formados no primeiro reator. O primeiro reator hidrolítico, com velocidade ascensional relativamente baixa, deverá conter lodo floculento. A matéria orgânica particulada do afluente poderá ser adsorvida e parcialmente hidrolisada nos flocos, sendo re-introduzida como compostos solúveis na fase líquida, os quais serão tratados no segundo reator.

A eficiência de remoção de sólidos suspensos no primeiro reator será maior do que a remoção de matéria orgânica solúvel, sendo necessário a descarga periódica do excesso de lodo.

Como a idade do lodo neste tipo de reator permanecerá relativamente baixa, poderão ocorrer dificuldades para o crescimento das metanogênicas, reduzindo assim a metanogênese. A formação de ácidos pode diminuir o pH para valores abaixo do ótimo para as arqueias metanogênicas.

A separação dos estágios pode ser realizada visando à otimização do tempo de retenção celular, melhoria das condições ambientais e de nutrição, fornecimento de substratos específicos e melhoria do controle da toxicidade. Para se dividir os estágios deve se oferecer condições ideais para o crescimento separado, manter controle hidráulico no sistema (tempo de detenção hidráulica e recirculação), aplicar taxas de carregamento orgânico diferenciadas, além de outros cuidados (POVINELLI, 1994).

HOUBRON et al. (2003) utilizando digestores anaeróbios em dois estágios de 4 L, tratando águas residuárias do despulpamento de café e utilizando polpa como substrato, com COV de $5 \text{ kg DQO (m}^3 \text{ d)}^{-1}$ e TDH de 240 h, obteve eficiência de remoção de DQO de 85%. A porcentagem de CH_4 no biogás foi de 80%.

GHALY (1996), avaliou o desempenho de digestores anaeróbios de 155 L em dois estágios tratando águas residuárias de laticínio com produção de queijo, com concentrações de sólidos totais ST de 65930 mg L^{-1} e DQO de 72220 mg L^{-1} com controle e sem controle de pH; e esterco de bovinos destinados a produção de leite, com a mesma concentração de ST e DQO, com tempos de detenção hidráulica de 10, 15 e 20 dias e temperatura de 5° e 35°C .

O autor observou que a produção de biogás a partir de águas residuárias de laticínio sem o controle de pH não foi viável, pois a produção específica e a produção volumétrica de metano foram extremamente baixas devido a ocorrência predominante de digestão na fase ácida. Com o controle do pH das águas residuárias de laticínio, houve aumento na produção de biogás, (produção de metano de 0,025 a $0,0224 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ g DQO adicionada}$), redução da DQO (de 28,2 a 36,0%).

Para o esterco de bovinos a redução de DQO variou de 38,7 a 55,9% e a produção de metano apresentou valores semelhantes aos observados para as águas residuárias de laticínio com controle de pH. Ambos, TDH e temperatura, afetaram significativamente a produção de biogás e a redução da DQO, tanto nas águas residuárias de laticínio como nas de esterco bovino, embora não tenham exercido efeito significativo na composição do biogás.

ZEEMAN et al. (1997) afirmaram que a adoção de um sistema em dois estágios composto por reator UASB no primeiro estágio pode levar as condições de processo mais estáveis. Com alta taxa de carregamento orgânico, pouco ou nenhum gás será produzido, atingindo-se, portanto, uma alta remoção de sólidos suspensos. No efluente do primeiro reator a matéria orgânica estará predominantemente como composto dissolvido. A alta acumulação de sólidos no primeiro reator poderá ocorrer em condições de baixas temperaturas, quando a taxa de hidrólise é reduzida.

IAMAMOTO (1999) operou um sistema de tratamento de águas residuárias de suinocultura constituído de dois reatores UASB de 700 L, instalados em série. O primeiro reator foi alimentado com afluente com concentração de DQO de 1050 a 3250 mg L⁻¹ e operado com COV variando de 1,05 a 5,31 kg DQO (m³ d)⁻¹. O TDH foi de 23,5 a 14,7 h, em cada reator, obtendo-se eficiência de remoção de DQO, na associação dos reatores de 66 a 82% e de SST de 66 a 81%. A associação em série diminuiu o efeito de arraste de sólidos do primeiro reator, que foi absorvido pelo segundo, mantendo a eficiência do sistema entre 66 a 80%.

MOODY & RAMAN (2001), trataram águas residuárias de indústria alimentícia à base de carboidratos, (DQO de 8.000 mg L⁻¹), utilizando um sistema em dois estágios, composto de filtro anaeróbio de fluxo descendente (DFAF) e UASB para o primeiro estágio, dispostos em paralelo, cujos efluentes homogeneizados em tanque intermediário alimentaram dois reatores DFAF do segundo estágio (dispostos em paralelo). Verificaram que com TDH de 38 h os reatores em primeiro estágio (DFAF e UASB) e os em segundo estágio (DFAF) com meio suporte de pedra britada e de anéis de plástico, alcançaram máxima eficiência de remoção de DQO, atingindo valores de

99,0 e 98,6%, respectivamente. Para avaliar o aumento de estabilidade obtida pelo sistema, o mesmo foi alimentado com sobrecarga 3,5 vezes maior que a concentração da DQO do afluente por um ensaio de 8 h.

Os reatores secundários foram capazes de suportar a DQO emitida pelo DFAF do primeiro estágio, obtendo-se eficiência de remoção de DQO maior que 94%.

RAMIRES (2005), tratando águas residuárias de suinocultura, utilizando um sistema de dois reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em escala piloto (volumes de 908 e 188 L), instalados em série, verificou eficiência de remoção de DQO total e SST, em torno, de 82 a 93% e de 84 a 95%, respectivamente. Obteve-se ainda eficiência de remoção de P-total variando de 60,5 a 74,5%, NTK de 38,7 a 68,9% e N-org de 82,0 a 92,9%.

MENDOZA et al. (1998), tratando águas residuárias de despolpamento de café com DQO total de 2480 mg L^{-1} em um sistema composto por reator UASB híbrido seguido de filtro anaeróbio de $10,5 \text{ m}^3$, TDH de 2,2 dias e COV $2,2 \text{ kg DQO (m}^3 \text{ d)}^{-1}$ obtiveram produção de biogás de $0,34 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

DUDA (2006) tratando águas residuárias de suinocultura em reatores anaeróbios seqüenciais em batelada anaeróbios (RSBAn) instalados em série, em escala piloto, com TDH de 96 h e COV de $4,43 \text{ kg DQO (m}^3 \text{ d)}^{-1}$, obteve eficiências de remoção de DQO total e SST de 52,5 a 86,3% e 56,4 a 85,5%, respectivamente. A produção de metano variou de 0,628 a $0,796 \text{ m}^3 (\text{m}^3 \text{ reator d)}^{-1}$.

III. MATERIAL e MÉTODOS.

3.1 Local

O trabalho foi realizado, no Laboratório de Biodigestão Anaeróbia e Biomassa do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Câmpus de Jaboticabal, cujas coordenadas geográficas são 21° 15' 22" latitude Sul; 48° 18' 58" W de longitude e 575 metros de altitude. O clima da região, segundo classificação de Koppen, é Cwa (subtropical úmido, seco no inverno e com chuva no verão), com precipitação média anual de 1300 mm e temperatura média anual de 21°C.

3.2 Instalações Experimentais

A unidade experimental com o sistema de tratamento UASB em dois estágios foi constituída por dois reatores UASB em escala de bancada, instalados em série, com volume de 20 L (primeiro estágio, R1) e 10 L (segundo estágio, R2), construídos com tubos de PVC com diâmetros de 150 e 100 mm respectivamente e separador de fases não convencional na forma de ramificações na lateral em forma de y, com ângulo de 45° em relação à vertical, conforme proposto por VAN HAANDEL (1994). Também foi montado um tanque para armazenamento do afluente (5 L) dos reatores UASB, conforme ilustrado na Figuras 2 e 3. Para o monitoramento da produção do biogás foram instalados gasômetros nos reatores 1 e 2.

3.3 Afluente

Para o preparo do afluente utilizado para a alimentação contínua dos reatores foi utilizada a água residuária proveniente da lavagem e despolpa dos grãos de café da Fazenda Monjolinho, localizada na cidade de Altinópolis-SP, com pH médio de 4,2; concentração média de sólidos suspensos totais (SST) que variaram 2648 a 3590 mg L⁻¹ e

com DQO total de 8626 a 23041 mg L⁻¹, respectivamente, (Tabela 9). A água residuária foi coletada após ter sido recirculada 2 vezes.

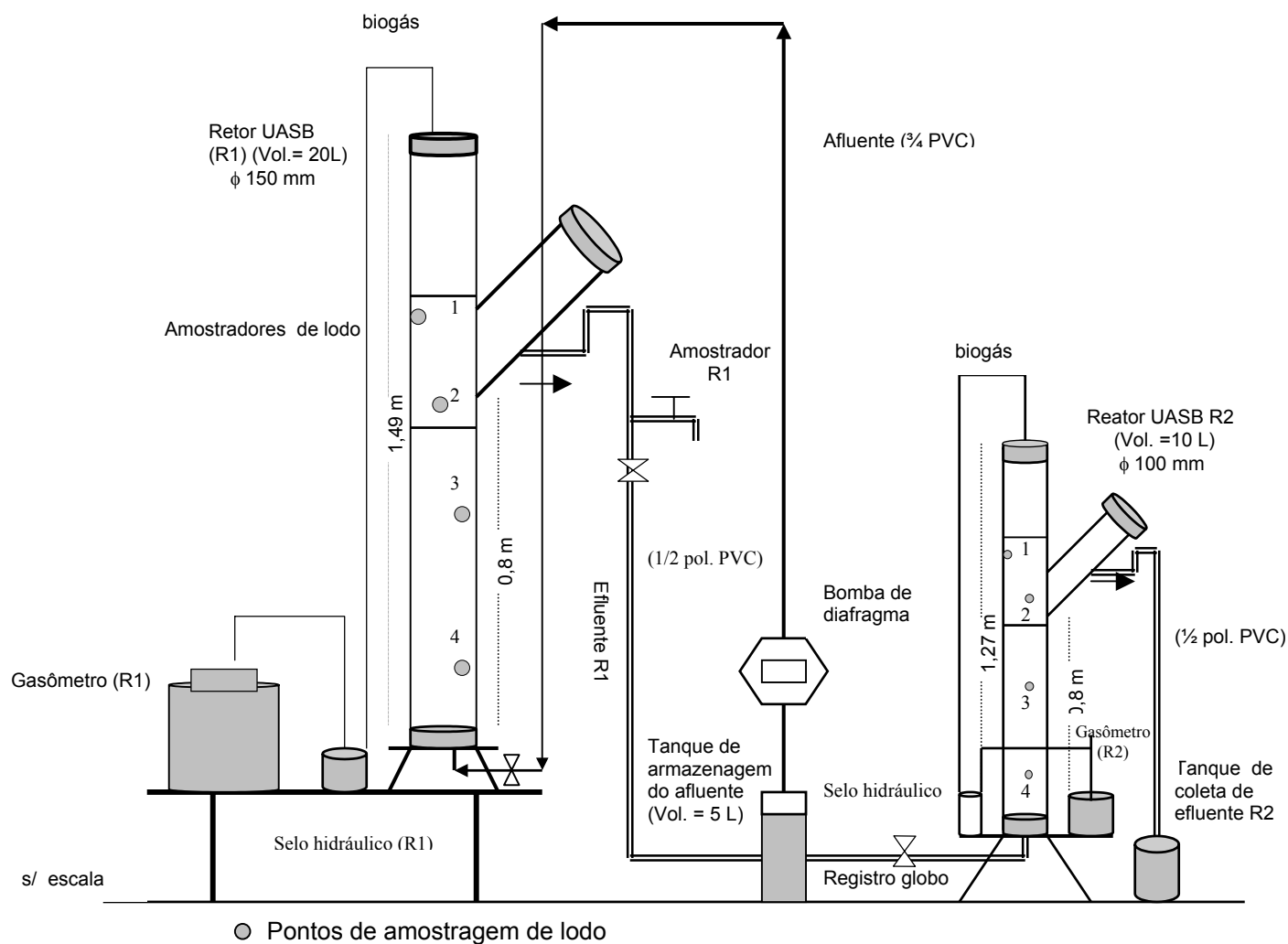


FIGURA 2. Vista lateral esquemática do sistema de tratamento anaeróbico em dois estágios com reatores UASB, em escala de bancada.

Para a realização deste trabalho a água residuária do beneficiamento de café por via úmida foi coletada 3 vezes em épocas distintas, no começo meio e final da safra e armazenada sob refrigeração durante todo o período da pesquisa. Após o

descongelamento à temperatura ambiente, a água residuária foi peneirada (peneira de nylon com malha quadrada de 1,5 x 1,5 mm), visando à separação dos sólidos grosseiros, como cascas e pedaços de grãos de café, evitando assim o entupimento da linha de alimentação do reator 1. Depois de peneirada, a água residuária foi neutralizada com NaOH visando a obtenção de pH em torno de 7,0, e em seguida colocada no tanque de armazenamento na quantidade necessária para um dia de alimentação constituindo o afluente do sistema de tratamento com os reatores UASB (R1 e R2), em dois estágios (Figura 3).

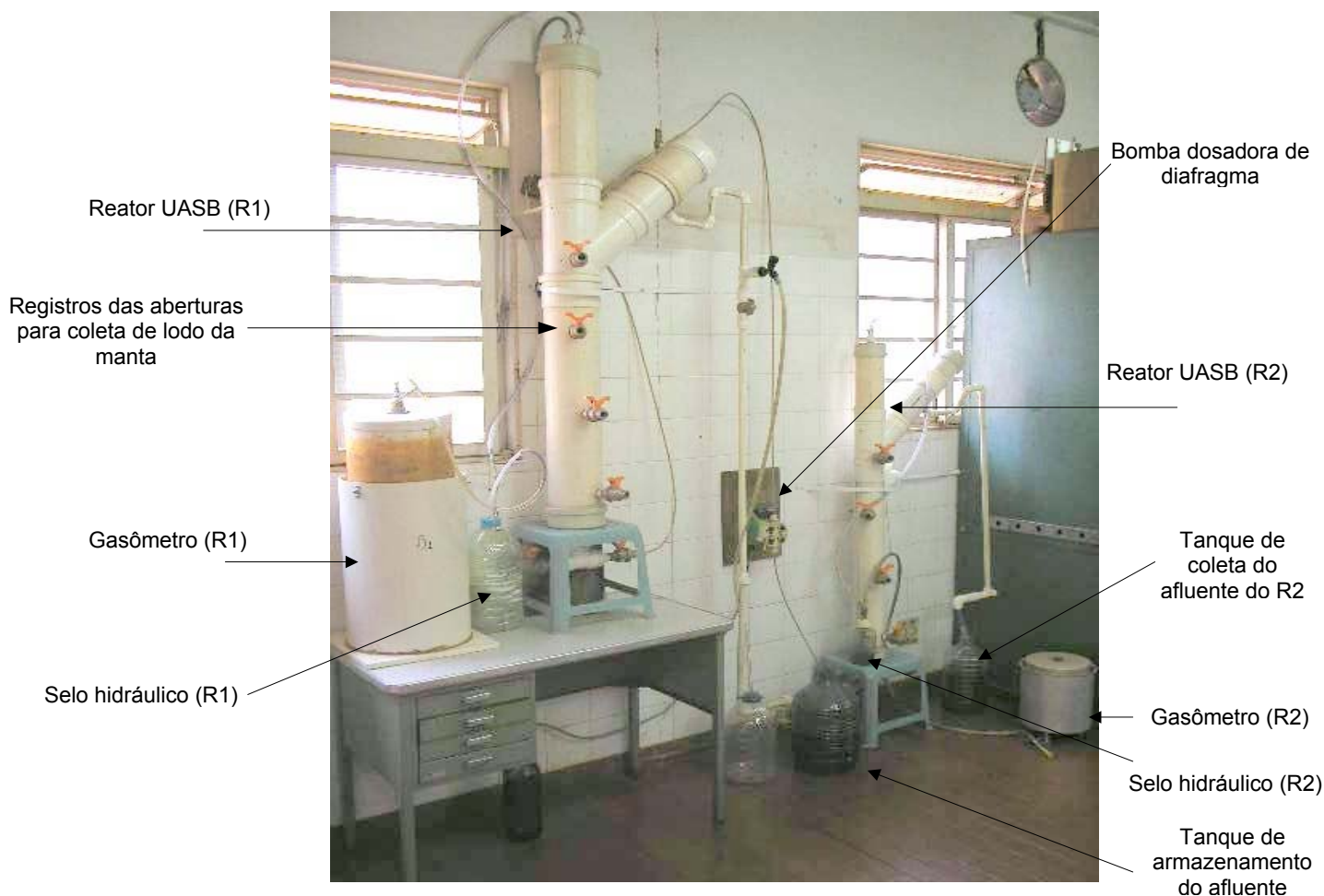


FIGURA 3. Unidade experimental composta de reatores UASB em dois estágios, bomba dosadora, tanque de armazenamento, selos hidráulicos e gasômetros.

3.4 Descrição da operação do sistema de tratamento anaeróbio em dois estágios.

O experimento foi dividido em quatro ensaios, variando-se o tempo de detenção hidráulica (TDH), e a carga orgânica volumétrica (COV), conforme descrito na Tabela 9.

O primeiro reator (R1) foi alimentado com afluente com concentrações médias de SST de 3590 mg L⁻¹ no primeiro ensaio, 2980 mg L⁻¹ no ensaio 2, 3390 mg L⁻¹ no ensaio 3 e 2648 mg L⁻¹ no ensaio 4 (Tabela 9). O efluente do primeiro reator foi conduzido até o reator 2 por gravidade através de um tubo de PVC, interligando os reatores. Os 4 ensaios do experimento tiveram duração de 35, 45, 45 e 31 dias, respectivamente, totalizando 156 dias de operação.

TABELA 9. Características do afluente e condições operacionais impostas ao sistema de tratamento com reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios (R1 e R2) nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	Duração (dias)	Reator UASB					
		TDH (h)		SST (mg L ⁻¹)	DQO _{total} (mg L ⁻¹)	COV kg DQO _{total} (m ³ d) ⁻¹	CHV (h ⁻¹)
		R1	R2	R1	R1	R1	R1
1	35	96	48	3590	23041	5,76	0,25
2	45	148	74	2978	21950	3,62	0,16
3	45	124	68	3390	15439	3,86	0,20
4	31	96	48	2648	8626	2,16	0,25

TDH- tempo de detenção hidráulica, COV- carga orgânica volumétrica, SST- sólidos suspensos totais, DQO- demanda química de oxigênio, CHV- carga hidráulica volumétrica.

No ensaio 4, em virtude da acidificação e do colapso dos reatores UASB no ensaio 1, houve a diluição do afluente para a operação com o mesmo TDH inicial de 96 h, diluindo-se o mesmo com água nas proporções de 1:3, nos primeiros 7 dias de operação, 1:2, nos 7 dias seguintes e finalmente a operação com o afluente bruto nos 17 dias finais do experimento.

3.5 Procedimento de Partida de Cada Ensaio.

Para a partida dos reatores no ensaio 1 foi usado como inóculo, lodo proveniente de reatores UASB em escala piloto, tratando águas residuárias de suinocultura. Adicionou-se lodo suficiente para preencher 50% do volume dos reatores UASB, ou seja, 10 L no R1 e 5L no R 2, com concentração de sólidos totais e voláteis de 55,15 e 44,16 g L⁻¹. No ensaio 2 foi repetido este procedimento em virtude do colapso dos reatores UASB com a acidificação e degradação do lodo, o qual foi substituído por lodo de inóculo similar, com concentração de sólidos totais e voláteis de 59,15 e 46,20 g L⁻¹. Nos ensaios 3 e 4 foi mantido o mesmo lodo presente no reator, proveniente do ensaio anterior.

3.6. Exames físicos e determinações de constituintes orgânicos e inorgânicos não metálicos nos afluentes, efluentes e biogás.

3.6.1 Amostragem

As amostras dos efluentes dos reatores 1 e 2 foram coletadas nas torneiras de amostragem de cada reator. As amostras da alimentação dos reatores foram coletadas após a neutralização do afluente com NaOH com concentração 12 N, na proporção de 10 a 50 ml para cada litro de afluente, diretamente no tanque de armazenamento. Foram coletados aproximadamente 300 ml de amostra em cada ponto de amostragem.

3.6.2 Frequências de amostragem e metodologias utilizadas para exames e determinações na monitorização dos reatores UASB.

Na Tabela 10 estão apresentados os exames físicos e as determinações dos constituintes orgânicos e inorgânicos efetuados nas amostras coletadas, frequência de realização das análises e as fontes das metodologias utilizadas.

TABELA 10. Exames e determinações, frequência e fontes das metodologias utilizadas.

Exames e determinações afluente e efluentes	Frequência	Referência bibliográfica
Temperatura	Diária	APHA, AWWA, WPCF(1992)
pH	2 por semana	APHA, AWWA, WPCF(1992)
Alcalinidade total, parcial e intermediária	2 por semana	APHA, AWWA, WPCF(1992), JENKINS et al. (1983)
Ácidos voláteis totais	2 por semana	DILALLO & ALBERTSON (1961)
Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV)	2 por semana	APHA, AWWA, WPCF(1992)
Demanda química de oxigênio (DQO total);DQO da fração dissolvida (DQO _{diss}) e da fração de sólidos suspensos (DQO _{ss})	2 por semana	APHA, AWWA, WPCF(1992) e OLIVEIRA (1997)
Nitrogênio total (NTK), nitrogênio amoniacal (N-am), nitrogênio orgânico (N-org.)	1por semana	APHA, AWWA, WPCF(1992)
Fósforo total (P-total)	1por semana	APHA, AWWA, WPCF(1992)
Fenóis totais (FT)	2 por semana	Folin-Ciocalteau (1977) apud SHAHIDI (1995)
K, Na, Mg, Ca	1por semana	APHA, AWWA, WPCF(1992)
Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Zn.	1por semana	APHA, AWWA, WPCF(1992)
Biogás		
Produção	Diária	OLIVEIRA (1997), (gasômetros).
Composição	Quinzenal	APHA, AWWA, WPCF(1992)
Lodo		
Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV)	No inóculo e final do ensaio 4	APHA, AWWA, WPCF(1992)

3.6.2.1 Temperatura

As temperaturas foram medidas diariamente em 2 horários (10h e 15h), sendo feitas as seguintes medições: ambiente (do ar nas imediações dos reatores), no afluente e nos efluentes (reator 1 e reator 2), com o objetivo de verificar a relação entre as mesmas. Essas medidas de temperatura foram realizadas utilizando-se aparelho digital da marca Brastermo, com sensor localizado na extremidade de uma haste metálica, a qual foi introduzida nos pontos de amostragem. Utilizou-se o mesmo aparelho para se medir a temperatura do biogás nos mesmos horários de determinações da produção, acoplando-se a haste metálica nos gasômetros pelo orifício da válvula de saída do biogás.

Também foram obtidas as temperaturas climatológicas do ar (mínima, média e máxima) referentes aos períodos dos ensaios do experimento, realizadas na Estação Climatológica do Departamento de Ciências Exatas da FCAV / UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

3.6.2.2 pH, alcalinidade e fenóis totais.

O pH foi determinado de acordo com APHA, AWWA, WPCF (1982), na alimentação, e nos efluentes dos reatores 1 e 2.

Os parâmetros alcalinidade total (AT), obtidos com a titulação da amostra até pH 4,30 e alcalinidade parcial (AP), com titulação até pH 5,75, foram determinados de acordo com as metodologias descritas por APHA, AWWA, WPCF (1992) e JENKINS et al., (1983). Esta última, com o objetivo de distinguir a contribuição relativa do efeito tampão, produzido por bicarbonatos. Por meio desta metodologia determinou-se também o valor da alcalinidade intermediária (AI), entre o pH 5,75 e 4,30, o qual foi calculado por $AI = AT - AP$ e indicava a alcalinidade devido a presença de ácidos orgânicos voláteis.

As concentrações de fenóis totais (FT) foram determinadas duas vezes por semana, segundo metodologia de Folin-Ciocalteu, apud SHAHIDI et. al. (1995). Este método baseia-se na reação dos fenóis com o reagente de Folin-Ciocalteu, o qual forma um complexo de coloração azulada, sendo determinado em espectrofotômetro com comprimento de onda de 765 nm, determinando-se assim, a concentração de fenóis totais nas amostras com o auxílio de uma curva padrão, obtida previamente.

3.6.2.3 Ácidos voláteis totais (AVT)

A determinação de AVT por titulometria, é baseada no volume de hidróxido de sódio consumido para elevar o pH de 4,0 para 7,0, após ter se extraído da amostra o sistema carbônico, reduzindo se o pH para 3,4 e aquecendo se o mesmo até a fervura por 3 minutos, conforme descrito por DILALLO & ALBERTSON (1961).

3.6.2.4 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO total foi determinada utilizando-se as amostras coletadas no afluente e nos efluentes dos reatores 1 e 2 submetendo-se as mesmas ao método colorimétrico e digestão com refluxo fechado em tubos de cultura, adicionando-se 40 mg de HgSO_4 ; 2,5 ml de solução de H_2SO_4 / Ag_2SO_4 ; 0,5 ml de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1N, 0,3 ml de H_2O e 2 ml da amostra. Para a determinação da DQO dissolvida a amostra foi homogeneizada e filtrada através de membrana de filtro de fibra de vidro, padrão (GF 52-C; $\varnothing$ 47 mm), o filtrado coletado foi submetido às metodologias para a determinação de DQO, segundo APHA, AWWA, WPCF (1992). A DQO devido à fração dos sólidos suspensos foi obtida pela diferença entre o valor da DQO total e da DQO dissolvida, conforme descrito por OLIVEIRA (1997).

3.6.2.5 Produção do Biogás

A produção do biogás foi avaliada diariamente pelo volume de biogás armazenado no gasômetro, medindo-se o deslocamento vertical da cúpula dos gasômetros e multiplicando-se pela área da secção transversal interna dos gasômetros. Após cada leitura os gasômetros foram zerados, descarregando se o gás neles armazenados.

A correção do volume de gás para as condições de 1 atm e 0°C foi efetuada por meio da expressão que resulta da combinação das leis de Boyle e Gay-Lussac:

$$\frac{V_0 \times P_0}{T_0} = \frac{V_1 \times P_1}{T_1}$$

Na qual:

V_0 = volume corrigido do gás;

P_0 = pressão corrigida do biogás (10332,72 mm Hg);

T_0 = temperatura corrigida do biogás, em K;

V_1 = volume do biogás nas condições de leitura (área do gasômetro multiplicada pela leitura, sendo a área do gasômetro do reator 1 de 0,04908 m² e a área do gasômetro do reator 2 de 0,0379 m²)

P_1 = pressão do biogás no gasômetro, em mm H₂O (pressão atmosférica do local + pressão interna do gasômetro: 7 mm H₂O para o gasômetro do reator 1 e 10 mm H₂O para o gasômetro do reator 2).

T_1 = temperatura do biogás no instante de leitura, em K.

Sendo a pressão atmosférica média de Jaboticabal 9632,43 mm H₂O, obtiveram-se as seguintes expressões para a correção do volume de biogás a 0°C e 1 atm, para os reatores 1 e 2:

Reator R1:
$$V_0 = \frac{V_1 \times 255,1662}{T_1}$$

Reator R2:
$$V_0 = \frac{V_1 \times 254,8226}{T_1}$$

3.6.2.6 Composição do biogás

As análises de composição do biogás foram realizadas semanalmente para a determinação dos teores de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

A coleta do biogás foi feita com o auxílio de frascos de vidro com capacidade de 500 ml e tampas de borracha contendo dois tubos de vidro com mangueiras de látex nas extremidades, sendo a vedação efetuada por meio de presilhas metálicas. Para assegurar a completa eliminação dos gases atmosféricos, os frascos de vidro foram acoplados aos gasômetros fazendo-se assim com que o biogás presente nos mesmos flui-se para o interior dos frascos, realizando assim a lavagem dos mesmos. As amostras foram coletadas e posteriormente analisadas em cromatógrafo de fase gasosa.

3.6.2.7 Análise dos teores de macronutrientes e micronutrientes

Determinou-se a concentração de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) por meio do método semi-micro Kjeldahl, o qual consiste na destilação do extrato da amostra digerida com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio 50% em aparelho digestor Digesdahl Hach, conforme metodologia descrita por BATAGLIA et al. (1983). A destilação da amostra digerida baseia-se na transformação do nitrogênio amoniacal em amônia, a qual é fixada na solução de ácido bórico, onde o destilado é coletado e posteriormente titulado com ácido sulfúrico na presença de indicador, conforme descrito por APHA, AWWA, WPCF (1992).

O nitrogênio amoniacal foi determinado pelo mesmo método, utilizando-se assim a amostra bruta, ou seja, não digerida, conforme descrito por APHA, AWWA, WPCF (1992). A concentração de nitrogênio orgânico, (N-org), foi obtida pela diferença entre o teor de NTK e N-amoniacal.

A concentração de fósforo foi determinada pelo método de digestão com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio a 50%, realizada em aparelho digestor Digesdahl Hach, utilizando-se o extrato preparado em análise colorimétrica empregando-se soluções de metavanadato e molibdato de amônio.

Este método baseia-se na formação de um composto colorido amarelo do sistema vanadomolibdofosfórico em acidez de 0,2 a 1,6N, o qual foi medido em espectrofotômetro com comprimento de onda de 420 nm, determinando-se assim, a concentração de fósforo nas amostras com o auxílio de uma curva padrão, obtida previamente conforme metodologia descrita pelo APHA, AWWA, WPCF (1992).

As concentrações de potássio, cálcio, magnésio, cobre, ferro, manganês, zinco, sódio, níquel e cobalto, foram determinadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica modelo GBC932 AA, nas amostras submetidas à digestão com H_2SO_4 e peróxido de hidrogênio 50% em aparelho digestor Digesdahl Hach conforme metodologia descrita por BATAGLIA et al. (1983).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Temperatura

Na Figura 4 estão apresentados os valores das temperaturas climatológicas máximas, médias e mínimas do período, durante a operação do sistema de tratamento com reatores USAB em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4 do experimento.

As temperaturas climatológicas médias observadas durante o ensaio 1, entre julho e agosto, foram de 20,3 e 22,0 °C, com variação das temperaturas máximas e mínimas de 28,4 a 13,2 e 27,4 a 11,1°C, respectivamente. No ensaio 2, realizado no mês de setembro observou-se temperatura média de 22,1°C, com variação das temperaturas máxima e mínima de 30,1 a 8,0°C. Os maiores valores de temperatura média foram observados nos ensaios 3 e 4, de 23,7 e 24,1°C, com as temperaturas máximas e mínimas variando de 30,1 a 18,0 e de 32,4 a 12,3°C, respectivamente.

As temperaturas médias nos efluentes dos reatores nos quatro ensaios foram superiores a 20°C, apresentando variações de 24 a 27°C no R1, e de 24,7 a 27,6°C, no R2, e as temperaturas médias do afluente variaram de 25,5 a 28,0°C (Figura 5).

Pode-se verificar que os valores de temperatura média dos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) ao longo do período de operação não variaram numa faixa desfavorável à digestão anaeróbia, indicando que os reatores UASB em dois estágios operaram predominantemente na faixa mesofílica entre 20 e 40°C. Segundo FORESTI (2001) e CHERNICARO (1997), esta é a faixa de temperatura adequada para a aplicação e operação dos processos anaeróbios no tratamento de águas residuárias.

As variações da temperatura ambiente, apresentadas durante todo o período do experimento não demonstraram ter influenciado nos resultados dos ensaios, visto que o sistema de tratamento com os reatores UASB em dois estágios foi montado e conduzido em ambiente coberto e fechado, atenuando as variações bruscas de temperaturas provocadas pelas intempéries.

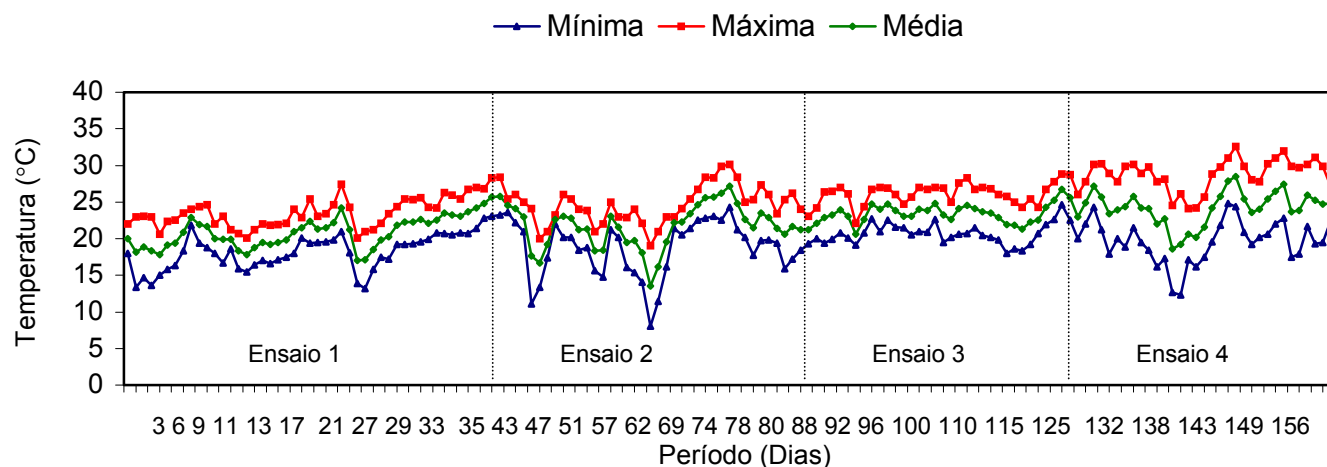


FIGURA 4. Valores de temperatura climatológica máxima, média e mínima observadas na Estação Agroclimatológica da UNESP, Campus de Jaboticabal, durante os ensaios 1, 2, 3 e 4.

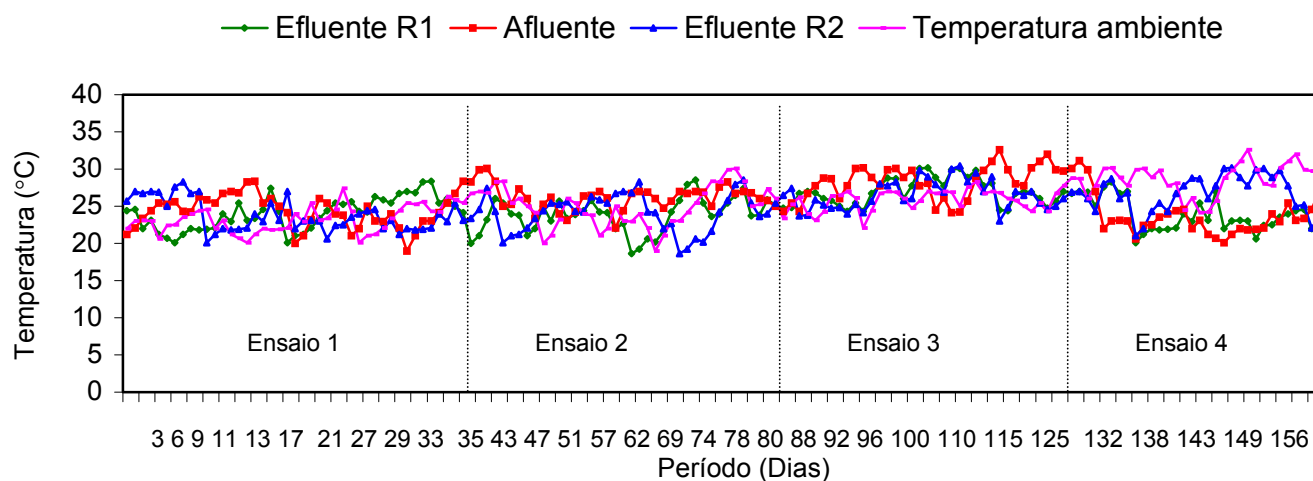


FIGURA 5. Valores de temperatura ambiente, do afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios obtidos durante os ensaios 1, 2, 3 e 4.

4.2 Características das águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida.

Na Tabela 11 estão apresentadas algumas características químicas e físico-químicas das águas residuárias geradas no beneficiamento de café por via úmida.

Os valores médios das concentrações de DQO total, SST e SSV variaram de 9230 a 22980 mg L⁻¹, 2230 a 3330 mg L⁻¹ e de 990 a 1390 mg L⁻¹, respectivamente.

Os valores médios das concentrações de fósforo e nitrogênio total do afluente bruto variaram de 54,4 a 77,8 mg L⁻¹ e de 9,4 a 13,7 mg L⁻¹, respectivamente.

Como pode ser observado, os maiores valores do coeficiente de variação foram observados para as médias das concentrações de cálcio, magnésio e níquel; 49,1; 40,8 e 30,9%, respectivamente. O pH variou de 3,9 a 4,2, apresentando o menor coeficiente de variação observado; 3,4%. A concentração de fenol variou de 69,8 a 128,6 mg L⁻¹ no afluente bruto.

As águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida foram coletadas e armazenadas em 3 épocas distintas, ou seja, no começo, meio e fim da safra do café. Por este motivo foram observadas variações nas características químicas e físico-químicas do mesmo ao longo do período do experimento, com a diminuição dos valores médios no ensaio 4, quando foi utilizado afluente preparado com as águas residuárias coletadas no final da safra.

GONÇALVES et. al (2000), tratando águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro, em um sistema composto de lagoas e área alagada colonizada por taboas, com TDH de 264 h, observou concentrações de fósforo total de 14,5 mg L⁻¹, valores estes, próximos aos observados neste trabalho. Por outro lado as concentrações de potássio foram superiores as observadas neste trabalho (209,39 mg L⁻¹).

TABELA 11. Valores médios do pH, fenóis totais (FT), nitrogênio total (NTK), nitrogênio amoniacal (N-am.), nitrogênio orgânico(N-org.), fósforo total (FT), cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg), sódio (Na), zinco (Zn), manganês (Mn), cobre (Cu), cobalto (Co), ferro (Fe) e níquel (Ni) em amostras compostas das águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida utilizadas para o preparo do afluente utilizado nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	pH	DQO _{total}	SST	SSV	FT	NTK	N.am	N.org	P _{total}	Ca	K	Mg	Na	Zn	Mn	Cu	Co	Fe	Ni
										mg L ⁻¹									
1	4,2	22980	3330	1390	128,6	77,8	10,9	66,9	11,5	0,8	14,9	0,4	44,6	4,3	2,8	1,8	4,8	9,8	6,5
2	3,9	19830	2910	1160	110,2	70,7	12,4	58,3	13,7	0,9	15,7	0,6	48,6	5,1	3,2	2,4	3,1	10,1	7,3
3	4,1	14670	3190	1230	94,4	60,5	9,8	50,7	13,2	0,4	13,2	0,4	39,4	4,2	2,7	1,9	3,7	9,4	6,3
4	4,2	9230	2230	990	69,8	54,4	8,5	45,9	9,4	0,3	9,4	0,2	29,9	3,1	2,1	1,4	2,9	6,1	3,2
Média	4,1	16677	2915	1192	100,8	65,9	10,4	55,5	12,0	0,6	13,3	0,4	40,6	4,2	2,7	1,9	3,6	8,9	5,8
CV (%)	3,4	40,4	22,4	16,6	24,7	15,8	15,9	16,6	16,3	49,1	21,1	40,8	19,9	19,7	16,8	21,9	23,6	21,0	30,9

- Valores médios provenientes de 12 (ensaio 1), 8 (ensaio 2), 8 (ensaio 3) e 6 (ensaio 4) amostras.

4.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Na Tabela 12 estão apresentados os valores médios e os coeficientes de variação (CV) da DQO total, DQO dissolvida e DQO devido aos sólidos suspensos do afluente e efluentes; eficiência de remoção de DQO (%) e a carga orgânica volumétrica (COV), em relação a DQO total, obtidos durante todo o período de operação do sistema de tratamento anaeróbico com os reatores UASB em dois estágios nos ensaios 1, 2, 3 e 4 do experimento. A DQO do afluente apresentou valores médios de 23041, 21950, 15439 e 8626 mg L^{-1} nos ensaios 1, 2, 3 e 4 respectivamente. As variações das concentrações de DQO total do afluente, durante todos os ensaios do experimento, estão apresentadas na Figura 6.

Os valores médios da concentração de DQO total do afluente nos ensaios 1 e 2 se apresentaram dentro da faixa de DQO observada por MATOS e LOMONACO (2003), os quais variaram de 18600 a 29500 mg L^{-1} , para a mesma espécie de café, processado com recirculação. Os valores médios das eficiências de remoção de DQO total do R1, foram de 55, 94, 91 e 88% nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. As eficiências de remoção de DQO total no sistema (R1 + R2) variaram de 66, 98, 96 e 95% durante os ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. No processo anaeróbico, valores superiores a 65% na remoção de matéria orgânica são considerados eficientes para o tratamento de esgoto doméstico (CHERNICARO, 1997).

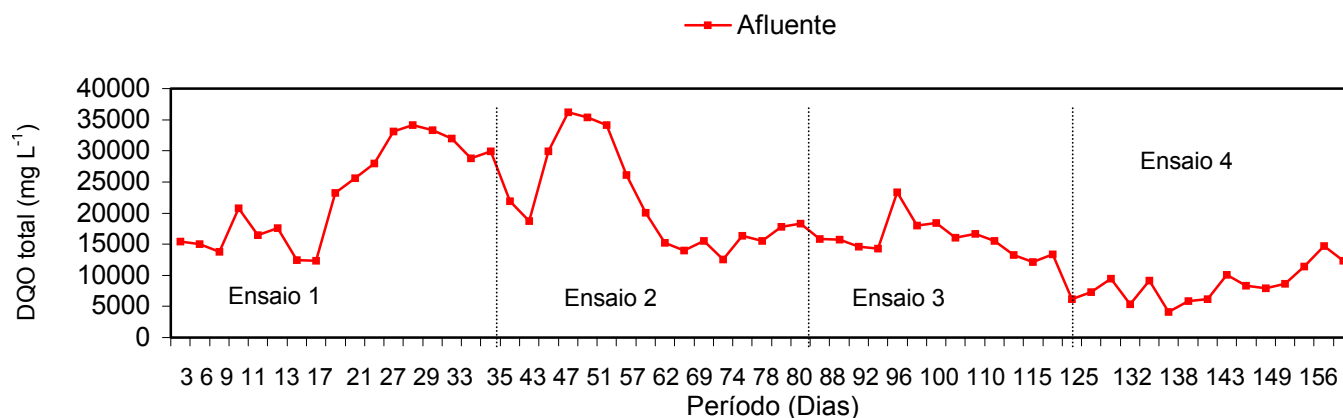


FIGURA 6. Concentrações de DQO total no afluente dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

SILVA & CAMPOS (2005), tratando águas residuárias de despulpamento de café em um sistema de tratamento com reator UASB em escala de bancada (11,7 L), com TDH de 69h e COV de $1,06 \text{ kg DQO (m}^3 \text{ d)}^{-1}$, seguido por lagoa aerada facultativa, com DQO total do afluente em torno de 3250 mg L^{-1} , obtiveram eficiências de remoção de DQO total de 78%.

LUIZ et al. (2004), tratando águas residuárias de despulpamento de café com concentrações de DQO total média de 2500 mg L^{-1} , em um sistema composto por reator UASB de 11,7 L, TDH de 69 h e COV de $1,12 \text{ kg DQO (m}^3 \text{ d)}^{-1}$ seguido por lagoa aerada facultativa, obtiveram 80% de remoção de DQO total.

Comparando-se os resultados deste trabalho com os obtidos por SILVA & CAMPOS (2005) e LUIZ et al. (2004), verifica-se melhor desempenho dos reatores UASB em dois estágios, mesmo com as maiores concentrações de DQO do afluente e COV aplicadas.

Na Figura 7 pode ser constatado o colapso dos reatores 1 e 2 na metade do período do ensaio 1, com o aumento da DQO total ao longo do período de operação, ocasionando assim as menores eficiências de remoção de DQO do experimento. Este fato pode estar relacionado com a não adaptação imediata do lodo utilizado como inóculo, o qual foi submetido a um TDH inicial de 96 h, relativamente baixo, no entanto com COV média relativamente alta, de $5,76 \text{ kg DQO total (m}^3 \text{ d)}^{-1}$, a qual sofreu acréscimo acentuado a partir do 17º dia do ensaio 1, em virtude do aumento da DQO total, promovido pela fração orgânica dissolvida (Figuras 6 e 8a), atingindo valores de 34300 mg L^{-1} , resultando na aplicação de COV de $8,85 \text{ kg DQO total (m}^3 \text{ d)}^{-1}$. Nesta fração orgânica dissolvida estavam presentes fenóis, conforme apresentado no item 4.4, cuja concentração aumentou (Figura 19), acompanhando os acréscimos na DQO total e dissolvida no ensaio 1. O lodo utilizado para inocular os reatores 1 e 2 foi retirado de reatores UASB tratando águas residuárias de suinocultura, operando com TDH de 18 h e COV de $34,4 \text{ kg DQO total (m}^3 \text{ d)}^{-1}$. Na Tabela 13 estão apresentados os resultados se SST e SSV do lodo de inóculo no início e ao final do experimento, o qual foi retirado nos pontos de amostragem dos reatores UASB R1 e R2, indicados nas Figuras 2 e 3.

Apesar do mesmo estar aclimatado à altas COV, as águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida apresentam a maior parte da matéria orgânica na forma dissolvida e vários compostos tóxicos como fenóis e taninos, os quais podem acentuar o risco de acidificação do reator e inibir ou até mesmo eliminar os microrganismos que compõem a microbiota do lodo de inóculo.

TABELA 13. Valores de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) do lodo de inóculo utilizado nos reatores UASB (R1 e R2) no início e no final do ensaio 4.

Parâmetro	Partida	R1				R2			
		ponto 1	ponto 2	ponto 3	ponto 4	ponto 1	ponto 2	ponto 3	ponto 4
SST (g L^{-1})	55,15	4,47	40,67	46,10	43,40	9,58	40,50	40,64	15,61
SSV (g L^{-1})	44,16	1,78	32,98	37,84	35,25	1,60	30,63	30,3	10,64

Como pode ser observado houve uma redução de 16 e 14% e de 26 e 30% na concentração de SST e SSV do lodo ao final do ensaio 4 em relação ao inóculo nos reatores UASB R1 e R2, respectivamente.

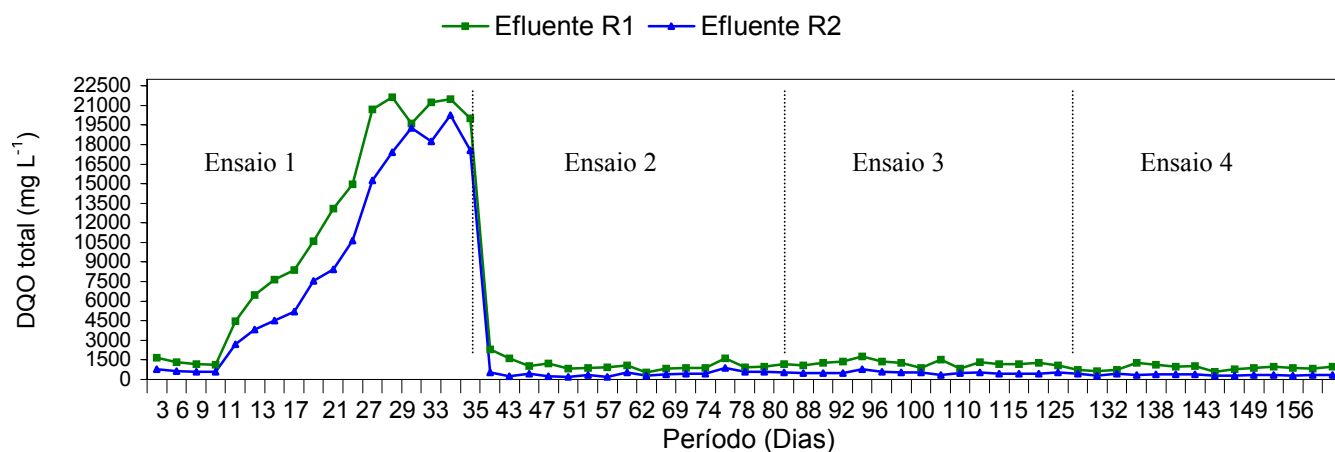


FIGURA 7. Concentrações de DQO total dos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

A maior eficiência média de remoção de DQO total (98%), foi obtida no ensaio 2, operando-se o reator UASB (R1) com TDH de 148h e COV de 3,62 kg DQO total (m³ d)⁻¹. No ensaio 3, com um TDH menor, 124 h, e maior COV, 3,86 kg DQO total (m³ d)⁻¹, ocorreu queda na eficiência de remoção, para 96%, o que também pode ser observado no ensaio 4, com TDH de 96 h, COV de 2,16 kg DQO total (m³ d)⁻¹ e eficiências de remoção de DQO total de 95%.

MENDOZA et. al. (1998), tratando águas residuárias do processamento de café despulpado em um sistema de tratamento composto por reator UASB seguido de filtro anaeróbio em escala piloto, operando com TDH de 22 h e COV de 1,89 kg DQO (m³ d)⁻¹, obtiveram eficiência de remoção de 77% de DQO total.

YSSPERT (1984) operando reatores UASB de 23 e 270 L, tratando águas residuárias do despulpamento e lavagem de café, com COV de 15 kg DQO (m³ d)⁻¹ e TDH inferiores a 6 h, obteve eficiências de remoção de DQO total de 80 a 90%. Resultados similares foram obtidos por VINAS et al. (1988), operando reator UASB de 20 L com COV de 15 kg DQO (m³ d)⁻¹, obteve eficiências de remoção de DQO total de 75 a 80%.

HOUBRON et al. (2003), obteve eficiências de remoção de DQO total de 85%, operando um sistema de tratamento composto por reator de mistura completa em dois estágios com TDH de 240 h e COV de 5,0 kg DQO (m³ d)⁻¹, tratando águas residuárias do processamento de café despulpado e polpa triturada. Embora no segundo reator tenham-se observado menores eficiências de remoção de DQO total em virtude de maiores COV e variações na concentração de DQO total do afluente (efluente do reator 1), este contribuiu para a obtenção de altas eficiências de remoção de DQO total e manutenção da estabilidade do sistema de tratamento em dois estágios. A contribuição do segundo reator deveu-se principalmente ao aumento da eficiência e à acomodação de sobrecargas no primeiro reator (OLIVEIRA, 2001). Os valores de DQO dissolvida observados no afluente foram de 20088, 19189, 11613 e 5277 mg L⁻¹, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

As concentrações de DQO dissolvida nos efluentes dos reatores R1 e R2 foram de 11551, 714, 738 e 500 mg L⁻¹ e de 8699, 316, 328 e 227 mg L⁻¹ respectivamente.

TABELA 12. Valores médios e coeficientes de variação (CV) da DQO total, dissolvida e devido à fração dos sólidos suspensos do afluente e efluentes, eficiência de remoção de DQO (E) e carga orgânica volumétrica (COV) em relação à DQO total, obtidos durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em dois estágios, reator1 (R1), reator 2 (R2) e conjunto de reatores (R1 + R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	TDH (h)		DQO Total (mg L ⁻¹)						DQO Dissolvida (mg L ⁻¹)						DQO Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)						COV*		
			Afluente		Efluente		E (%)		Afluente		Efluente		E (%)		Afluente		Efluente		E (%)				
	R1	R2			R1	R2	R1	R2	R1+R2		R1	R2	R1	R2	R1+R2		R1	R2	R1	R2	R1+R2	R1	R2
1	96	48	23041		11506	9030	55	31	66	20088	11551	8699	50	30	63	3400	840	921	75	-	73	5,76	5,7
2	148	74	21950		1095	424	94	58	98	19189	714	316	96	49	98	2761	382	108	96	72	96	3,62	0,36
3	124	62	15439		1244	515	91	55	96	11613	738	328	93	50	97	4260	453	186	89	59	96	3,86	0,47
4	96	48	8626		890	350	88	59	95	5277	500	227	89	51	95	3349	390	124	88	68	96	2,16	0,44
CV (%)			35		70	82	43	51	33	39	75	87	62	64	41	79	83	106	68	92	38	32	44
			38		40	42	3	26	2	42	57	47	2	51	1	61	80	62	3	44	2	42	39
			24		19	19	4	20	2	29	34	25	2	39	1	45	67	70	4	33	3	31	36
			34		21	17	6	18	2	39	27	21	8	35	3	35	34	39	7	37	4	29	27

* kg DQO total (m³ d)⁻¹

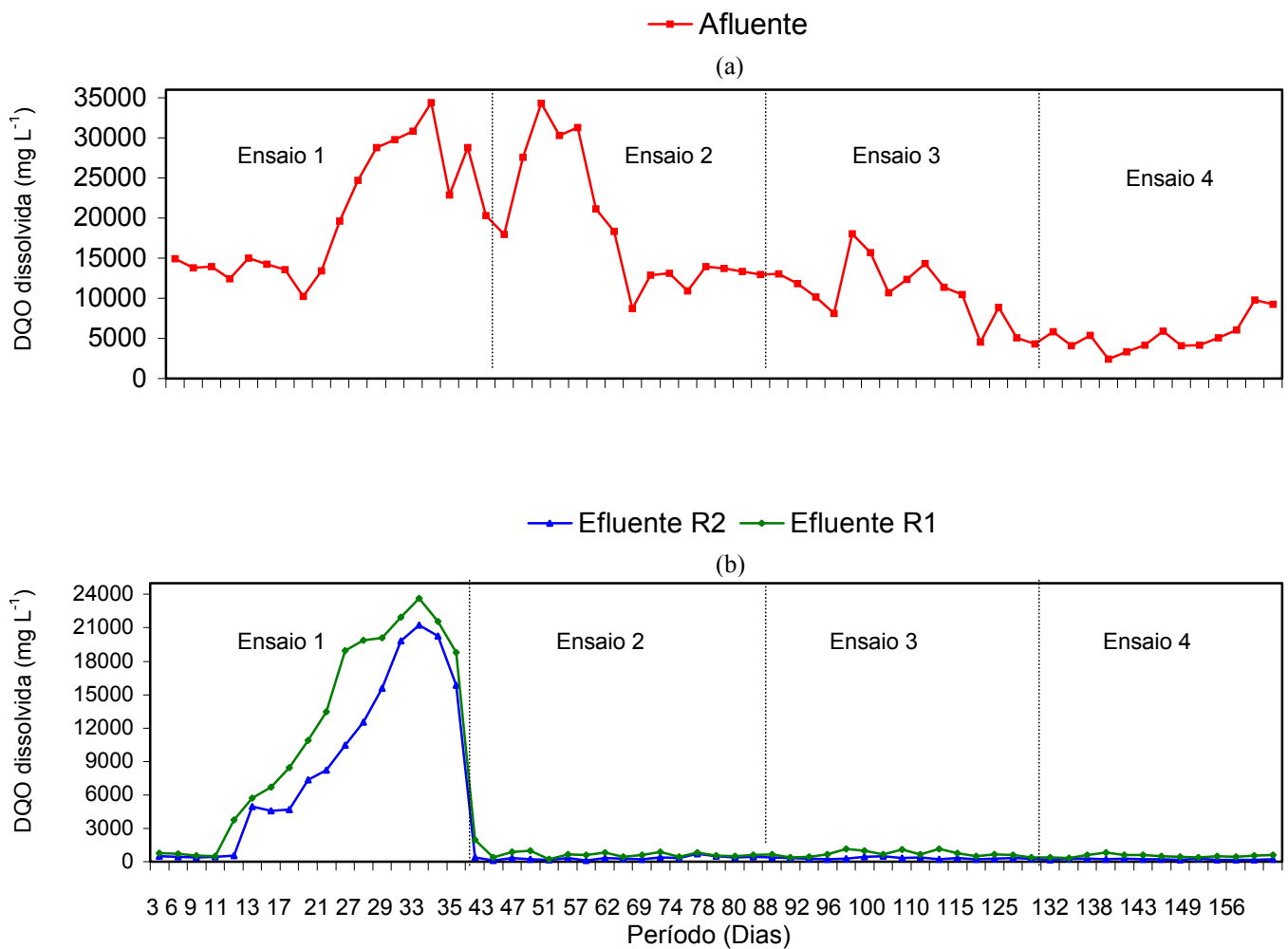


FIGURA 8. Concentrações de DQO dissolvida do afluente (a) e dos efluentes (b) dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

As concentrações de DQO devido aos sólidos suspensos do afluente foram de 3400, 2761, 4260 e 3349 mg L⁻¹, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Os valores das concentrações observados nos efluentes dos reatores R1 e R2 foram de 840, 382, 435 e 390 mg L⁻¹ e de 921, 108, 186 e 124 mg L⁻¹, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Observa-se que no afluente há predominância de matéria orgânica dissolvida, correspondendo na média a 81% da DQO total. Esta tendência permaneceu no efluente dos reatores UASB.

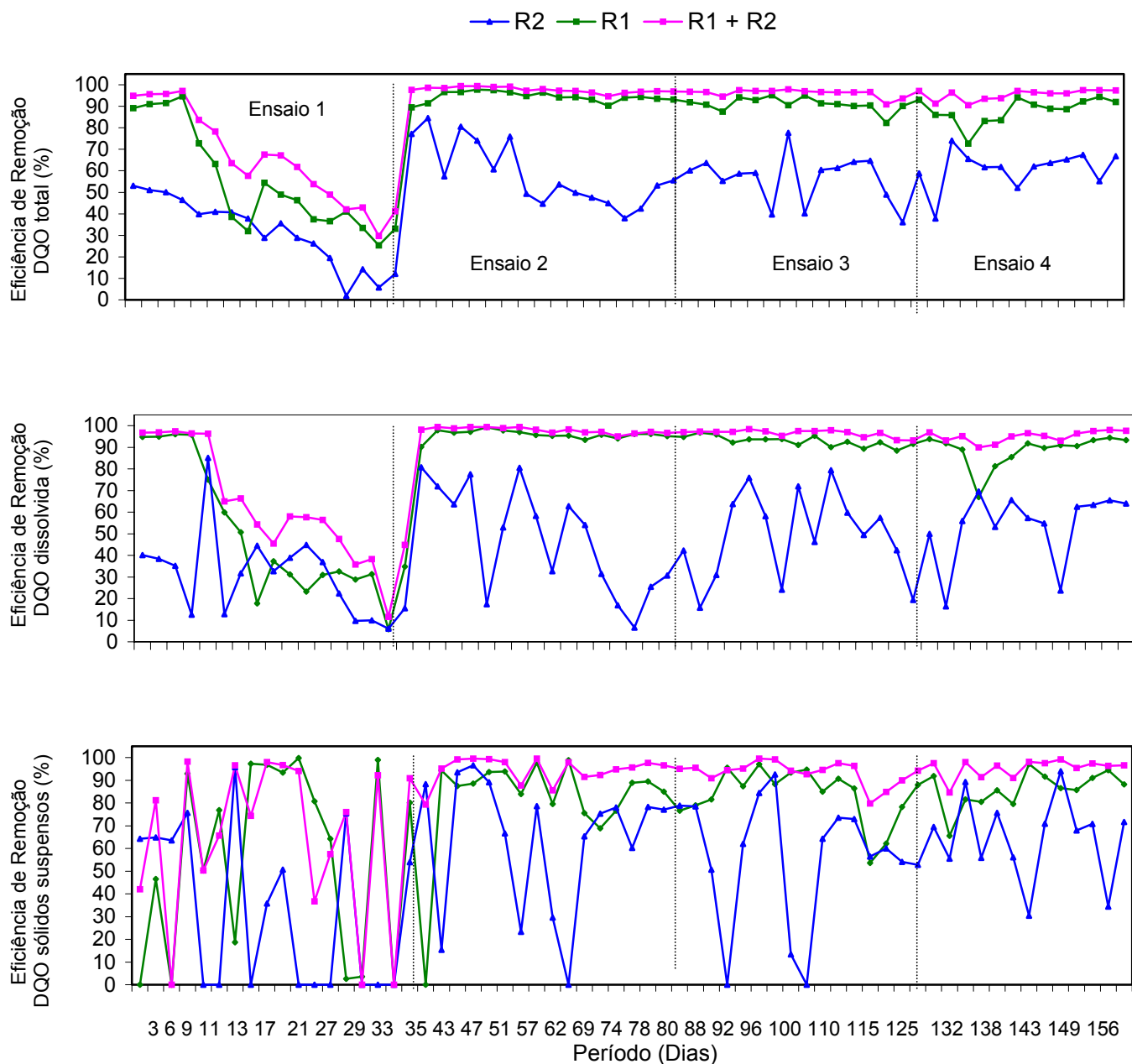


FIGURA 10. Eficiência de remoção de DQO total, DQO dissolvida e DQO devido aos sólidos suspensos nos reatores UASB (R1 e R2) e no conjunto de reatores (R1+R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

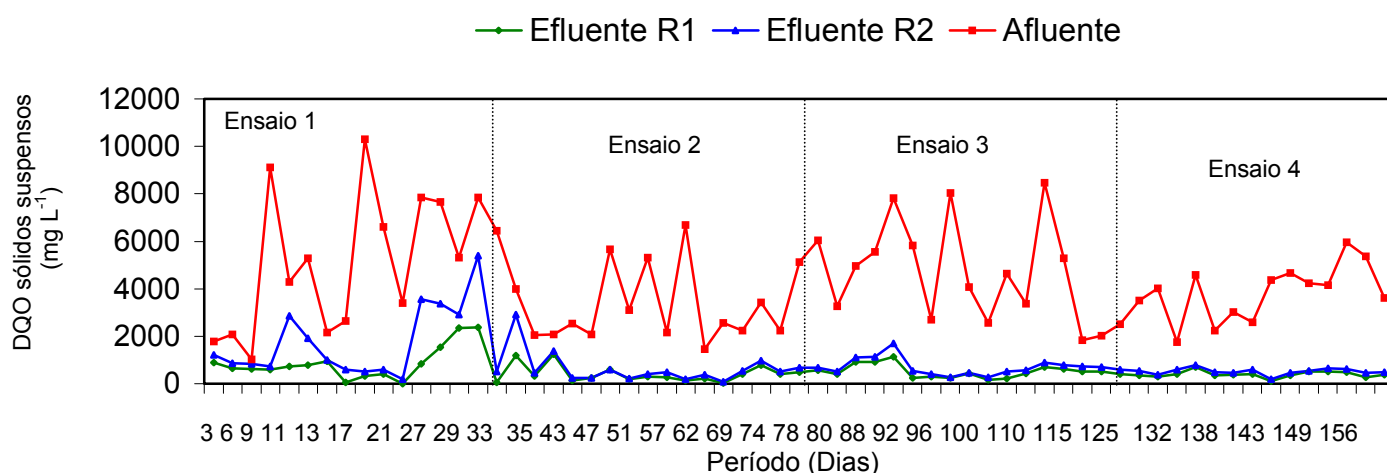


FIGURA 9. Concentrações de DQO devido aos sólidos suspensos obtidas no afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

As eficiências de remoção de DQO devido aos sólidos suspensos no sistema de tratamento UASB (R1+R2) foram de 73, 96, 96 e 96%, para os ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Como pode ser observado na Tabela 13, houve eficiência negativa de remoção no reator 2 no ensaio 1, o que pode ter sido ocasionado pela instabilidade ocorrida no sistema neste ensaio, como pode ser observado pelos altos coeficientes de variação obtidos.

No ensaio 4, em virtude da acidificação e do colapso dos reatores UASB no ensaio 1, houve a diluição do afluente para a operação com o mesmo TDH inicial de 96 h. Na fase 1 do ensaio 4, com diluição do afluente na proporção de 1:3, os valores médios de DQO total no afluente e efluentes dos reatores R1 e R2 foram de 5750, 920 e 511 mg L^{-1} , respectivamente e a eficiência de remoção no conjunto de reatores UASB (R1+R2) foi de 91%, com COV de 1,44 $\text{kg DQO total (m}^3 \text{ d)}^{-1}$, (Tabela 14). Na fase 2 do ensaio 4, com diluição do afluente na proporção de 1:2, os valores médios de DQO total no afluente e nos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) foram de 6200, 1155 e 362 mg L^{-1} e a eficiência média de remoção de DQO total no conjunto de reatores UASB (R1+R2) foi de 95%, operando com COV de 1,55 $\text{kg DQO total (m}^3 \text{ d)}^{-1}$.

Na fase 3 do ensaio 4, os reatores UASB foram alimentados com o afluente bruto, apresentando valores médios de DQO total de 11207, 787 e 305 mg L⁻¹, para o afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2), respectivamente, e foi observada eficiência de remoção de DQO total de 97% para o conjunto de reatores (R1+R2). Na fase 3 do ensaio 4, a eficiência de remoção foi superior à observada no ensaio 1, no entanto, não se aplicou a mesma COV de 5,76 kg DQO total (m³ d)⁻¹ obtida no ensaio 1, em virtude do afluente ter sido coletado no final da safra e não apresentar assim as mesmas características observadas no início da safra. Entretanto, pode-se observar que o TDH de 96 h, nas condições de COV impostas, não foi limitante para a obtenção de eficiências de remoção de DQO total acima de 90%.

TABELA 14. Valores médios e coeficientes de variação da DQO total do afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2), eficiências de remoção (E) e carga orgânica volumétrica (COV), nas 3 fases do ensaio 4.

Ensaio 4	COV	DQO total			E (%)		
	kg DQO (m ³ d) ⁻¹	Afluente	R1	R2	R1	R2	(R1+R2)
Fase 1	1,44	5750	920	511	84	43	91
Fase 2	1,55	6200	1155	362	85	68	95
Fase 3	2,80	11207	787	305	93	59	97
CV (%)	33	11	28	14	14	3	1
	29	34	16	11	11	2	2
	15	14	34	9	9	2	1

4.4 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis (SSV)

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados médios das concentrações de SST e SSV, das eficiências de remoção (E) e os respectivos coeficientes de variação (CV), obtidos durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Nas Figuras 11 e 12 estão apresentados os valores das variações das concentrações de SST e SSV do afluente e dos efluentes dos reatores 1 e 2. Nas Figuras 13 e 14, estão os valores das eficiências de remoção de SST e SSV dos reatores 1 e 2 e do conjunto de reatores (R1+R2).

Os valores médios das concentrações de SST e SSV do afluente foram de 3590, 2978, 3390 e 2648 mg L⁻¹ e de 1488, 1296, 1350 e 1067 mg L⁻¹ nos ensaios 1, 2, 3 e 4 respectivamente.

Os valores médios das relações SSV/ SST do afluente foram de 41, 43, 39 e 40%, indicando a predominância de partículas minerais entre os sólidos suspensos do afluente, as quais podem ficar retidas por precipitação ao lodo, diminuindo assim sua atividade biológica por unidade de volume do reator.

Os valores médios da relação DQO/SSV foram de 15, 17, 11 e 8%. O efluente do reator R1 apresentou valores médios de SST e SSV de 630, 688, 220 e 195 mg L⁻¹ e de 401, 291, 100 e 104 mg L⁻¹ nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

As eficiências médias de remoção de SST e SSV no R1 foram de 79, 84, 93 e 95 % e de 70, 79, 91 e 87%, respectivamente, para TDH de 96, 148, 124 e 96 horas. Os valores médios de eficiência de remoção de SST e SSV aumentaram com o aumento do TDH de 96 para 148 e 124 horas nos ensaios 2 e 3. No ensaio 4, com o mesmo TDH inicial de 96 horas o sistema de reatores UASB em dois estágios apresentou eficiências superiores as do ensaio 1. Este fato se deve ao maior tempo de adaptação do lodo, após os ensaios 2 e 3, aclimatando assim o mesmo, e a aplicação de COV menores.

SILVA & CAMPOS (2005), operando reator UASB com volume de 11,7 L, TDH de 69 h e COV de 0,59 kg DQO (m³ d)⁻¹, tratando águas residuárias de despolpamento de café obteve eficiência de remoção de sólidos totais de 22%.

LUIZ et al. (2004), tratando águas residuárias de despolpamento de café com concentração de SST e SSV de 1599 e 1248 mg L⁻¹, respectivamente, em reator UASB com volume de 11,7 L e COV de 1,12 kg DQO (m³ d)⁻¹ e TDH de 69 h, seguido de lagoa aerada facultativa, obteve remoções de sólidos totais de 58% no reator UASB e

eficiência de remoção de sólidos voláteis de 69%. A eficiência global do sistema de tratamento para SST e SSV foi de 65 e 79%, respectivamente.

TABELA 15. Valores médios e coeficientes de variação (CV) das concentrações de SST e SSV no afluente e efluentes e das eficiências de remoção (E), obtidos durante a operação do sistema de tratamento com reatores UASB em dois estágios nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	TDH			SST						SSV					
	(h)			(mg L ⁻¹)						(mg L ⁻¹)					
	Afluente			efluente			E(%)			Afluente			efluente		
	R1	R2		R1	R2	R1	R2	R1+R2		R1	R2		R1	R2	R1+R2
1	96	48	3590	630	226	79	89	93	1488	401	155	70	82	87	
2	148	74	2978	688	111	84	57	97	1296	291	51	79	78	95	
3	124	62	3390	220	60	93	63	98	1350	100	30	91	71	97	
4	96	48	2648	194	73	90	55	96	1067	104	29	87	62	96	
CV (%)	-	-	50	46	52	15	24	6	70	57	45	18	47	10	
	-	-	30	87	70	11	22	2	54	97	90	15	35	4	
	-	-	42	73	67	7	26	2	46	50	66	6	34	3	
	-	-	47	51	41	8	39	5	61	54	53	3	12	52	

O sistema de tratamento com os reatores UASB em dois estágios manteve-se estável nos ensaios 2, 3 e 4 com a nova partida após o ensaio 1, mantendo-se com as altas eficiências observadas durante os 3 ensaios finais com TDH de 148, 124 e 96 h, superiores às observadas por SILVA & CAMPOS (2005) e LUIZ et al. (2004).

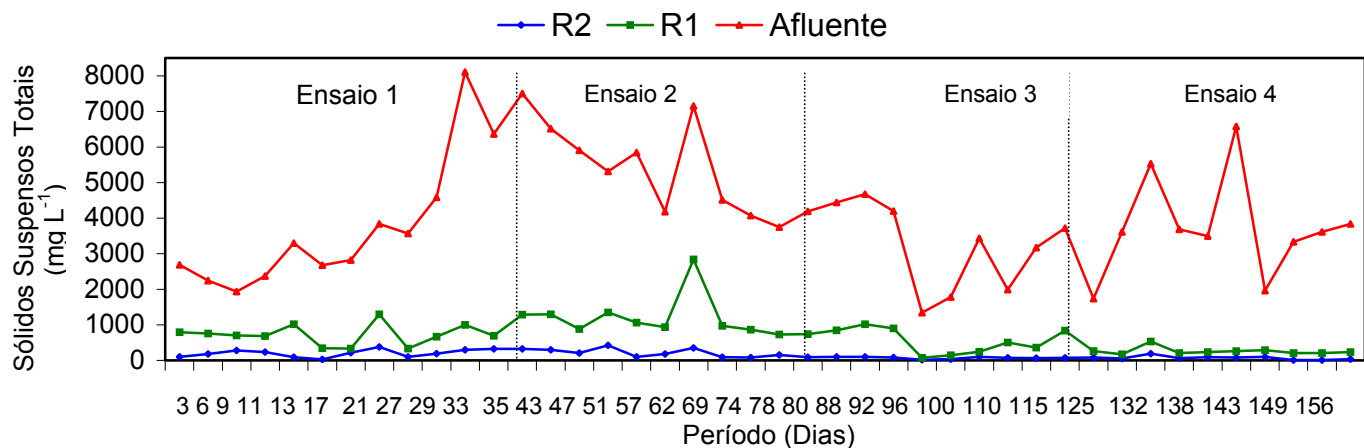


FIGURA 11. Concentração de sólidos suspensos totais (SST) do afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

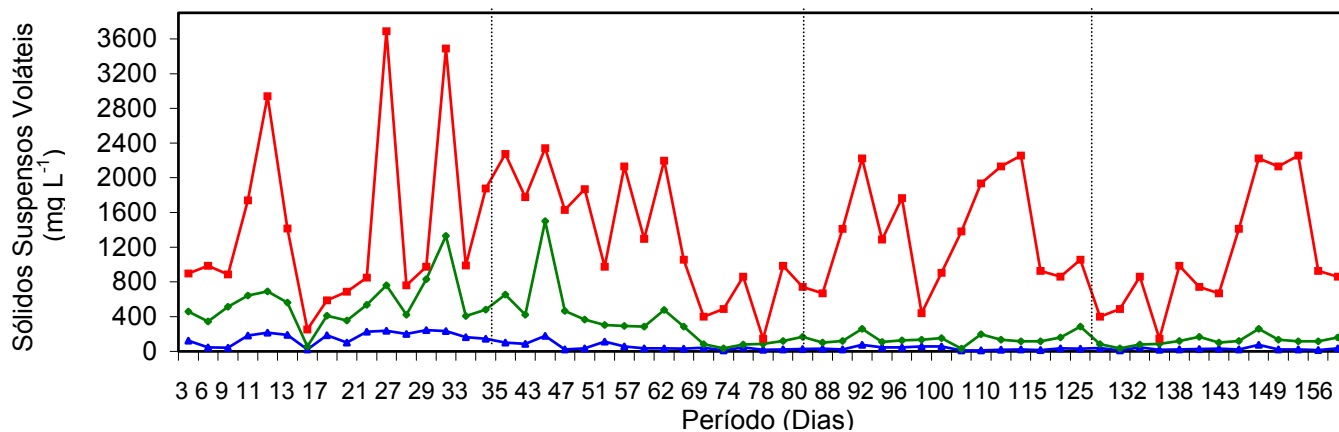


FIGURA 12. Concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) do afluente e efluente dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

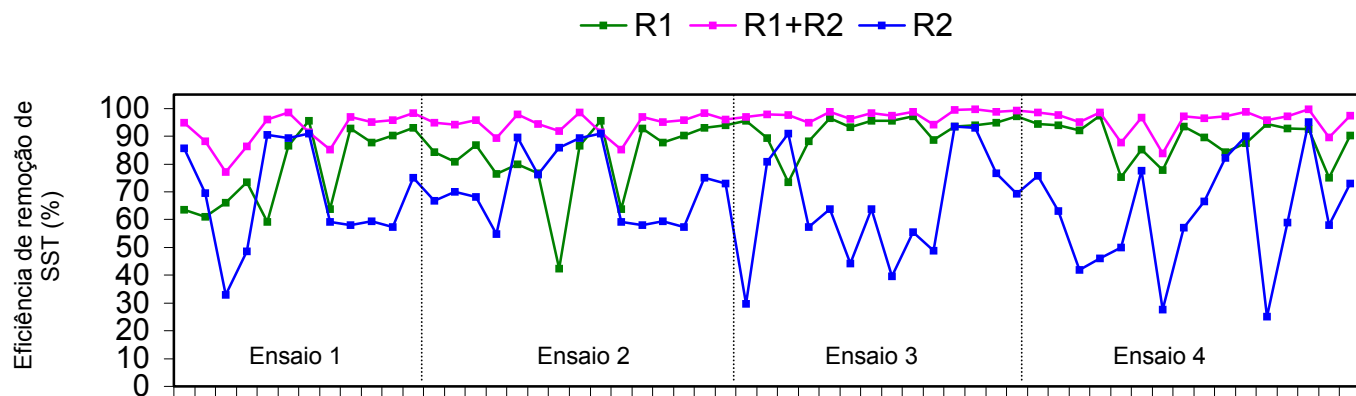


FIGURA 13. Eficiência de remoção de sólidos suspensos totais dos reatores R1 e R2 e do conjunto de reatores UASB (R1+R2) nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

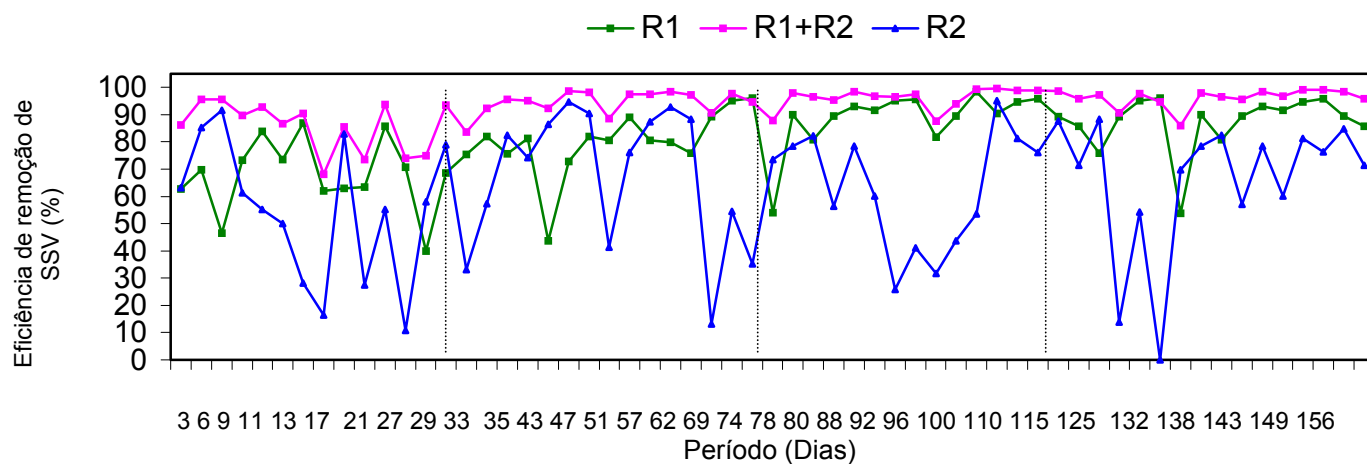


FIGURA 14. Eficiência de remoção de sólidos suspensos voláteis dos reatores R1 e R2 e do conjunto de reatores UASB (R1+R2) nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

4.5 Fenóis totais.

Na Tabela 16 estão apresentados os valores médios, coeficientes de variação e a eficiência de remoção de fenóis totais (FT) no afluente e efluentes dos reatores UASB R1 e R2 em dois estágios nos ensaios 1, 2, 3 e 4. Os valores médios das concentrações de fenóis totais do afluente foram de 79,7; 97,4; 90,2 e 85,7 mg L⁻¹ nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente (Figura 15). As concentrações médias de fenóis totais nos efluentes dos reatores R1 e R2 foram de 34,8; 19,3; 20,6 e 19,8 mg L⁻¹ e de 23,2; 9,6; 10,8 e 7,9 mg L⁻¹ nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

TABELA 16. Valores médios, coeficientes de variação (CV) e eficiência de remoção (E) de fenóis totais (FT), no afluente e efluente dos reatores UASB em dois estágios nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	TDH		FT					
	(h)		(mg L ⁻¹)					
			afluente	efluente		E(%)		
	R1	R2		R1	R2	R1	R2	R1+R2
1	96	48	79,7	34,8	23,2	55	36	72
2	148	74	97,4	19,3	9,6	80	47	90
3	124	62	90,2	20,6	10,8	73	47	86
4	96	48	85,7	19,0	9,8	73	46	87
			40	45	63	31	73	20
CV(%)			18	34	26	7	32	3
			32	35	35	30	17	11
			26	28	24	24	25	9

As eficiências médias de remoção de fenóis totais para o sistema de tratamento com os reatores UASB em dois estágios foram de 72; 90; 86 e 87% nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Apesar dessas eficiências de remoção relativamente altas (Figura 16), as concentrações de fenol nos efluentes dos reatores ainda permaneceram acima do permitido para lançamento de efluentes ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$) (Figura 15), segundo a resolução 357 do CONAMA, (BRASIL, 2005).

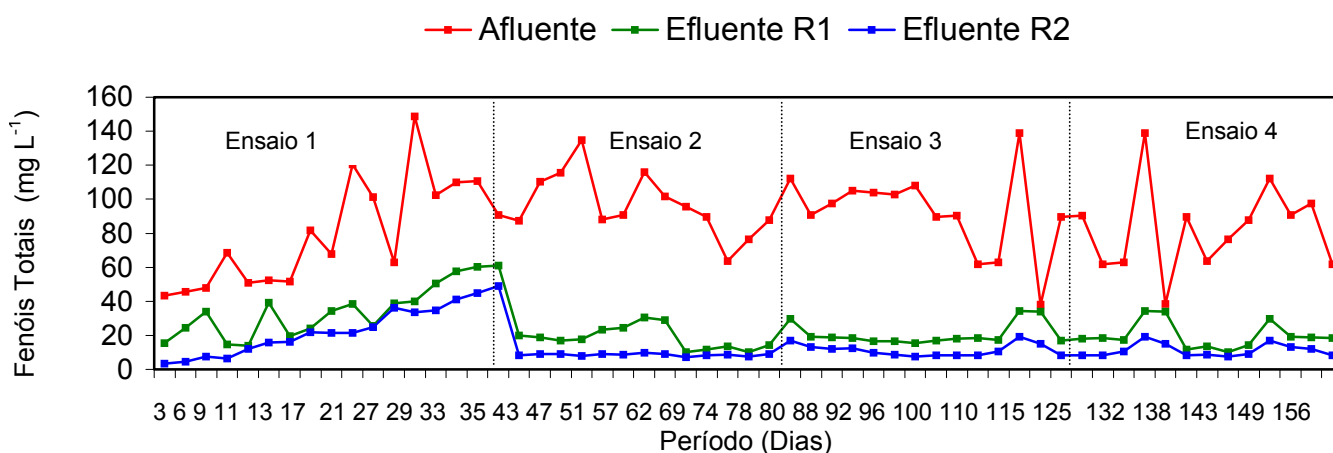


FIGURA 15. Valores de fenóis totais do afluente e dos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

LUIZ et al. (2004), tratando águas residuárias de despulpamento de café em um sistema composto por reator UASB de 11,7 L com TDH de 69h e COV de $1,12 \text{ kg DQO (m}^3 \text{ d)}^{-1}$ seguido de lagoa aerada facultativa, obtiveram 82% de eficiência de remoção de fenóis totais no reator UASB.

No ensaio 1 foram observadas as menores eficiências de remoção de fenóis totais, e no que ocorreram as maiores concentrações médias deste composto nos efluentes dos reatores R1 e R2; $34,8$ e $23,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Apesar do lodo utilizado como inóculo estar aclimatado à receber altas cargas orgânicas das águas residuárias de suinocultura, estas normalmente não apresentam compostos tóxicos.

A ação tóxica dos fenóis pode ter sido um dos fatores causadores do colapso ocorrido nos reatores UASB do sistema de tratamento anaeróbico em dois estágios no ensaio 1, visto que este composto pode ter inibido ou até mesmo interrompido a atividade da microbiota existente no mesmo.

RINCÓN et al. (2002), operando reator UASB tratando águas residuárias da produção de petróleo leve, obteve eficiência de remoção de 60% de fenóis totais. A autora observou que com a diminuição do TDH de 15 para valores menores que 10 h, houve queda na eficiência de remoção de 25 a 10%.

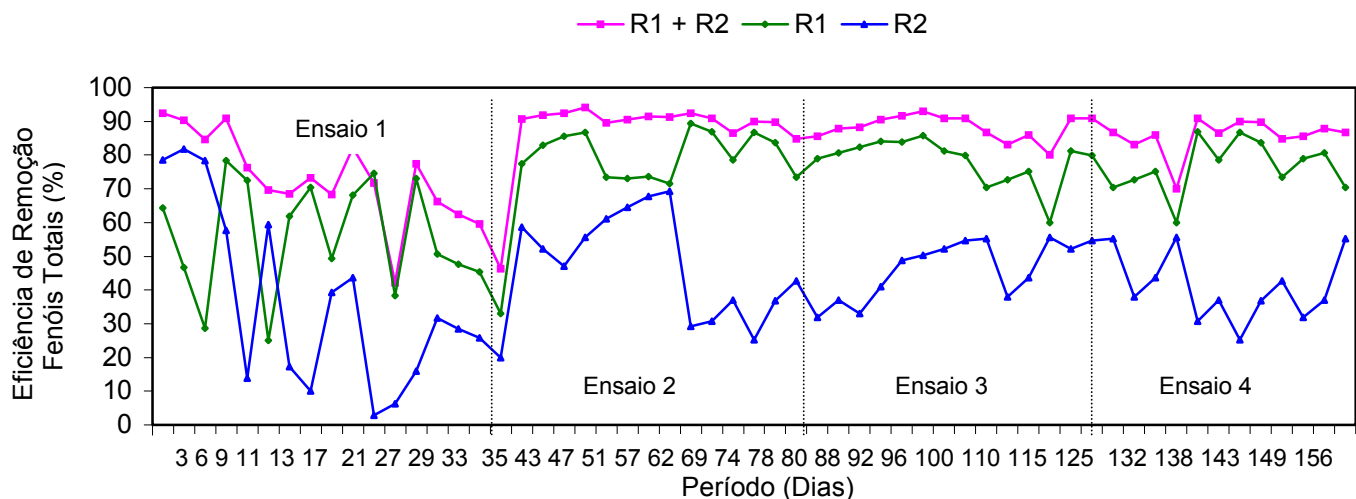


FIGURA 16. Valores de eficiência de remoção de fenóis totais dos reatores R1 e R2 e do conjunto de reatores UASB em dois estágios (R1+R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

FANG et. al. (1996), tratando águas residuárias com concentrações de fenóis totais de 1260 mg L^{-1} , obteve eficiência de remoção de 97%, em um sistema composto por reator UASB de 2,8 L operando com TDH de 12 h e COV de $6 \text{ kg DQO (m}^3 \text{ d)}^{-1}$.

4.6 pH, alcalinidade e ácidos voláteis.

Na Tabela 17 estão apresentados os valores médios e os coeficientes de variação (CV) do pH, concentração de ácidos voláteis (AVT), alcalinidades total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI) do afluente e efluentes, além da relação AI:AP, obtidos durante a operação dos reatores UASB em dois estágios nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Os valores médios de pH do afluente bruto foram 4,9; 4,8; 4,7 e 4,6, respectivamente e após a correção com NaOH 12 N foram de 7,3; 7,6; 7,5 e 6,7 para os ensaios 1, 2, 3 e 4 respectivamente.

As variações do pH para os afluentes e efluentes dos reatores R1 e R2 durante os ensaios podem ser observadas na Figura 17. Os valores médios do pH do efluente do R1 foram de 5,3; 7,5; 7,7 e 7,2 e no R2 de 5,7; 7,9; 8,0 e 7,7 nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Os microrganismos metanogênicos tem crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4, podendo haver estabilidade na formação de metano em uma faixa mais ampla, entre 6,0 e 8,0 (CHERNICARO, 1997). Desta forma os valores de pH observados nos ensaios 2, 3 e 4 não foram limitantes para a metanogênese nos reatores 1 e 2, e sua estabilidade pode ser atribuída aos altos valores de alcalinidade total (AT) observados na Tabela 17.

No ensaio 1 foi observada diminuição do pH do efluente dos reatores R1 e R2, atingindo os menores valores de todo experimento após 15 dias de operação, pH de 4,7 e 4,9, respectivamente, comprometendo assim o desempenho do sistema. A queda do pH nos efluentes dos reatores 1 e 2 no ensaio 1, foi relacionada com o aumento da concentração de ácidos voláteis totais (AVT) nos mesmos, (Tabela 14), provocada pelos acréscimos de altas cargas orgânicas e de tóxicos (fenóis) que ocorreram após os 17 dias de operação.

As concentrações médias de AVT no efluente do R1 foram de 2035, 70, 68 e 106 mg L⁻¹ e no R2 de 1840, 85, 47 e 76 mg L⁻¹, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. As variações das concentrações de AVT estão apresentadas na Figura 18.

Os valores de AVT recomendados por GERARDI (2003) variam de 50 a 500 mg L⁻¹, para que o processo anaeróbio se mantenha estável.

No ensaio 1, para o efluente dos reatores R1 e R2, observaram-se valores de AVT muito acima do recomendado, principalmente no final do ensaio, indicando a predominância da fase acidogênica sobre a metanogênica, ocasionando a instabilidade do processo e levando os reatores ao colapso, o que pode ser observado pelas baixas eficiências de remoção de DQO (Figura 10), queda do pH (Figura 17) e redução na produção de metano (Figura 21). Este aumento na concentração de AVT ocasionou o “azedamento” dos reatores R1 e R2.

DINSDALE et al. (1996), operando reatores anaeróbios de 5 L, com COV de 1,3 kg DQO (m³ d)⁻¹, nas faixas de temperatura mesofílica e termofílica, tratando águas residuárias da produção de café instantâneo contendo grãos de café e fazendo a correção de pH com Ca(OH)₂, observou decréscimos na produção de metano a partir do 30º dia de operação, a qual foi acompanhada do aumento da concentração de AVT, de 500 para 2000 mg L⁻¹. Mesmo com o pH em torno de 6,8 por um longo período, o sistema não se recuperou. Com 100 dias de operação adicionou-se uma quantidade extra de lodo granular proveniente de reatores UASB tratando águas residuárias de papel e celulose, com concentração de SSV de 5 g L⁻¹, porém os reatores não se recuperaram. Em um segundo estudo utilizando-se os mesmos parâmetros como COV e TDH, mas com suplementação de nitrogênio e fósforo na proporção de 400:7:1 e solução de nutrientes de 2 cm³ L⁻¹, o sistema de tratamento se manteve estável durante todo o período do experimento, com concentrações de AVT na faixa de 100 mg L⁻¹, e produções de metano de 0,25 L (L d)⁻¹. Resultados semelhantes foram observados por LANE (1983). De acordo com Piveli (1990) apud LA IGLESIA (2004), o acúmulo de ácidos graxos voláteis pode inibir, além das arqueias metanogênicas, as próprias bactérias acidogênicas. Porém, estas últimas podem suportar concentrações de até 40000 mg L⁻¹ de ácidos orgânicos voláteis.

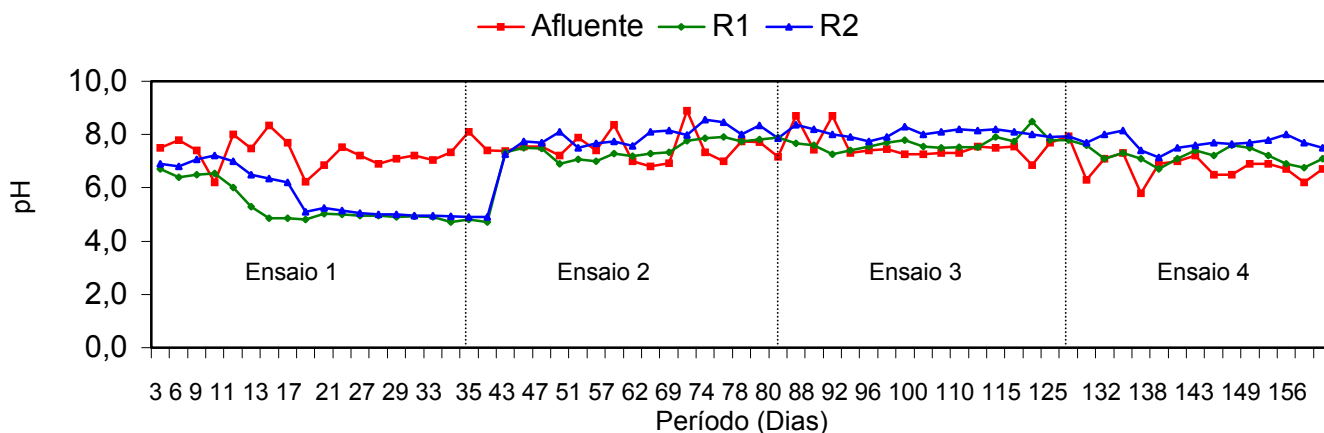


FIGURA 17. Valores de pH do afluente e efluente dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

A alcalinidade no processo anaeróbio também pode ser gerada pelas transformações de substâncias nitrogenadas presentes no efluente ou ser produzida a partir de ácidos graxos voláteis gerados no processo (CHERNICARO, 1997).

Segundo WASSER et al. (1991), a concentração de alcalinidade nas águas residuárias do processamento de café por via úmida é muito baixa, ou seja, 0,2 a 1,2 mg de CaCO_3 g DQO. Altas concentrações de DQO no afluente podem diminuir a necessidade de suplementação de um alcalinizante. O autor recomenda trabalhar com concentrações de DQO acima de 4000 mg L^{-1} DQO e adicionar 6 mg de alcalinizante por grama de DQO para manter o pH acima de 6,7.

Os valores médios das concentrações de alcalinidades total (AT), intermediária (AI), parcial (AP) e a relação AI/AP, estão apresentados na Tabela 17.

Os valores médios da alcalinidade total do afluente foram de 1986, 1900, 1213 e 1144 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, nos ensaios 1, 2, 3 e 4 respectivamente.

TABELA 17. Valores médios de pH, ácidos voláteis totais (AVT); alcalinidade (total AT), intermediária (AI) e parcial (AP), obtidos durante a operação do sistema de tratamento com reatores (UASB) em dois estágios (R1 e R2) nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	TDH		pH			AT			AP			AI			AVT			AI:AP	
	(h)					(mg CaCO ₃ L ⁻¹)			(mg CaCO ₃ L ⁻¹)			(mg CaCO ₃ L ⁻¹)			(mg CH ₃ COOH L ⁻¹)				
	R1	R2	Afluente	R1	R2	afluente	R1	R2	afluente	R1	R2	afluente	R1	R2	afluente	R1	R2	R1	R2
1	96	48	7,3	5,3	5,7	1986	1693	1827	682	303	390	1304	1390	1437	791	2035	1840	1,91	1,23
2	148	74	7,6	7,5	7,9	1900	3043	3077	872	2038	2131	1029	1005	946	780	70	85	0,5	0,44
3	124	62	7,5	7,7	8,0	1213	2201	2327	464	1646	1780	755	581	582	697	68	47	0,36	0,33
4	96	48	6,7	7,2	7,7	1144	1750	1922	424	1115	1289	718	1115	433	638	106	76	0,54	0,34
CV (%)			8	13	16	40	32	17	73	178	137	55	39	24	27	57	73	136	44
			8	4	4	30	30	28	31	31	28	32	46	39	14	61	47	42	32
			5	4	2	16	7	12	26	13	19	26	20	38	27	33	38	33	82
			8	4	3	26	15	17	58	23	22	30	23	34	53	43	48	41	32

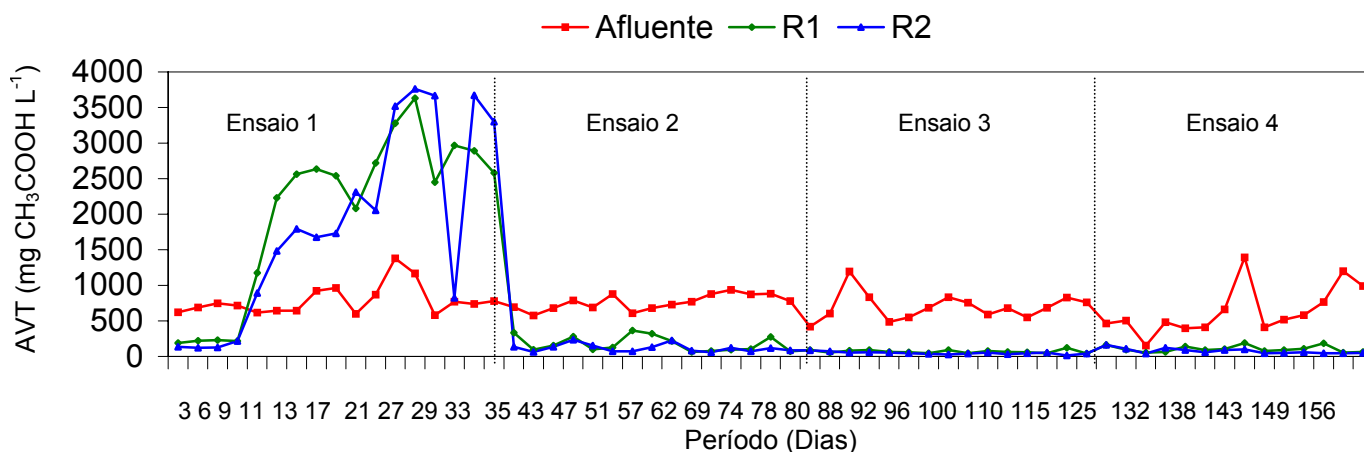


FIGURA 18. Concentração de ácidos voláteis totais (AVT) no afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Para os efluentes dos reatores R1 e R2, os valores médios da alcalinidade total foram de 1693, 3043, 2201 e 1750 mg CaCO₃ L⁻¹ e de 1827, 3077, 2327 e 1922 mg CaCO₃ L⁻¹ nos ensaios 1, 2, 3 e 4 respectivamente.

No ensaio 1 ocorreram as menores concentrações de AT nos efluentes dos reatores R1 e R2, as quais aumentaram conforme alterou-se o TDH de 96 para 148 e 124 h.

Com a troca do lodo de inóculo e aumento do TDH no ensaio 2, o sistema manteve-se estável, apresentando valores de AVT e pH favoráveis ao desenvolvimento do processo. Valores de alcalinidade de 2500 a 5000 mg L⁻¹ de CaCO₃ são desejáveis, pois conferem um bom tamponamento ao meio em digestão (JENKINS et al., 1983). ANDERSON & YANG (1992), citaram valores de 1000 a 1500 mg L⁻¹ de CaCO₃ como desejáveis para reatores anaeróbios.

Os valores médios da relação Al/AP para o reator R1 foram de 1,91; 0,5; 0,36 e 0,54 e para o reator R2 foram de 1,23; 0,44; 0,33 e 0,34 nos ensaios 1, 2, 3 e 4 respectivamente (Tabela 17). As variações dos valores da relação Al/AP durante os ensaios, podem ser verificadas na Figura 19. No ensaio 1 ocorreram os maiores valores da relação Al/AP, comprovando a instabilidade do processo, o que pode ser evidenciado pela queda na eficiência de remoção de DQO e na produção de biogás. De acordo com RIPLEY et al. (1983), valores da relação Al/AP superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia.

FERNANDES (2004), tratando águas residuárias de suinocultura com reatores ABR e UASB em dois estágios, obteve valores de pH no efluente do reator ABR na faixa de 6,5 a 8,0 e no efluente do reator UASB na faixa de 6,9 a 8,1 e observou que os valores de AT, AP e Al decresceram com a diminuição do TDH de 56 para 18 h no reator 1 e de 16 para 4 h no reator 2. Houve diminuição das concentrações de AVT do afluente para o efluente do reator 1 de 1108 para 185 mg L⁻¹, com Al/AP de 0,18 a 0,39. A autora observou diminuição da eficiência de remoção de DQO e SST e da produção de biogás no ensaio 2, no qual ocorreram valores de relação Al/AP acima de 0,30.

DINSDALE et al. (1996), operando reatores anaeróbios de 5 L, com COV de 1,3 kg DQO (m³ d)⁻¹, nas faixas de temperatura mesofílica e termofílica, tratando águas residuárias da produção de café instantâneo contendo grãos de café, observou decréscimos na concentração de alcalinidade bicarbonato com o aumento da concentração de AVT nos reatores, a qual diminuiu de 2400 para 1230 mg CaCO₃ L⁻¹ com 46 dias de operação, implicando assim na suplementação com 0,36 g L⁻¹ de Ca(OH)₂

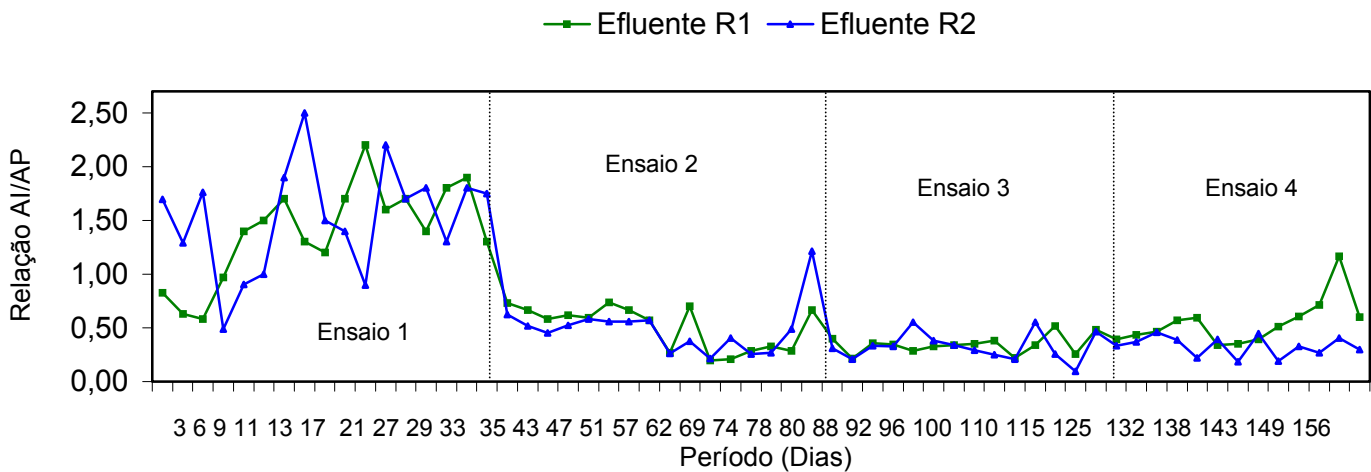


FIGURA 19. Relação Al/AP nos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Neste experimento observou-se nos ensaios 2, 3 e 4, valores da relação Al/AP acima do recomendado por RIPLEY et al. (1983) nos reatores R1 e R2, porém a eficiência na remoção de DQO e SST não foi afetada, assim como a produção de biogás.

Segundo FORESTI (1994), é possível ocorrer a estabilidade no processo com valores diferentes de 0,3; sendo recomendada a verificação para cada caso em particular.

SANTANA (2004), operando reatores UASB em dois estágios tratando águas residuárias de suinocultura, observou diminuição significativa das concentrações de AVT do afluente ao efluente dos reatores, variando de 129 a 177 mg L⁻¹ no reator 1 com Al/AP de 0,24 a 0,47 e no efluente do reator 2 de 103 para 168 mg L⁻¹, com Al/AP de 0,22 a 0,44.

A autora observou que apesar da relação Al/AP ter ficado acima de 0,3 e considerando que os AVT ficaram abaixo do valor recomendado de 200 mg L⁻¹, o sistema de tratamento mostrou-se estável com bons resultados de desempenho dos reatores para a remoção de DQO, SST e produção de metano.

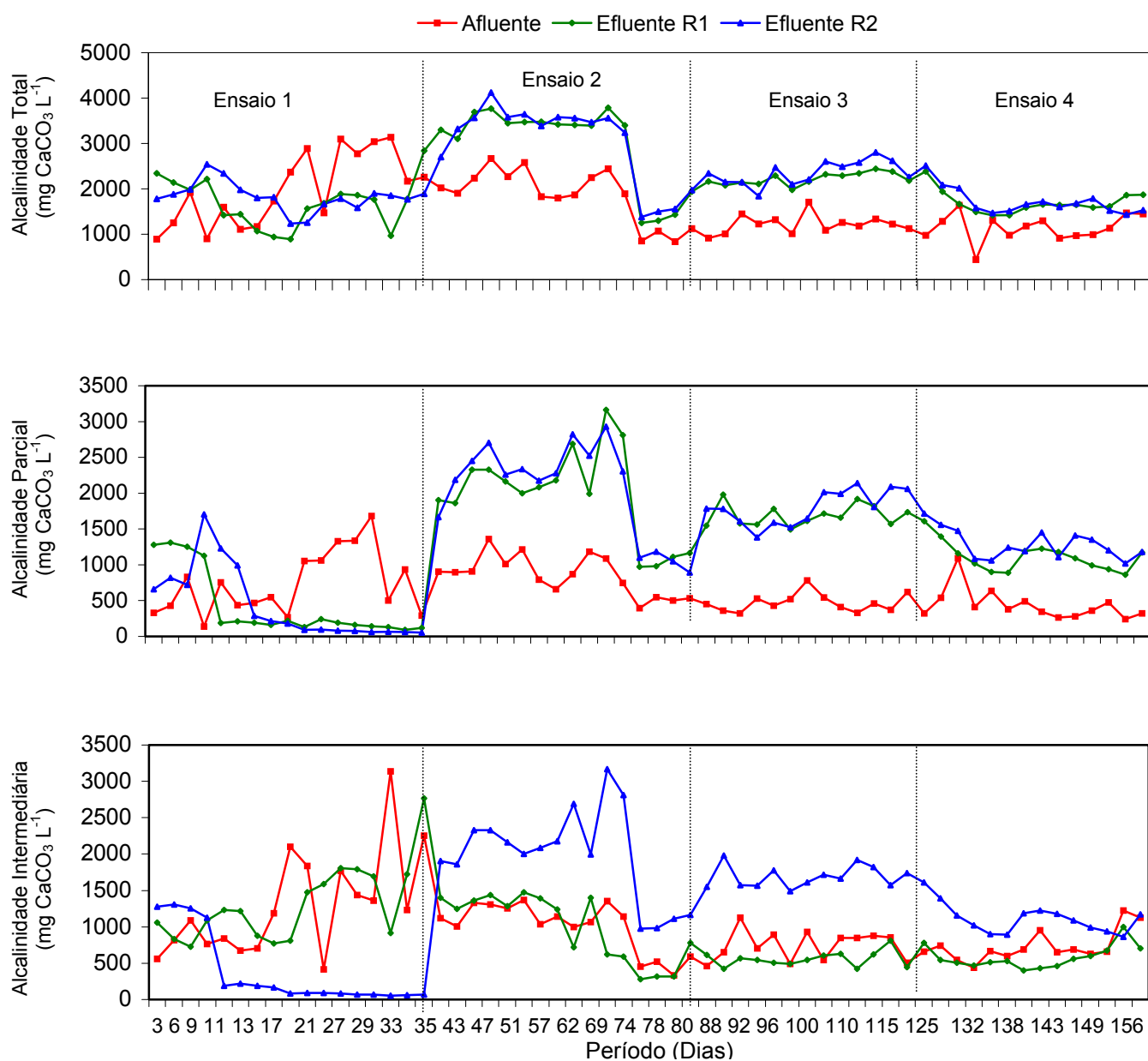


FIGURA 20. Valores de alcalinidade total (AT), parcial (AP) e intermediária (AI) no afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios.

4.7 Produção e composição do biogás.

Na Tabela 18 estão apresentados os resultados médios e os coeficientes de variação da porcentagem de metano (CH_4) no biogás e das produções diárias de biogás e volumétrica e específica de CH_4 obtidas durante os ensaios 1, 2, 3 e 4. Na Figura 21 estão ilustradas as variações da produção volumétrica de metano.

Os valores médios da produção diária de biogás dos reatores R1 e R2 foram de 0,0121; 0,0161; 0,0149 e 0,0135 $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ e de 0,00044; 0,00045; 0,00043 e 0,00041 $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ para os ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Para o conjunto de reatores UASB (R1+R2) as produções diárias de biogás foram de 0,0125; 0,0166; 0,0154 e 0,0150 $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ para os ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

A produção volumétrica de metano no conjunto de reatores UASB (R1+R2) foi 0,445; 0,510; 0,563 e 0,543 $\text{m}^3 \text{CH}_4 (\text{m}^3 \text{reator d})^{-1}$, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente e a produção específica nos reatores UASB (R1+R2) foi 0,185; 0,399; 0,312 e 0,302 $\text{m}^3 \text{CH}_4 (\text{Kg DQO})^{-1}$, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

MENDOZA et al. (1998), tratando águas residuárias de despolpamento de café com DQO total de 2480 mg L^{-1} em um sistema composto por reator UASB híbrido seguido de filtro anaeróbio de 10,5 m^3 , TDH de 2,2 dias e COV 2,2 $\text{kg DQO} (\text{m}^3 \text{d})^{-1}$ obtiveram produção de biogás de 0,34 $\text{m}^3 (\text{m}^3 \text{d})^{-1}$.

No ensaio 1, verificaram-se as menores produções de biogás nos reatores R1 e R2, o que pode ser atribuído à queda no pH e ao aumento na concentração de ácidos voláteis nos reatores R1 (2035 mg L^{-1}) e R2 (1827 mg L^{-1}), (Tabela 17).

A maior produção volumétrica de CH_4 foi obtida no ensaio 3, reduzindo-se o TDH de 148 para 124h e aumentando-se a COV de 3,62 para 3,86 $\text{g DQO total} (\text{L d})^{-1}$.

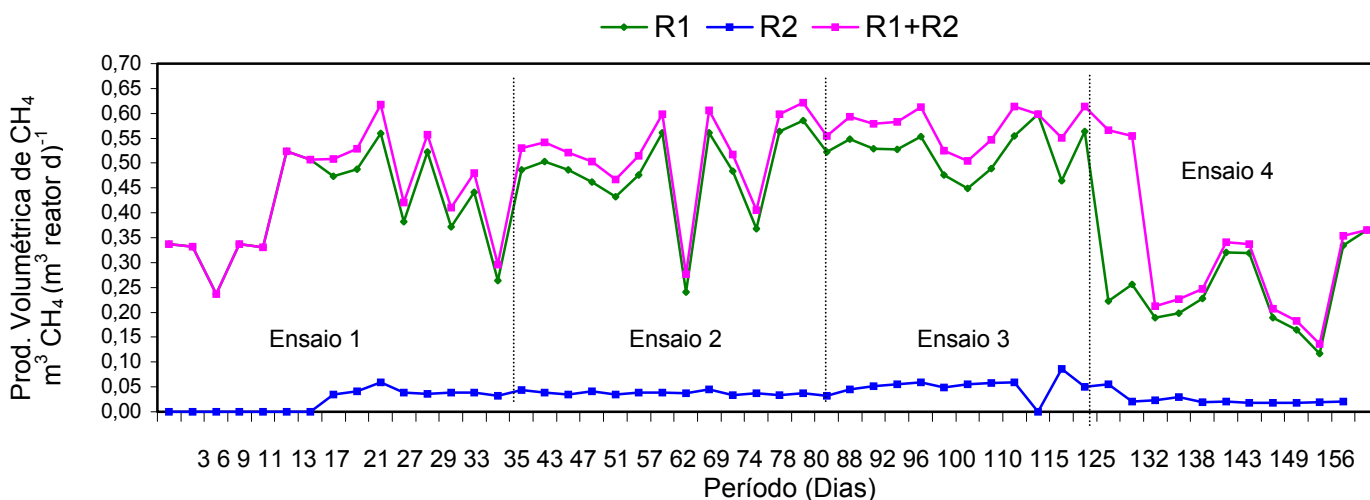


FIGURA 21. Variação da produção volumétrica de CH₄ nos reatores R1 e R2 e no conjunto de reatores UASB (R1+R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

DINSDALE et al. (1996), operando reatores anaeróbios de 5 L, com COV de 1,3 kg DQO (m³ d)⁻¹, tratando águas residuárias da produção de café instantâneo contendo grãos de café, obteve produções de metano de 0,34 L CH₄ (L reator d)⁻¹.

As porcentagens de metano no biogás nos reatores R1 e R2 foram de 69, 88, 89 e 79% e 52, 69, 73 e 70% respectivamente, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

SANTANA (2004) e FERNANDES (2004), tratando águas residuárias de suinocultura em reatores anaeróbios em dois estágios, observaram o decréscimo da porcentagem de metano com a diminuição do TDH e o aumento da COV.

Segundo Grover (1999) apud FERNANDES (2004), a diminuição do TDH e o aumento da COV resultam no aumento gradual da produção de biogás, em virtude da maior disponibilidade de substrato para ser convertido em biogás.

Os valores médios das produções específicas de CH₄ foram de 0,175; 0,177; 0,198 e 0,187 m³ CH₄ (kg DQO removida)⁻¹ no reator R1 e de 0,049; 0,233; 0,131 e 0,135 m³ CH₄ (kg DQO removida)⁻¹ no reator R2 nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. O valor teórico segundo VAN HAANDEL & LETTINGA (1994), é de 0,35 m³ CH₄ (kg DQO removida)⁻¹.

TABELA 18. Valores médios e coeficiente de variação da porcentagem de metano no biogás e das produções diárias de biogás e volumétrica e específica de metano obtidos durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio com reatores UASB em dois estágios, reatores R1 e R2 e conjunto de reatores (R1+R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	TDH		CH ₄		Prod. diária de biogás			Prod. Volumétrica			Prod. Específica				
	(h)		(%)		(m ³ d ⁻¹)			[m ³ CH ₄ (m ³ reator d) ⁻¹]			[m ³ CH ₄ (Kg DQO) ⁻¹]				
											Adicionada		Removida		
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1+R2	R1	R2	R1+R2	R1	R2	R1	R2	R1+R2
1	96	48	69	52	0,0121	0,00043	0,0125	0,419	0,036	0,445	0,089	0,022	0,175	0,049	0,185
2	148	74	88	69	0,0161	0,00045	0,0166	0,473	0,037	0,510	0,166	0,125	0,177	0,233	0,399
3	124	62	89	73	0,0149	0,00044	0,0154	0,527	0,036	0,563	0,173	0,078	0,198	0,131	0,312
4	96	48	79	70	0,0135	0,00041	0,0150	0,510	0,033	0,543	0,169	0,071	0,187	0,135	0,302
CV (%)	-	-	86	91	13	21	15	24	23	23	40	94	74	80	79
	-	-	44	61	75	10	45	20	10	14	38	33	39	46	43
	-	-	39	59	21	11	16	20	11	15	36	24	38	35	36
	-	-	41	72	24	15	19	23	12	13	32	27	36	31	42

@ - valores corrigidos para as CNTP (0°C e 1 atm)

No reator 1 observaram-se as maiores produções específicas de CH_4 (kg DQO removida)⁻¹ no ensaio 3, com TDH de 124 h, com valores de 0,198 m³ CH_4 (kg DQO removida)⁻¹. No reator 2 as maiores produções foram observadas no ensaio 2, com TDH de 74 h, com valores de 0,233 m³ CH_4 (Kg DQO removida)⁻¹.

HOUBRON et al. (2003) tratando águas residuárias do processamento de café lavado e despulpado com polpa triturada, em um sistema de tratamento composto por reatores de mistura completa em dois estágios, com volume de 4 L, COV de 0,5 kg DQO (m³ d)⁻¹ e TDH de 10 dias, obteve produções específicas de metano no reator metanogênico de 0,38 L CH_4 (g DQO)⁻¹.

URBINATI (2006), tratando águas residuárias de suinocultura com concentração de DQO total de 19119 mg L⁻¹ em reatores UASB em dois estágios, aplicando COV de 5,6 kg DQO (m³ d)⁻¹, verificou produção específica de metano de 0,153 m³ CH_4 (kg DQO removida)⁻¹.

RINCÓN et. al. (2002), operando reator UASB tratando águas residuárias da produção de petróleo leve, obteve 84% de metano no biogás e observou que com a diminuição do TDH para valores abaixo de 10 h houve queda de 24 a 30% na produção de metano, e aumento na concentração de AVT.

4.8 Estimativa do balanço de massa para DQO e metano .

Na Tabela 19 estão apresentados, para os reatores UASB R1 e R2 e conjunto de reatores UASB (R1+R2) os valores médios das produções diárias de lodo e metano, juntamente com a COV, as médias diárias da DQO total afluente, efluente e removida convertidas em metano e a relação entre a produção de DQO- CH_4 e DQO dissolvida removida nos ensaios 1, 2, 3 e 4. Na Tabela 20 são apresentados os valores médios de Y acumulados obtidos durante a operação dos reatores UASB em dois estágios, nos

ensaios 1, 2, 3 e 4 por meio de balanço de massa da produção de metano e da DQO total removida, conforme descrito por OLIVEIRA & FORESTI (2004).

Para a estimativa do balanço de massa para a DQO e metano foram considerados todos os períodos de cada ensaio, considerando-se que as produções volumétricas de metano apresentaram coeficientes de variação abaixo de 25%.

Os valores médios da DQO total removida e convertida em metano nos reatores UASB R1 e R2 foram de 54,0; 83,0; 65,8 e 158,7% e de 4,1; 132,9; 26,1 e 105,6%, respectivamente e para o conjunto de reatores UASB (R1+R2) de 44,1; 84,6; 63,9 e 155,2%, durante os ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Os valores médios da DQO total removida e convertida em lodo no R1 e no R2 foram de 2,4; 0,9; 0,5 e 0,9% e de 5,6; 7,6; 4,0 e 3,6%, respectivamente. Os maiores valores médios da DQO total removida convertida em lodo no ensaio 1, no reator R1, podem estar relacionadas as baixas conversões dos sólidos suspensos orgânicos a CH_4 neste ensaio e conseqüente acúmulo de matéria orgânica particulada na forma de lodo no reator. A DQO removida e convertida em lodo para o conjunto de reatores UASB (R1+R2) foi de 3,1; 1,1; 0,6 e 1,1%.

Neste trabalho foram verificados valores de DQO total removida convertida em metano superiores aos obtidos por RAMIRES (2005) tratando águas residuárias de suinocultura em reatores UASB com COV de $5,5 \text{ kg DQO total (m}^3 \text{ d)}^{-1}$, o qual foi de 46,6%.

Segundo OLIVEIRA & FORESTI (2004) a produção de metano é bem menor que a prevista com base em considerações estequiométricas, devido às perdas de biogás na coleta e de metano dissolvido na fase líquida, cuja concentração depende da temperatura e da pressão parcial desse gás na fase gasosa (Lei de Henry). Segundo VAN HAANDEL & LETTINGA (1994) as perdas de biogás podem estar entre 20 e 50% da produção, o que explicaria os resultados de DQO total removida convertida em metano observados nos ensaios 2 e 3.

OLIVEIRA & FORESTI (2004), tratando águas de suinocultura em reatores UASB em escala de bancada com volume de 10,5 L, COV de 0,8 a 8,0 kg DQO total ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) e concentração de sólidos totais variando de 500 a 2000 mg L^{-1} verificaram que a DQO total removida convertida em metano variou de 28 a 51% e a relação DQO-CH₄ por DQO dissolvida removida variou de 0,94 a 2,07, valores relativamente próximos aos observados neste trabalho.

RAMIRES (2005), tratando águas residuárias de suinocultura em reatores UASB com COV de 5,5 kg DQO total ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) obteve valores de DQO total removida convertida em metano de 46,6%, sendo inferiores aos obtidos neste trabalho com COV de 5,76 kg DQO total ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$).

A relação DQO-CH₄ por DQO_{diss} removida nos reatores UASB R1 e R2 foi de 0,68; 0,94; 0,90 e 2,52 e de 0,04; 2,23; 0,47 e 2,10. Para o conjunto de reatores UASB (R1+R2) a relação DQO-CH₄ por DQO_{diss} removida foi de 0,53; 0,96; 0,88 e 2,50. Os maiores valores de DQO-CH₄ por DQO_{diss} removida foram observados com as menores COV aplicadas.

No ensaio 1 os valores foram menores em virtude do colapso ocorrido nos reatores. Já os valores observados no ensaio, podem ser atribuídos à conversão de sólidos suspensos orgânicos do lodo dos reatores em metano, provocada pelas baixas COV aplicadas nesse ensaio. Na Tabela 13 observa-se que na concentração de SSV do lodo ao final do ensaio 4 foi menor do que a do lodo de inoculo, conforme discutido no item 4.3.

TABELA 19. Estimativas das percentagens da DQO total afluente e removida convertidas em metano (CH₄) e da relação entre a produção diária de metano medida (expressa em g DQO-CH₄ d⁻¹) e a DQO dissolvida a partir das médias diárias de DQO afluente, removida e na forma de metano nos reatores UASB (R1 e R2) e no conjunto de reatores (R1+R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Reator	Ensaio	TDH	COV	Afluente			Efluente			Remoção			Prod.Diária CH4 (b)	Prod. Diária lodo (c)	DQO _{total} removida convertida em lodo (%)	DQO _{total} removida convertida em CH4 (%)	Relação DQO-CH4 por DQO dissolvida removida
				DQO _{total}	DQO _{diss}	DQO _{ss}	DQO _{total}	DQO _{diss}	DQO _{ss}	DQO _{total}	DQO _{diss}	DQO _{ss}					
		(h)	(a)	g.d ⁻¹	g.d ⁻¹	g.d ⁻¹	g.d ⁻¹	g.d ⁻¹	g.d ⁻¹	g.d ⁻¹	g.d ⁻¹	g.d ⁻¹	gDQO-CH ₄ .d ⁻¹	gDQO-SV.d ⁻¹			
1	1	96	5,76	115,9	99,2	16,7	60,3	55	5,3	55,6	44,2	11,4	30,0	1,4	2,4	54,0	0,68
	2	148	3,62	72,4	63,3	9,1	3,6	2,4	1,3	68,8	61,0	7,9	57,1	0,6	0,9	83,0	0,94
	3	124	3,86	61,2	44,1	17,1	4,8	2,8	2,0	56,4	41,3	15,1	37,1	0,3	0,5	65,8	0,90
	4	96	2,16	42,3	26,3	16,0	4,5	2,5	2,0	37,8	23,8	14,0	60,0	0,4	0,9	158,7	2,52
2	1	48	5,7	60,3	55,0	5,3	46,6	41,7	4,9	13,8	13,4	0,4	0,6	0,8	5,6	4,1	0,04
	2	74	0,36	3,6	2,4	1,3	1,4	1,0	0,4	2,2	1,3	0,9	3,0	0,2	7,6	132,9	2,23
	3	62	0,47	4,8	2,8	2,0	1,9	1,2	0,7	2,8	1,6	1,3	0,7	0,1	4,0	26,1	0,47
	4	48	0,44	4,5	2,5	2,0	1,8	1,2	0,7	2,7	1,4	1,3	2,9	0,1	3,6	105,6	2,10
1+2	1	144		115,9	99,2	16,7	46,6	41,7	4,9	69,3	57,5	11,8	30,6	2,1	3,1	44,1	0,53
	2	222		72,4	63,3	9,1	1,4	1,0	0,4	71,0	62,3	8,8	60,1	0,8	1,1	84,6	0,96
	3	186		61,2	44,1	17,1	1,9	1,2	0,7	59,3	42,9	16,4	37,9	0,4	0,6	63,9	0,88
	4	144		42,3	26,3	16,0	1,8	1,2	0,7	40,5	25,2	15,3	62,9	0,4	1,1	155,2	2,50

a- unidade: kg DQO total (m³ d)⁻¹

b- cálculo: a partir da produção diária de CH₄ (L d)⁻¹ nas CNTP tem-se: ((produção diária de CH₄ x 16)/22,4) x 4 = (g DQO-CH₄. d⁻¹)

c- cálculo: SSV do efluente (g/d)/1,48

4.9 Teores de macronutrientes

4.9.1 Nitrogênio total, amoniacal e orgânico.

Na Tabela 20 estão apresentados os valores médios e o coeficiente de variação das concentrações de nitrogênio total (NTK), nitrogênio amoniacal (N-am.) e nitrogênio orgânico (N-org) do afluente e dos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Nos ensaios 1, 2, 3 e 4 os valores médios de NTK, N-am. e N-org. observados no afluente variaram de 350,0 a 438,6 mg L⁻¹; 13,5 a 38,6 mg L⁻¹ e 309,1 a 447,1 mg L⁻¹, respectivamente. No ensaio 3 observaram-se os maiores valores médios de NTK no afluente e nos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2), seguidos dos ensaios 4, 1 e 2.

No efluente do reator R1 os valores médios de NTK foram de 188,9; 159,0; 212,1 e 194,7 mg L⁻¹ nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Conforme o TDH foi aumentado de 96 para 148 h nos ensaios 1 e 2, houve diminuição no valor da concentração de NTK no efluente do reator 1, voltando a aumentar quando se alterou o TDH de 148 para 124 h nos ensaios 2 e 3.

Os valores de eficiência de remoção de NTK no conjunto de reatores UASB (R1 e R2) foram de 52; 61; 59 e 55% nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A maior eficiência de remoção do conjunto de reatores UASB em dois estágios (61%) foi obtida operando-se os mesmos com o maior TDH (148 h), e COV de 3,62 kg DQO total (m³ d)⁻¹, e a menor eficiência de remoção foi observada no ensaio 1 com TDH de 96 h e COV de 5,76 kg DQO total (m³ d)⁻¹.

SILVA & CAMPOS (2005), tratando águas residuárias de despulpamento de café em reator UASB com TDH de 69 h e COV de 0,59 kg DQO (m³ d)⁻¹ não observaram remoção de NTK.

No efluente do reator R2 os valores médios de NTK foram de 159,5 e 176,8 mg L⁻¹ nos ensaios 1 e 2 e de 179 a 128 mg L⁻¹ nos ensaios 3 e 4. Os valores médios de N-am. diminuíram de 132,4 para 117,1 mg L⁻¹ nos ensaios 1 e 2 e aumentaram de 89,4 para 115 mg L⁻¹ nos ensaios 3 e 4.

Observou-se que os valores médios de N-org. aumentaram de 33,6 para 62 mg L⁻¹ nos ensaios 1 e 2 e diminuíram de 89,3 para 61,9 mg L⁻¹ nos ensaios 3 e 4.

Os valores médios de eficiência de remoção de N-org., no sistema de tratamento com reatores UASB em dois estágios R1+R2, foram de 86; 96; 74 e 84%, respectivamente nos ensaios 1, 2, 3 e 4. A maior eficiência de remoção de N-org. foi obtida no ensaio 2, operando-se o sistema de tratamento UASB em dois estágios, com TDH de 148 h e COV de 3,62 kg DQO total (m³ d)⁻¹.

Os valores médios de N-am. observados no afluente foram de 38,6; 26,6; 13,5 e 22,5 mg L⁻¹ nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente, e nos efluentes dos reatores R1 e R2 aumentaram para 104,5; 80,8; 74,2 e 113,2 mg L⁻¹ e de 132,4; 117,1; 89,4 e de 115 mg L⁻¹, respectivamente, indicando a amonificação intensa do N-org. nos reatores UASB nas condições estudadas.

Como pode ser observado na Tabela 20, os valores de N-am. aumentaram nos efluentes dos reatores UASB R1 e R2, como resultado da amonificação.

ABDUL NOUR (1996), tratando esgoto doméstico em reatores ABR, verificou que no ABR parte do nitrogênio contido em moléculas orgânicas (complexas ou não) foi amonificado, fato comprovado pelo aumento de sua concentração ao longo do sistema.

TABELA 20. Valores médios e coeficientes de variação (CV) das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (N-am.) e nitrogênio orgânico (N-org), no afluente e efluentes, eficiência de remoção (E) de NTK e N-org. obtidos durante a operação do sistema de tratamento UASB em dois estágios, reator R1, R2 e conjunto de reatores (R1+R2), nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	TDH (h)		NTK (mg L ⁻¹)						N-am. (mg L ⁻¹)			N-org. (mg L ⁻¹)					
			Afluente		Efluente		E (%)		Afluente		Efluente		Afluente		Efluente		E (%)
	R1	R2		R1	R2	R1	R2	R1+R2		R1	R2		R1	R2	R1	R2	R1+R2
1	96	48	363,8	188,9	159,5	47	9	52	38,6	104,5	132,4	324,9	84,2	33,6	74	47	86
2	148	74	350,0	159,0	128,0	52	19	61	26,6	80,8	117,1	376,0	110,0	62,0	84	80	96
3	124	62	438,6	212,1	179,0	51	15	59	13,5	74,2	89,4	309,1	120,1	89,3	58	44	74
4	96	48	394,0	194,7	176,8	47	15	55	22,5	113,2	115	447,1	117,8	61,9	71	56	84
CV (%)			21	29	29	21	34	210	14	10	10	24	65	111	15	2	103
			27	14	25	27	31	83	35	24	23	27	19	74	10	2	2
			19	19	20	11	17	54	63	30	21	24	29	43	36	57	30
			28	16	14	19	27	38	48	14	12	20	50	105	22	28	59

4.9.2 Fósforo Total

Os valores médios da concentração de fósforo total no afluente e nos efluentes dos reatores R1 e R2 estão apresentados na Tabela 21.

Os valores de P-total no afluente e nos efluentes dos reatores UASB R1 e R2 variaram de 9,56 a 19,2 mg L⁻¹; de 8,22 a 15,0 mg L⁻¹ e de 5,84 a 13,8 mg L⁻¹, respectivamente.

No reator R1 as concentrações médias de P-total no afluente e as eficiências de remoção foram de 13,4; 16,8; 15,4 e 16,5 mg L⁻¹ e de 22; 32; 29 e de 28% para os ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Para o sistema de tratamento com os reatores UASB (R1+R2) as eficiências de remoção foram de 28; 47; 46 e 44% para os ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

TABELA 21. Valores médios e coeficiente de variação da concentração de fósforo total (P-total), no afluente e efluentes e eficiência de remoção (E) obtidos durante a operação do sistema de tratamento UASB R1 e R2 em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	TDH		P-total						
	(h)		(mg L ⁻¹)						
			Reator 1			Reator 2			R1+R2
	R1	R2	Afluente	Efluente	E (%)	Afluente	Efluente	E (%)	E (%)
1	96	48	13,4	10,3	22	10,3	9,1	21	28
2	148	74	16,8	11,4	32	11,4	9,5	8	47
3	124	62	15,4	11	29	11	7,9	27	46
4	96	48	16,5	11,7	28	11,7	10	26	44
CV (%)			5	11	24	11	21	49	48
			14	17	58	17	14	106	22
			18	16	25	16	8	67	20
			7	12	29	12	12	28	14

As variações dos valores de P-total no afluente e nos efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) estão apresentadas na Figura 22.

Conforme pode ser observado, no ensaio 1 ocorreu a menor eficiência de remoção do experimento, 28%, com o menor TDH utilizado de 96 h. No ensaio 1, todo o sistema de tratamento ficou comprometido, pois o mesmo apresentou os menores valores de pH e as maiores concentrações de AVT. Após a troca do lodo de inóculo e uma nova partida dos reatores UASB, constatou-se que a maior eficiência de remoção de P para o sistema de tratamento, 47%, foi obtida com o maior TDH utilizado de 148 h e COV de 3,62 kg DQO total (m³ d)⁻¹.

DUDA (2006), observou remoção de P-total, em torno de 40%, operando reatores seqüências em batelada anaeróbios (RSBAn) em dois estágios no tratamento de águas residuárias de suinocultura, valor este relativamente próximo aos obtidos neste trabalho.

Também foi observado que, conforme o TDH foi reduzido, as eficiências de remoção foram diminuindo gradativamente. Esta tendência de decréscimo da eficiência de remoção com o TDH, também foi observada por OLIVEIRA (1997) e CARMO JR. (1998). Ambos trabalharam com reatores UASB tratando águas residuárias de suinocultura com TDH de 30, 29 e 27 e 72 e 36h respectivamente.

OLIVEIRA (1997) obteve eficiência de remoção de P-total de 29 a 34%, operando reator UASB, a temperatura de 25 a 30°C, com TDH de 30 h e SST do afluente de 2000 mg L⁻¹. CARMO JR (1998), observou que as eficiências de remoção de P-total variaram de 28 a 30%, com TDH de 72 h, e 25% com TDH de 36 h com SST do afluente variando de 3080 a 3400 mg L⁻¹.

SILVA & CAMPOS (2005), operando reator UASB (11,7 L), seguido de lagoa aerada facultativa, com TDH de 69 h e COV de 0,59 kg DQO (m³ d)⁻¹, para o tratamento de águas residuárias da lavagem e despulpamento do café, não obtiveram eficiências na remoção de P-total.

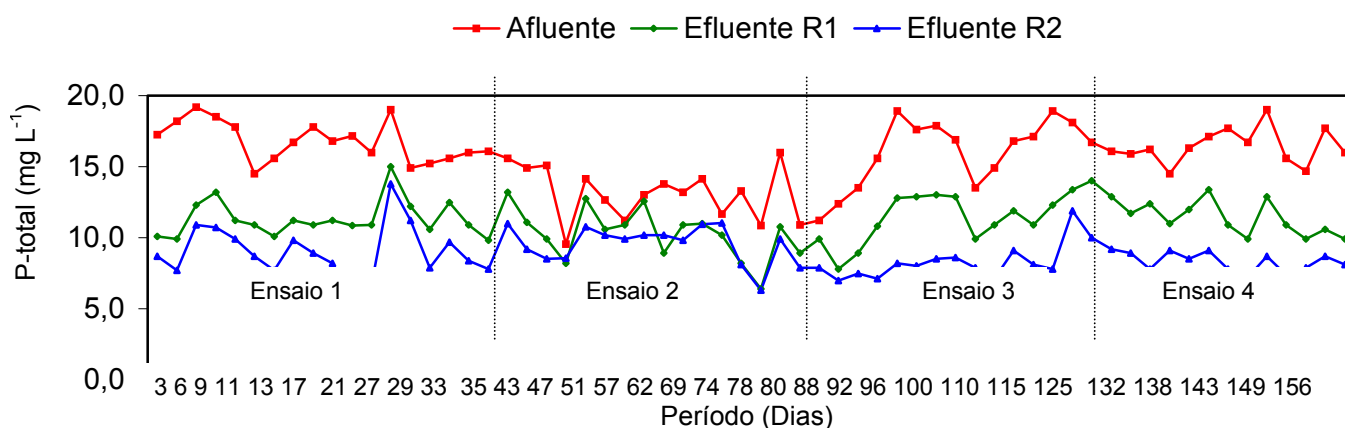


FIGURA 22. Valores das concentrações de P-total do afluente e dos efluentes dos reatores UASB em dois estágios R1 e R2, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

RAMIRES (2005), observou valores de remoção de P-total superiores a 60,5%, utilizando reatores UASB em dois estágios no tratamento de águas residuárias de suinocultura, o que atribuiu com base em resultados obtidos por PEREIRA (2003) e OLIVEIRA (1997) à retenção de sólidos no lodo retido nos reatores e a possibilidade de remoção por precipitação do fósforo.

Segundo PARAWIRA et al. (2004), o processo de digestão anaeróbia em reatores UASB, têm-se referenciado baixa eficiência de remoção de nitrogênio e fósforo uma vez que esse sistema não produz grandes quantidades de lodo. Ainda assim, neste trabalho foram obtidas eficiências de remoção de NTK e P-total na faixa de 45 a 60%, as quais podem ser consideradas superiores às obtidas com reatores UASB em um estágio, e próximas as que tem sido obtidas nos trabalhos com reatores UASB em dois estágios tratando águas residuárias de suinocultura.

4.9.3 Potássio, cálcio, magnésio e sódio.

Na Tabela 22 estão apresentados os valores médios das concentrações de cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K) e os respectivos coeficientes de variação obtidos durante a operação do sistema de tratamento anaeróbio UASB em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Não foi detectado cálcio no afluente nos ensaios 1, 2, 3 e 4. As concentrações de cálcio no efluente do reator R1 foram de 0,35; 0,27 e 0,05 mg L⁻¹ nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente. No efluente do reator R2 as concentrações de cálcio foram de 0,45; 0,2 e 0,05 mg L⁻¹, respectivamente. O cálcio encontrado nos efluentes dos reatores deve ser proveniente do lodo usado como inóculo no qual a concentração foi de 12,6 mg L⁻¹.

As concentrações médias de potássio observadas no afluente foram de 15,6; 15,5; 11,4 e 6,6 mg L⁻¹, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Nos efluentes dos reatores R1 e R2 foram observadas concentrações de potássio de 10,6; 12,3; 10,7 e 5,4 mg L⁻¹ e de 9,6; 11,7; 10,3 e 4,25 mg L⁻¹, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. As eficiências de remoção de potássio foram de 38,4; 24,5; 9,6 e 35,6 %, no sistema de tratamento UASB (R1+R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Os valores médios de magnésio no afluente foram de 0,30; 0,25; 0,20 e 0,15 mg L⁻¹ e nos efluentes dos reatores R1 e R2 foram 0,35; 0,27; 0,17 e 0,2 mg L⁻¹ e de 0,22; 0,30; 0,15 e 0,10 mg L⁻¹, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A maior eficiência de remoção de magnésio foi observada no ensaio 4, 33%, seguido pelos ensaios 1 e 3; 26 e 25%. No ensaio 2 não foi observada a remoção de magnésio no sistema de tratamento UASB (R1+R2) em dois estágios.

O sódio foi o macronutriente com a maior concentração observada. As concentrações médias de sódio no afluente foram de 1327,5; 1682,5; 1610,0 e 905,0 mg L⁻¹, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Nos efluentes dos reatores R1 e R2 foram observados valores médios de 1188,7; 1861,2; 1232,0 e 705 mg L⁻¹ e de 1335,7; 1482,5; 1297,0 e 855 mg L⁻¹, nos ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

As altas concentrações de sódio observadas, deveram-se a adição de NaOH ao afluente para a correção do pH para valores em torno de 7,0.

TABELA 22. Valores médios e coeficientes de variação das concentrações de cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na) e potássio (K) do afluente e efluentes obtidos durante a operação do sistema de tratamento com reatores UASB em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	Macronutriente	Afluente	R1	R2
		(mg L ⁻¹)		
1	Ca	nd	0,35	0,45
2		nd	0,27	0,20
3		nd	0,05	0,05
4		nd	nd	Nd
1	Mg	0,30	0,35	0,22
2		0,25	0,27	0,30
3		0,20	0,17	0,15
4		0,15	0,20	0,10
1	Na	1327,5	1188,7	1335,7
2		1682,5	1861,2	1482,5
3		1610,0	1232,0	1297,0
4		905,0	705,0	855,0
1	K	15,60	10,60	9,60
2		15,50	12,30	11,70
3		11,40	10,70	10,30
4		6,60	5,40	4,25
CV (%)				
1	Ca	-	0	78
2		-	64	35
3		-	0	0
4		-	0	0
1	Mg	0	0	78
2		28	14	0
3		0	20	47
4		47	35	0
1	Na	36	24	36
2		8	41	7
3		29	15	9
4		43	37	44
1	K	37	5	1
2		14	1	23
3		16	35	45
4		27	39	42

nd- não detectado

4.10 Teores de micronutrientes.

4.10.1 Ferro, níquel, cobalto, cobre, zinco e manganês.

Na Tabela 23 estão apresentados os valores médios das concentrações de Ferro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn) e os coeficientes de variação no afluente e efluentes dos reatores UASB (R1 e R2) em dois estágios, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

As concentrações médias de Fe, Zn, Ni, Cu, Co e Mn no afluente variaram respectivamente de 15,2 a 30,15 mg L⁻¹, 1,6 a 2,35 mg L⁻¹, 5,2 a 5,75 mg L⁻¹, 0,35 a 0,6 mg L⁻¹, 3,5 a 4,1 mg L⁻¹ e de 1,4 a 1,8 mg L⁻¹, nos ensaios 1, 2, 3 e 4.

As concentrações médias de Fe, Zn, Ni, Cu, Co e Mn no efluente do R1 durante os quatro ensaios variaram respectivamente de 2,5 a 7,05 mg L⁻¹, 1,0 a 2,35 mg L⁻¹, 2,9 a 3,05 mg L⁻¹, 0,15 a 1,17 mg L⁻¹, 1,95 a 2,05 mg L⁻¹, e de 0,9 a 1,7 mg L⁻¹.

Observaram-se eficiências médias de remoção de ferro no efluente do sistema de tratamento UASB (R1+R2) de 81 a 94%, de Zn de 53 a 56%, de Ni de 52 a 58%, de Cu de 66 a 80%, de Co de 48 a 56 e de Mn de 3 a 61%.

Os efluentes obtidos nos ensaios 1, 2, 3 e 4 de acordo com os padrões estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, Resolução 357 de 2005), de 5,0 mg L⁻¹ para o Fe dissolvido e zinco total, 5,0 mg L⁻¹, atendem aos requisitos de água doce classe 3, podendo ser utilizados na irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, e também não ultrapassaram o limite máximo para lançamento de efluentes de 1,0 mg L⁻¹ para o Cu dissolvido; 15,0 mg L⁻¹ para o Fe dissolvido e 5,0 mg L⁻¹ para o Zn total.

RAMIRES (2005), tratando águas residuárias de suinocultura em reatores UASB com COV de 5,5 kg DQO total (m³ d)⁻¹ obteve os maiores valores de remoção de metais para o Fe e Cu (80,4 a 93,7% e 81,2 a 88,6%) quando se aplicou o maior TDH (36 h). Neste trabalho a maior eficiência de remoção de ferro foi obtida operando-se os reatores UASB com o maior TDH (148 h), com 94% de eficiência de remoção. Como pode ser observado, os reatores UASB possuem alta capacidade de remoção de metais em águas residuárias de diversas procedências, sendo altamente eficazes para este fim.

TABELA 23. Valores médios e coeficientes de variação das concentrações de Ferro (Fe), Zinco (Zn), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Manganês (Mn) e Cobalto (Co) no afluente e efluentes dos reatores UASB e eficiências de remoção (E), obtidas durante a operação do sistema de tratamento UASB (R1 e R2) em dois estágios, durante os ensaios 1, 2, 3 e 4.

Ensaio		Reator 1		E (%)	Reator 2		(R1+R2)
		afluente	efluente		efluente	E (%)	E (%)
		mg L ⁻¹			mg L ⁻¹		E (%)
1	Fe	17,20	6,80	60	3,27	52	81
2		30,15	2,50	92	1,80	28	94
3		18,10	7,05	61	2,10	70	88
4		15,20	3,35	80	1,90	43	87
1	Zn	2,25	1,10	51	1,02	7	55
2		2,35	2,35	-	1,10	53	53
3		2,20	1,12	49	0,97	13	56
4		1,60	1,00	37	0,75	25	53
1	Ni	5,75	2,97	48	2,60	12	55
2		5,80	2,90	50	2,80	3	52
3		5,60	3,05	45	2,65	13	53
4		5,20	2,95	43	2,15	27	58
1	Cu	0,60	0,2	67	0,12	40	80
2		0,50	1,17	-	0,12	89	76
3		0,55	0,12	77	0,15	-	73
4		0,35	0,15	57	0,12	20	66
1	Co	3,95	2,02	49	1,72	15	56
2		4,05	2,05	49	2,05	-	49
3		4,10	2,10	50	2,07	1	49
4		3,50	1,95	44	1,80	7	48
1	Mn	1,60	1,70	-	1,55	9	3
2		1,60	1,35	16	0,67	50	58
3		1,80	1,10	39	0,75	32	58
4		1,40	0,90	36	0,55	39	61
CV (%)							
1	Fe	65	44	11	10	19	12
2		13	17	32	4	27	17
3		28	66	36	20	55	23
4		67	6	12	11	43	22
1	Zn	9	19	67	17	32	10
2		3	36	42	6	37	9
3		6	9	32	11	45	8
4		53	14	35	9	41	17
1	Ni	1	1	10	11	22	14
2		2	10	23	6	12	24
3		-	7	7	13	43	34
4		5	2	13	10	18	12
1	Cu	-	-	-	28	10	27
2		-	75	12	28	27	33
3		38	28	36	47	45	23
4		101	47	44	28	34	12
1	Co	2	2	16	18	26	10
2		2	3	5	3	45	9
3		3	-	2	5	34	7
4		24	9	35	8	64	4
1	Mn	-	42	21	68	44	23
2		9	10	12	16	23	12
3		8	6	34	-	12	9
4		40	47	43	38	12	6

5. CONCLUSÕES

Com o sistema de tratamento de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios, foi possível obter eficiências de remoção satisfatórias para DQO total e SST de 66 a 98% e 93 a 98%, respectivamente. O sistema também apresentou eficiências de remoção de NTK acima de 50% e de N-org de 74 a 96%.

As eficiências de remoção de fósforo total variaram de 28 a 47% para as cargas orgânicas volumétricas aplicadas (COV), valores estes superiores aos obtidos com reatores UASB em um só estágio.

Os reatores UASB em dois estágios demonstraram ser altamente eficazes na remoção de metais das águas residuárias geradas no beneficiamento de café por via úmida.

Os valores de pH nos efluentes dos reatores estiveram dentro da faixa ótima apropriada para o processo de digestão anaeróbia.

A utilização do segundo reator, instalado em série, foi importante para manter as altas eficiências de remoção estáveis, principalmente quando ocorreram distúrbios no primeiro reator.

O fenol, um composto orgânico altamente tóxico foi removido do reator com eficiências de 72 a 90%, indicando que o sistema pode ser viável no tratamento de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL NOUR, E. A. **Tratamento de esgoto sanitário empregando-se reator anaeróbio compartimentado**. 1996. 147f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

ALONSO, V., MARTÍN, A., BORJA, R. Anaerobic digestion of wastewater produced in manufacture of cellulosic pulp from wheat straw in immobilized cell bioreactors. **Resource, Conservation and Recycling**. v.13, p 129-138, 1995.

ANDERSON, G. K. e YANG, G. Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. **Water Environment Research**. Alexandria, v.164. p. 53, 1992.

APHA, AWWA, WPCF. **Standart methods for the examination of water and wastewater**. 18 th. Washington, 1992.

ARCILA, O.F. Produccion de biogás a base de pulpa de café. IN: REUNION INTERNACIONAL SOBRE LA UTILIZACION INTEGRAL DE LOS SUBPRODUCTOS DE CAFÉ, 2. Guatemala, diciembre 3-5, 1979. Chinchiná, Colômbia, CENICAFÉ, 1979. 17p.

AZABAR, N., URSILLO, P, SPEECE, R. E. Effect of process configuration and substrate complexity on the performance of anaerobic processes. **Water Research**. Oxford. v.35 n.3, p 817-829, 2001.

BATAGLIA, O. G. et al. **Métodos de análises químicas de plantas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1983. 48 p. (Boletim Técnico).

BHATTACHARYA, S. K., UBEROI, V. e DRONAMRAJU, M. M. Interaction between acetate fed sulfate reducers and methanogens. **Water Research**. Oxford v.30 n.10, p 2239-2246, 1996.

BOUALLAGUI, H.; TORRIJOS. M.; GODON, J. J.; MOLETTA, R. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance. **Biochemical Engineering Journal**. Rickmanswort, v. 39, n. 21, p. 193 – 197, 2004.

BRASIL, M. S.; MATOS, A. T.; FIA, R. Eficiência e impactos ambientais do tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro em áreas alagadas naturais. **Revista Engenharia na Agricultura**, v.11, n.1 p.4. Viçosa, 2003.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**, Resolução nº 357, 17/03/05. Dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providencias. 23p., 2005.

BREURE, A. E VAN ANDEL, J. G. Hydrolysis and acidogenic fermentation of a protein gelatin in anaerobic conditions culture. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 20, p. 40-45, 1984.

CARMO JR., G.N.R. **Aplicabilidade do reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) para o tratameto de resíduos de líquidos da suinocultura**. 1998, 69 f. Tese (Mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis/SC, 1998.

CHERNICARO, C. A. L. de. **Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Politécnica Ltda., 1997. 246p.

CHERNICARO, C. A. L.; VAN HAANDEL, A. C.; CYBIS L. F.; CYBIS, E.F. Introdução. IN: PROSAB-PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO, Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios, 2001. p. 19-34.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v.33, n.4, p. 356 – 365, 1961.

DINSDALE, R. M.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L. The mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of coffee waste containing coffee grounds. **Water Research**. Oxford v.30 n.2, p.371-377, 1996.

DUDA, R. **Desempenho de reatores seqüenciais em batelada anaeróbios em dois estágios seguidos de lagoas de polimento em série para o tratamento de águas residuárias de suinocultura**. 2005. 141f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2006

FANG, H. H. P., CHUI, H., LI, Y. e CHEN, T. Degradation of Fenol in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Water Research**. Oxford. v.30 n.6, p 1356-1360, 1996.

FANG, H. H. P.; LIU, Y.; KE, S. Z.; ZHANG, T. Anaerobic degradation of phenol in wastewater at ambient temperature. **Water Science Technology**. Kiddlington, v.49, p. 95-102, 2004.

FERNANDES, G.F.R. **Desempenho de processo anaeróbio em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator UASB) para tratamento de águas residuárias de suinocultura**. 2004. 135f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2004.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. IN: Taller y SEMINÁRIO LATINOAMERICANO, 3, Montevideo: ICA, p.96-109, 1994.

FORESTI, E. Anaerobic treatment of domestic sewage: established Technologies and perspectives. IN: WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION / ANAEROBIC CONVERSION FOR SUSTENTABILITY. Antwerpen, Belgium, **Proceeding**... p. 37-42, 2001.

GENSCHOW, E., HEGEMANN, W. e MACHKE, C. Biological sulfate removal from wastewater on a two-stage anaerobic treatment. **Water Research**. Oxford, v.30 n.9, p 2072-2078, 1996.

GERARDI, M. H. **The microbiology of anaerobic digesters**. Jon Wiley & Sons, Inc, 2003. 130 p.

GHALY, A. A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two-stage reactor. **Bioresource Technology**. Lausanne, v.58, p. 61 – 72, 1996.

GONÇALVES, R. A. B.; MATOS, A.T.; FIA, R.; FUKUNAGA, D.C. Eficiência de remoção de poluentes em diversas etapas do tratamento das águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro. IN: I SIMPÓSIO DE PESQUISAS DO CAFÉ DO BRASIL, 2000, Poços de Caldas – MG, **Anais**... Brasília: Embrapa Café, 2000. p. 1020-1023.

GONZÁLEZ, J. S., RIVERA, A., BORJA, R. e SÁNCHEZ, E. Influence of organic volumetric load rate, nutrient balance and alkalinity: COD rate on the anaerobic sludge granulation an UASB reactor treating sugar cane molasses. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v.41, p. 127-131, 1998.

HEERTJES, P. M.; VAN der MEER, R. R. Dynamics of liquid flow in a upflow reactor used for anaerobic treatment of wastewater. **Biotechnology and Bioengineering**. v.20, p.1577-1594, 1978.

HOUBRON, E.; LARRINAGA, A.; RUSTRIAN, E. Liquefaction and methanization of solid and liquid coffee wastes by two phase anaerobic digestion process. **Water science and thecnology**.Kiddlington, v. 48, n. 6, p. 255-262, 2003.

HOUBRON, E.; DUMORTIER, R.; DELGENES, J.P. Food solid waste solubilisation using methanogenic sludge as inoculun. IN: Proc. II INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION OF SOLID WASTE. June 15-18, Barcelona, Spain, 2, p.117-120, 1999.

HULSHOFF POL, L. W. **The phenomenon of granulation of anaerobic sludge**. 1989.PhD thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, 1989.

IAMAMOTO, C. Y. **Efeito da taxa de carregamento orgânico no desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura**. 1999. 104f. Dissertação (Mestrado em Conservação e Manejo de recursos – área de concentração Gestão Integrada de Recursos) – Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.

IBGE- **FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA**. Disponível: <http://sidra.ibge.gov.br> Acesso em janeiro 2006.

INCE, O. Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. **Water Research**. Oxford, v.32 n.9, p 2707-2713, 1998.

JENKINS, S.R.; MORGAN, J.M.; SAWER, C.L. Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. **Journal of Water Pollution Control Federation.**, Alexandria, v. 55, n. 5, p. 448-453, 1983.

JEYASSELAN, S.; MATSUO, T. Effects of phase separation in anaerobic digestion on different substrates: **Water Science and Technology**. Oxford, v.41, n. 12, p. 175-182, 2000.

KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of chemical technology**. 3rd. Edition. Wiley Interscience, New York, 1978.

KOBAYASHI, T.; HASHINAGA, T.; MIKAMI, E.; SUZUKI, T. Methanogenic degradation of phenol and bezoate in acclimated sludges. **Water Science and Technology**. Kiddlington v. 21, p. 173-176, 1989.

LA IGLESIA, M. R. **Avaliação de um sistema piloto composto de reator UASB seguido de uma lagoa aerada de decantação no tratamento de esgoto sanitário com elevada contribuição de despejos industriais**. 2004. 396 f. Tese (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. USP -São Paulo.

LANE, A. G. Anaerobic digestion of spent coffee grounds. **Biomass**. v.3, p.247-268, 1983.

LETTINGA, G. & RINZEMA, A. Anaerobic treatment of sulfate containing wastewater. **Bioenvironmental System**, 1985.

LOPEZ, I.; GAZZOLA, A.; BORZACCONI, L. Degradación de residuos sólidos urbanos: etapa de hidrólisis y producción de biogas. IN: Proc. V TALLER y SEMINÁRIO LATINOAMERICANO DE TRATAMIENTO ANAERÓBIO DE ÁGUAS RESIDUALES. October 27-30, Vina del Mar. Chile, 2, 27-30, 1998.

LO MÔNACO, P. A.; MATOS , A. T.; MARTINEZ, M. A.; JORDÃO, C. P. Eficiência de materiais orgânicos filtrantes no tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**. v.10, n. 1-4, p. 40-7, Viçosa-MG,2002.

LO MÔNACO, P. A. **Influência da granulometria do material orgânico filtrante na eficiência de tratamento de águas residuárias**. Viçosa – MG: UFV, 2001. 115f. Dissertação (mestrado em engenharia agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

LUCAS JUNIOR, J.de. **Algumas considerações sobre o uso do estrume de suínos como substrato para três sistemas de biodigestores anaeróbios**. 1994. 137 f. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1994.

LUIZ, F. A. R.; CAMPOS, C. M. M.; CARMO, A. C. Partida de um reator UASB em escala laboratorial tratando efluente líquido proveniente do despolpamento do café. In: XXX III CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, CONBEA. São Pedro – SP, 2004. **Anais...** Pp (CD-Room).

MATOS, A.T.; MAGALHÃES, M.A.; FUKUNAGA, D. C. Remoção de sólidos em suspensão na água residuária da despolpa de frutos do cafeeiro em filtros constituídos por pergaminhos de grãos de café submetido a compressões. **Revista Engenharia Agrícola**, v. 26 n. 2, p. 610-616, Jaboticabal, 2006.

MATOS, A.T.; FUKUNAGA, D. C.; PINTO, A. B.; RUSSO, J. R. Remoção de DBO e DQO em sistemas de tratamento de águas residuárias da lavagem e despolpa do fruto do cafeeiro com rampas cultivadas com aveia preta. IN: II SIMPÓSIO DE PESQUISAS DOS CAFÉS DO BRASIL, 2001, Vitória – ES. Embrapa Café, 2001. p. 991 – 996.

MATOS, A. T.; LO MONACO, P. A. Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos e líquidos da lavagem e despulpa dos frutos do cafeeiro. Viçosa-MG: UFV, 2003. Boletim técnico n.7 – Universidade Federal de Viçosa, 2003. 68p.

MATOS, A. T.; PINTO, A. B.; BORGES, J. D. Caracterização de águas residuárias da lavagem e despulpa de frutos do cafeeiro e possibilidade de seu uso na fertirrigação. IN: III SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE BIOTECNOLOGIA NA AGROINDUSTRIA CAFEEIRA, 1999, Londrina – PR. **Anais...**, Londrina: UFPR, IAPAR, IRD, 1999.p. 395-396.

McCARTY, P. L., e SMITH, D. P. Anaerobic Wastewater treatment. **Environmental science and Technology**. v.20. p. 1200-1206, 1986.

MENDOZA, B., RIVERA, C. M. F. Start up of an anaerobic hybrid (UASB/FILTER) Reactor treating wastewater from a coffee processing plant. **Anaerobe**, v.4, n.5 October, 1998. p. 219 – 225.

MITTMANN. **Tratamento Anaeróbio-Aeróbio para efluentes de curtume de acabamento**. 1999. Dissertação.(Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Junho, 1999. Porto Alegre.

MOODY, L. B.; RAMAN, D. R. A dual-reactor anaerobic system for complete treatment of a food processing waste. **Journal of agricultural Engineering Research**, London, v.80, n.3, p.293 – 299, 2001.

NASCIMENTO, R. A. **Desempenho de reator anaeróbio de manta de lodo utilizando efluentes líquidos de indústria alimentícia**. 1996. 117 f. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

OLIVEIRA, R. A. de. **Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura.** 1997. 359f. (vol. I e II). Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

OLIVEIRA, R. A. de. Tratamento anaeróbio em reatores UASB do resíduo bruto de suinocultura com uso intensivo de água de higienização. (Jaboticabal, FCAV – UNESP), Câmpus de Jaboticabal, 240p. (Relatório final de Pesquisa CPRT/UNESP), 2000.

OLIVEIRA, R. A. de & FORESTI, E. Balanço de massa de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) tratando águas residuárias de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola.** Jaboticabal, v. 24, n.3, p.807-820, 2004.

PARAWIRA, W.; KUDITA, I.; NYANDOROH, M. G.;ZVAUYA, R. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge. **Process Biochemistry,** Rickmansworth, 2004.

PATEL, G. B.; AGNEW, B. J.; DICAIRE, C. J. Inhibition of pure cultures of methanogens by benzene ring compounds. **Applied Environmental Microbiology.** v.57, p. 2969-2974, 1991.

PEREIRA, E. R. **Desempenho e caracterização microbiana do processo de dois estágios com reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) tratando águas residuárias de suinocultura.** 2003. 103 f. Dissertação (Mestrado em hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

PINTO, A. B. **Avaliação de gramíneas forrageiras com uso de águas residuárias da lavagem de frutos do cafeeiro em rampas de tratamento.** 2001. 108 f. Dissertação (Mestrado em engenharia agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

POLANCO, F. F. New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions. **Water Research.** Oxford, v.35 n.4, p. 1111- 1114, 2001.

POVINELLI, S. C. S. **Estudo da hidrodinâmica e partida de reator anaeróbio com chicanas tratando esgoto sanitário.** 1994. 181f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

PULGARIN, C.; SCHWITZGUEBEL, J.P.; TABACCHI, R. Utilization of wastes from coffee production. Lausanne, **Biofuture**, n.102, p. 43 – 50, 1991.

RAMIRES, R. D. **Produção de metano e remoção de matéria orgânica, nutrientes e microrganismos patogênicos em reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios tratando águas residuárias de suinocultura.** 2005. 136 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2005.

RINCÓN, N. et. al. Optimum time of hydraulic retention for the anaerobic treatment of light oil production wastewater. **Revista técnica de la ingeniería**, v.25. n.2 Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela, 2002.

RINZEMA, A., ALPHENUAR, A. e LETTINGA, G. Anaerobic digestion of long-chain fatty acids in UASB and expanded granular sludge bed reactors. **Process Biochemistry** Rickmansworth, v.28, p. 527-537, 1993.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high – strength wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 58, p. 406-411, 1986.

SÁNCHEZ, E., BORJA, R., WEILAND, P., TRAVIESO, L., MARTÍN, A. Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. **Process Biochemistry** v. 37, p 483–489, 2001.

SANTANA, A. M. **Atividade da microbiota e desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios tratando águas residuárias de suinocultura**. 2004. 113 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2004.

SANTANA, F. B. **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria de couro**. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food Phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. Basel Switzerland. Technomic Publishing, 1995.

SEGHEZZO et. al. A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. **Bioresource Technology**. v.65, p 175-190, 1998.

SIERRA-ALVAREZ, R.; LETTINGA, G. The effect of aromatic structure on the inhibition of acetoclastic methanogenesis in granular sludge. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v.34, p. 544-550, 1991.

SILVA, J. S.; BERBET, P. A. **Colheita, secagem e armazenamento do café**. Viçosa – MG: Aprenda fácil, 1999. 146p.

SILVA, B. A.; CAMPOS, C.M.M. Tratamento anaeróbio de efluentes líquidos gerados no beneficiamento úmido do café. IN. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, XXXIV, Canoas – RS, Anais, Jaboticabal, SBEA 2005. 4p. (CD-Room)

SOUZA, J. T.; VAZZOLLER, R. F.; FORESTI, E. Phosphate removal in a UASB reactor treating syntetic substrate simulating domestic sewage. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. São Carlos. December, 1997. v. 14, n. 04. p.309-314.

SOUZA, J. T. **Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente em reator aeróbio seqüencial em batelada e coluna de lodo anaeróbio para desnitrificação**. 1996. 258 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Vanderbilt : Archae Press. , 1995.

STERLING, M. C., LACEY, R. E., ENGLER, C.R., RICKE, S.C. Effects of ammonia nitrogen on H₂ and CH₄ production during anaerobic digestion of dairy cattle manure. **Bioresource Technology**. v.77, p 9-18, 2001.

URBINATI, E. **Efeito das cargas hidráulica e orgânica volumétrica no desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios no tratamento de águas residuárias de suinocultura**. 2006. 114 f. Trabalho de Graduação (Agronomia)- Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2006.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate**. Chic Hester: John Wiley and Sons, 1994.

VAZOLLER, R. F. **Microbiologia de processos biológicos de tratamento**. IV Curso de Tratamento Biológico de Resíduos. Florianópolis, 1999.

VEGRO, C. L.R., CARVALHO, F. C. Resíduos e subprodutos do processamento agroindustrial do café. **Revista Meio Ambiente**, v.24, n.1, p.91-16, 1994.

VINAS , M.; ESPINOSA, M.C.; COHEN, M.E.; LOPEZ, C.; ALVAREZ, J.; GUERRA, R.M. Anaerobic treatment of coffee wastewater using UASB reactor. IN: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 5th, 22-26 may, 1988, Bologna, Italy. **Proceedings...** p. 607-611, 1988.

VON SPERLING, M. Alternativas tecnológicas para o tratamento de águas residuárias. **Revista Ação Ambiental**, v.2, n.6. p.11 – 14, 1999.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. – Belo Horizonte: Departamento de engenharia sanitária e ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 1996, 243p.

WIEGANT, W. M., KALKER, T. J. J., SONTAKKE V. N. e ZWAAG, R. R. Full scale experience with tannery water management: an integrate approach. **Water Science and Technology**. Oxford.v.39 n.5, p. 169-176, 1999.

YAMAGUCHI, T., HARADA, H., HISANO, T., YAMAZAKI, S. e TSENG, I. Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulphate. **Water Research**, Oxford v.33, n.14, p. 3192- 3190, 1999.

YOUNG, L. Y.; RIVERA, M.D. Methanogenic degradation of four phenolic compounds. **Water Research**, Oxford v. 19, p. 1325-1332, 1985.

YSSPERT, P. **Anaerobic treatment of coffee wastewater: a treatability study with the UASB Process**. Project Report, Universidad del Valle, Colombia, 1984.

ZAMBRANO, F.D.A.; ISAZA, H.J.D. Demanda química de oxígeno e nitrógeno total de los subproductos del proceso tradicional de beneficio húmedo del café. **Revista del centro nacional de investigaciones de café-CENICAFÉ**, Colombia, v.49 n.4: p. 279-289, 1998.

ZEEMAN, G., SANDERS, W. T. M., WANG, K. Y., LETTINGA, G. Anaerobic treatment of complex wastewater and waste activated sludge application of an upflow anaerobic solid removal (UASR) reactor for the removal and pre – hidrolisis of suspended COD. **Water Science and Tecnology**, v.35, n.10, p.121 – 128, 1997.

ZULUAGA, V. J. Procesamiento de frutos de café por via humeda y generacion de sub – productos. IN: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE BIOTECNOLOGIA NA AGROINDUSTRIA CAFEIRA, III, Londrina – PR. **Anais...**, p. 56, 1999.